

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **85810409.4**

⑱ Anmeldetag: **09.09.85**

⑤① Int. Cl.⁴: **D 21 D 3/00**
D 21 H 3/02, C 07 C 103/58
C 07 C 69/593

③① Priorität: **13.09.84 CH 4391/84**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.04.86 Patentblatt 86/14

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑦① Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel(CH)

⑦② Erfinder: **Bernheim, Michael, Dr.**
Sonnenweg 3
D-8901 Aystetten(DE)

⑦② Erfinder: **Meindl, Hubert, Dr.**
Kornfeldstrasse 77
CH-4125 Riehen(CH)

⑦② Erfinder: **Rohringer, Peter**
Sechsjuchartenstrasse 1
CH-4124 Schönenbuch(CH)

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von alkalisch- oder neutralgeleimtem Papier oder Karton mit anionischen, hydrophoben Leimungsmitteln und kationischen Retentionsmitteln.**

⑤⑦ Anhydridgruppenfreie, aliphatische, ungesättigte Leimungsmittel, welche zum Teil bekannte und zum Teil neue Verbindungen darstellen, die eine einzige N-C₆-C₂₂-Alk(en)ylamidgruppe oder C₆-C₂₂-Alk(en)yl-estergruppe als hydrophoben Substituenten und mindestens eine anionische Gruppe aufweisen, insbesondere N-C₆-C₂₂-Alk(en)ylhalbamide oder C₆-C₂₂-Alk(en)ylhalbester einer aliphatischen, ungesättigten C₂-C₆-Dicarbonsäure, oder deren Salze eignen sich besonders gut dazu, zusammen mit handelsüblichen Retentionsmitteln in einem Verfahren zur Massenleimung von Papier oder Karton bei einem pH-Wert von mindestens 6,5 der Faserstoffsuspension in Abwesenheit von z.B. Aluminiumsulfat oder in einem Verfahren zur Oberflächenleimung von Papier eingesetzt zu werden.

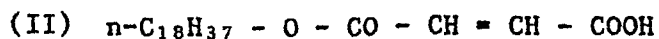
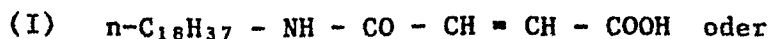
CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

1-15069/+

Verfahren zur Herstellung von alkalisch- oder neutralgeleimtem Papier oder Karton mit anionischen, hydrophoben Leimungsmitteln und kationischen Retentionsmitteln

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von in der Masse alkalisch- oder neutralgeleimtem Papier oder Karton, das darin besteht, dass man der einen pH-Wert von mindestens 6,5 aufweisenden Faserstoffsuspension ein anionisches, hydrophobes Leimungsmittel und ein kationisches Retentionsmittel hinzugibt, wobei das Leimungsmittel u.a. aus einer ungesättigten, aliphatischen Verbindung besteht, die z.B. eine N-Alkylamidgruppe oder Alkylestergruppe mit vorzugsweise 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und mindestens eine acide Gruppe, z.B. eine Carboxylgruppe, enthält.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift 2 459 165 ist ein Verfahren zur Herstellung von sauer geleimtem Papier oder Karton bekannt, das darin besteht, dass man der einen pH-Wert von 3,5 bis 6,5 aufweisenden, Aluminiumsulfat enthaltenden Faserstoffsuspension ein anionisches, hydrophobes Leimungsmittel und ein kationisches Retentionsmittel hinzugibt, wobei das Leimungsmittel u.a. aus einer ungesättigten, aliphatischen Verbindung besteht, die z.B. eine N-Alkylamidgruppe oder Alkylestergruppe mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und eine acide Carboxylgruppe enthält, und insbesondere der Formel



entspricht.

Bekanntlich müssen beim Herstellen von sauer geleimtem Papier wesentliche Nachteile in Kauf genommen werden, wie z.B. die ungenügende Lagerfähigkeit und mechanische Festigkeit des sauer geleimten Papiers, die während des Herstellungsverfahrens anfallenden, sauren Abwässer und der allfällige Aufwand an relativ kostspieligen Füllmitteln wie z.B. Kaolin oder Montmorillonit, die wegen des sauren pH-Wertes der Faserstoffsuspensionen gegebenenfalls eingesetzt werden müssen. Der saure pH-Wert der Faserstoffsuspension kann auch Korrosionsschäden an empfindlichen Papiermaschinen verursachen und schliesst zudem den Einsatz von preisgünstigen Füllmitteln, wie z.B. Calciumcarbonat, insbesondere Kreide, aus. Da Kreide einen hohen Weissgrad des geleimten Papiers bewirkt, muss im Verfahren zur Herstellung von sauer geleimtem Papier nötigenfalls unverhältnismässig viel optischer Aufheller eingesetzt werden, um einen genügend hohen Weissgrad zu erreichen. Schliesslich sei erwähnt, dass gemäss deutscher Offenlegungsschrift 2 459 165 relativ hohe Einsatzmengen des Leimungsmittels, z.B. solcher der Formel (I) oder (II) benötigt werden, um saure Faserstoffsuspensionen zu Papier zu verarbeiten.

Diese Nachteile werden umgangen, sofern im erfindungsgemässen Verfahren zur Herstellung von alkalisch- oder neutralgeleimtem Papier der pH-Wert der Faserstoffsuspension auf mindestens 6,5 in Abwesenheit von Säuren, z.B. Schwefel- oder Ameisensäure, oder vor allem latent sauren Sulfaten wie z.B. Aluminiumsulfat (Alaun) eingestellt wird. Insbesondere werden mit verhältnismässig wenig Leimungsmittel geleimtes Papier erhalten, das eine erhöhte Lagerfähigkeit aufweist.

Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft somit ein Verfahren zum Alkalisch- oder Neutralleimen von Papier oder Karton, d.h. ein Verfahren zur Herstellung von alkalisch- oder neutralgeleimtem Papier oder Karton, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man zu wässrigen, cellulosehaltigen, gegebenenfalls füllmittelhaltigen Faserstoffsuspensionen, die in Abwesenheit von Säuren oder latent sauren Sulfaten wie z.B. Aluminiumsulfat einen pH-Wert von mindestens 6,5, vorzugsweise mindestens 7,0 aufweisen, mindestens (A) ein anhydridgruppenfreies, aliphatisches, ungesättigtes Leimungsmittel, welches eine einzige N-Alkyl- oder N-Alkenylamidgruppe oder Alkyl- oder Alkenylestergruppe mit jeweils mindestens 6 Kohlenstoffatomen im Alkyl- oder Alkenylrest als hydrophoben Substituenten und mindestens eine anionische, in Salzform vorliegende oder acide (saure), d.h. freie Gruppe aufweist und (B) ein polymeres, kationisches Retentionsmittel in beliebiger Reihenfolge oder gleichzeitig hinzugibt.

Weitere Erfindungsgegenstände bilden

- die wässrigen Zusammensetzungen zur Durchführung des Papierleimungsverfahrens, die, sofern das Leimungsmittel (A) und das Retentionsmittel (B) in beliebiger Reihenfolge zur Faserstoffsuspension separat gegeben werden, neben fakultativen üblichen Zusätzen das Leimungsmittel (A) allein, das mindestens teilweise in Form von Salzen vorliegt, oder, sofern das Leimungsmittel (A) und das Retentionsmittel (B) zur Faserstoffsuspension gleichzeitig gegeben werden, sowohl das gegebenenfalls mindestens teilweise in Salzform vorliegende Leimungsmittel (A) als auch das Retentionsmittel (B) neben fakultativen, üblichen Zusätzen enthalten.
- nach dem erfindungsgemässen Verfahren geleimtes Papier oder geleimter Karton und
- die Verwendung des Leimungsmittels (A) der angegebenen Art zum Leimen von Papier oder Karton.

Teilweise stellen die angegebenen Leimungsmittel (A) neue Verbindungen dar, welche zusammen mit dem Verfahren zu deren Herstellung ebenfalls weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung bilden.

Als wesentliches Merkmal weisen die erfindungsgemäss verwendeten Leimungsmittel (A) im allgemeinen eine anionische Gruppe auf, die in der Regel als acide Carboxylgruppen vorliegt. Solche Gruppen liegen vorzugsweise als Salze, z.B. als Amin-, Ammonium- oder Natriumsalze in wässrigem Medium bei den pH-Werten von mindestens 6,5, vorzugsweise mindestens 7,0 der Faserstoffsuspensionen vor und können während der Papierherstellung gegebenenfalls Anionen bilden. Unter den genannten Bedingungen können andererseits auch die kationischen Retentionsmittel (B) Kationen bilden. Die Fähigkeit der Leimungsmittel und der Retentionsmittel, bei den Bedingungen der Papierherstellung Anionen bzw. Kationen zu bilden, kann auch als anionaktiv bzw. kationaktiv bezeichnet werden. Somit können die anionischen Leimungsmittel und die kationischen Retentionsmittel auch anion-aktive Leimungsmittel bzw. kationaktive Retentionsmittel genannt werden.

Als weiteres kennzeichnendes Merkmal weisen die Leimungsmittel (A) als hydrophoben Substituenten eine einzige N-Alkyl- oder N-Alkenylamidgruppe oder Alkyl- oder Alkenylestergruppe auf. Die Alkyl- oder Alkenylreste in diesen N-Alkyl- oder N-Alkenylgruppen oder Alkyl- oder Alkenylestergruppen weisen unabhängig voneinander jeweils mindestens 6, vor allem 6 bis 22, vorzugsweise 11 bis 22, insbesondere 16 bis 20 Kohlenstoffatome auf. Alkylreste sind gegenüber Alkenylresten bevorzugt. Die hydrophoben Substituenten leiten sich im allgemeinen von ungesättigten oder vor allem gesättigten, primären Fettaminen oder Fettalkoholen ab. Die Fettamine und Fettalkohole leiten sich ihrerseits wiederum von ungesättigten oder vor allem gesättigten C₆-C₂₂-, vorzugsweise C₁₁-C₂₂-, insbesondere C₁₆-C₂₀-Fettsäuren ab. Bei diesen handelt es sich z.B. um Capron-, vorzugsweise Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin- oder Myristolein-, Palmitolein-, Elaeostearin-, Clupanodonsäure, insbesondere Oel-, Elaidin-, Eruka-, Linol- und Linolensäure. Hierbei kommt der Palmitin-, Stearin-, Oel- und Behensäure eine besondere Bedeutung zu, wobei Palmitin- und vor allem Stearinsäure im Vordergrund des Interesses stehen. Auch gut zugängliche, technische Gemische dieser

Fettsäuren kommen in Betracht. Synthetische Fettsäuren und Fettalkohole, die z.B. durch Oxosynthese herstellbar sind, werden von der angegebenen Definition auch umfasst.

Als bevorzugte, primäre Fettamine, aus welchen sich die N-Alkyl- oder N-Alkenylamidgruppen der erfindungsgemäss verwendeten Leimungsmittel ableiten, seien z.B. Hexylamin, Octylamin (auch Caprylamin genannt), vor allem Dodecyl-, Hexadecyl- und Octadecenylamin (auch Lauryl-, Palmityl- und Oleylamin genannt) und seiner guten Zugänglichkeit wegen insbesondere Octadecylamin (auch Stearylamin genannt) erwähnt.

Als bevorzugte Fettalkohole, von denen sich die Alkyl- oder Alkenylestergruppen der erfindungsgemäss verwendeten Leimungsmittel ableiten, seien z.B. Hexanol, n- und i-Octanol, vor allem Dodecanol, Hexadecanol und Octadecenol (auch Lauryl-, Palmityl- und Oleylalkohol genannt) und seiner guten Zugänglichkeit wegen insbesondere Octadecanol (auch Stearylalkohol genannt) erwähnt.

Auch vor allem technische Gemische der Fettamine oder Fettalkohole der angegebenen Art kommen insbesondere in Betracht.

Die als Komponente (A) erfindungsgemäss verwendeten Leimungsmittel, welche eine einzige anionische Carboxylatgruppe oder acide Carboxylgruppe und eine einzige N-Alkyl- oder N-Alkylenamidgruppe oder Alkyl- oder Alkenylestergruppe der angegebenen Art aufweisen, stellen im allgemeinen N-C₆-C₂₂-Alkyl- oder N-C₆-C₂₂-Alkenylhalbamide oder C₆-C₂₂-Alkyl- oder C₆-C₂₂-Alkenylhalbester einer aliphatischen, ungesättigten Dicarbonsäure mit vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. der Malein-, Fumar-, Itacon-, Citracon-, Mesacon-, Muconsäure oder Acetylendicarbonsäure, wobei Malein-, Itacon- und Citraconsäure im Vordergrund des Interesses stehen. Solche gegebenenfalls in Salzform vorliegende Halbesther oder Halbamide der angegebenen Dicarbonsäuren entsprechen vorzugsweise der Formel

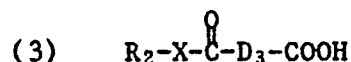


worin D_1 geradkettiges oder verzweigtes Alkenylen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 oder 2 Doppelbindungen oder Ethinylen, R_1 Alkyl oder Alkenyl mit 6 bis 22, vorzugsweise 11 bis 22, insbesondere 16 bis 20 Kohlenstoffatomen und X -NH- oder -O-bedeutet, und insbesondere der Formel

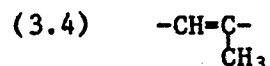
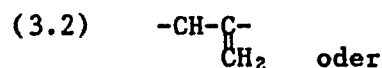


worin D_2 geradkettiges oder verzweigtes Alkenylen mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, R_2 Alkyl oder Alkenyl mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeuten und X die angegebenen Bedeutungen hat.

In Formel (2) sind Alkenylreste mit 3 Kohlenstoffatomen vorzugsweise verzweigt. Demgemäss stehen im Vordergrund des Interesses Leimungsmittel, die gegebenenfalls in Salzform vorliegende Verbindungen der Formel

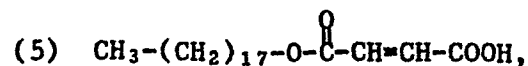
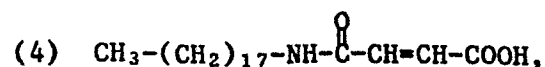


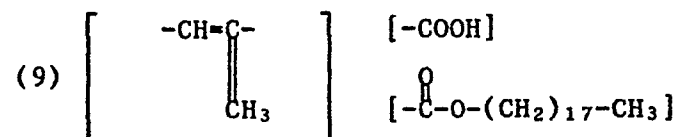
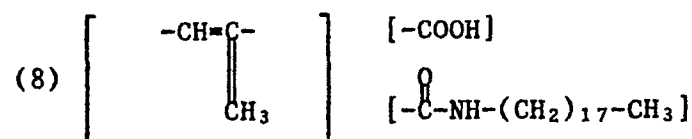
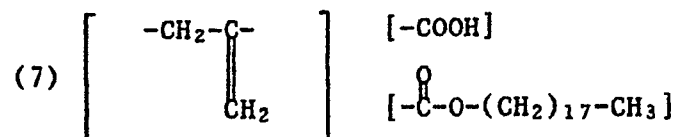
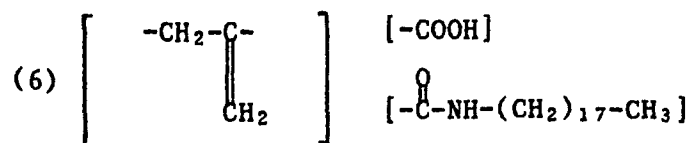
darstellen, worin D_3 einen Alkenylenrest der Formel



bedeutet und R_2 und X die angegebenen Bedeutungen haben.

Als spezifische Vertreter der Leimungsmittel der Formel (3) seien z.B. gegebenenfalls in Salzform vorliegende Verbindungen der Formeln





genannt.

Bei den Verbindungen der Formeln (6), (7), (8) und (9) handelt es sich um Isomerengemische.

Vor ihrem Einsatz als Komponente (A) im erfindungsgemässen Papierleimungsverfahren brauchen die Leimungsmittel nach erfolgter Herstellung im allgemeinen nicht durch z.B. Umkristallisieren gereinigt zu werden, sondern können in der Regel als solche, wie sie bei ihrer Herstellung anfallen, d.h. ohne weitere Aufarbeitung, verwendet werden.

Vor allem bei separater Zugabe (in beliebiger Reihenfolge) des Leimungsmittels (A) und des Retentionsmittels (B) zur Faserstoffsuspension beim erfindungsgemässen Verfahren zum Leimen von Papier oder Karton ist es zweckmässig, das Leimungsmittel mindestens teilweise in Salzform einzusetzen. Solche Salze können bei Bedarf dadurch erhalten werden, dass man die Leimungsmittel (A) nach

erfolgter Herstellung durch Zugabe u.a. eines Alkylamins oder Alkanolamins mit insgesamt höchstens 6 Kohlenstoffatomen, z.B. Trimethylamin, Triethylamin, Monoethanolamin, Diethanolamin, vor allem durch Zugabe von Ammoniak oder eines Alkalimetallhydroxides, beispielsweise Kalium- oder vor allem Natriumhydroxid, in der Regel in wässrigem Medium bei Raumtemperatur (etwa 15 bis etwa 25°C) ganz oder teilweise in die entsprechenden Salze überführt. Zweckmässigerweise wird ein Alkalimetallhydroxid, z.B. Kalium- oder vor allem Natriumhydroxid oder insbesondere Ammoniak in der Regel in Form ihrer verdünnten, etwa 1 bis 10 gewichtsprozentigen, wässrigen Lösungen verwendet. Zweckmässig wird in der Regel höchstens 3 Mol, vor allem 0,1 bis 1,5, insbesondere 0,9 bis 1,1 Mol Ammoniak oder Alkalimetallhydroxid pro vorhandene acide Gruppe des Leimungsmittels eingesetzt. Die als Salze vorliegenden Leimungsmittel weisen somit z.B. acide Carboxylgruppen auf, die mindestens teilweise in die Gruppen $\text{-COO}^{\ominus}\text{M}^{\oplus}$ überführt werden, worin $\text{M}^{\oplus}$ die entsprechenden Amin-, Ammonium- oder Alkalimetall-Kationen bedeutet.

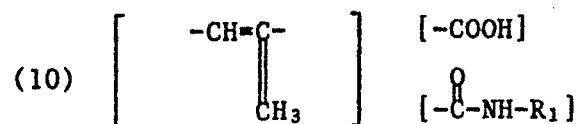
Bevorzugte Leimungsmittel (A) der angegebenen Art weisen Molekulargewichte von etwa 200 bis etwa 500, vorzugsweise etwa 300 bis etwa 400 und infolge ihres Gehaltes an mindestens einer aciden Gruppe der angegebenen Art eine Säurezahl (mg KOH/g Substanz) von etwa 100 bis etwa 300, vorzugsweise etwa 130 bis etwa 180 auf.

Wie bereits angegeben, stellen die im erfindungsgemässen Papierleimungsverfahren als Komponente (A) eingesetzten Leimungsmittel zum Teil an sich bekannte und zum Teil an sich neue Verbindungen dar, die nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

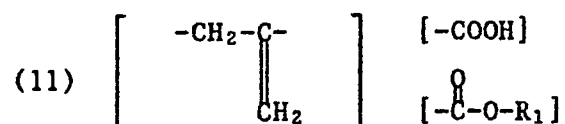
So offenbart z.B. Chem. Abstr. 61, 4209 g (1964) die Verbindung der Formel (6), die jedoch als Rostschutzmittel verwendet wird. Die britische Patentschrift 1 140 652 offenbart den Monobutylhalbester der Itaconsäure als Additiv in Kunststoffen, macht jedoch keinerlei Angaben über die Verbindung der Formel (7). Ferner offenbart Dokl. Bolg. Akad. Nauk 29(4) 539-541 (1976) (Inst. Org. Chem., Sofia, Bulg., cf. Chem Abstr. 85, 80053n (1976)) die Verbindung der

Formel (9), die jedoch als Zwischenprodukt für die Herstellung von Tensiden verwendet wird. Schliesslich offenbart die eingangs besprochene deutsche Offenlegungsschrift 2 459 165 Verbindungen der Formeln (4) und (5).

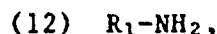
Somit sind die gegebenenfalls in Salzform vorliegenden Verbindungen an sich neu, die u.a. der Formel



oder



entsprechen, worin R₁ Alkyl oder Alkenyl mit 6 bis 22, vorzugsweise 11 bis 22, insbesondere 16 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet, wobei sich das Verfahren zu deren Herstellung dadurch auszeichnet, dass man ein Amin der Formel



worin R₁ die angegebenen Bedeutung hat, mit Citraconsäureanhydrid oder den Alkohol der Formel



worin R₁ die angegebenen Bedeutungen hat, mit Itaconsäureanhydrid in der Regel in etwa äquimolaren Mengen umgesetzt.

Im erfindungsgemässen Papierleimungsverfahren wird neben dem neuen, vorstehend beschriebenen, anionischen oder aciden Leimungsmittel (A) stets ein polymeres, kationisches Retentionsmittel (B) eingesetzt, welches in der Regel ein Molekulargewicht von mindestens etwa 1000,

vorzugsweise etwa 2000 bis etwa 2'000'000 aufweist. Retentionsmittel mit Molekulargewichten im Bereich von 10'000 bis 100'000 sind besonders bevorzugt. Grundsätzlich kommt jedes handelsübliche Retentionsmittel für seinen Einsatz im erfindungsgemässen Verfahren in Betracht. Als Beispiele herkömmlicher Retentionsmittel (B), die sich besonders gut dazu eignen, zusammen mit dem Leimungsmittel (A) im erfindungsgemässen Papierleimungsverfahren eingesetzt zu werden, seien Polyalkylenimine; Epihalogenhydrin-Addukte von Umsetzungsprodukten aus Polyalkylenpolyaminen und aliphatischen Dicarbonsäuren; Epihalogenhydrin-Addukte von Umsetzungsprodukten aus Polyalkylenpolyaminen, Dicyandiamid und gegebenenfalls unveresterten oder mit Alkanolen veresterten, organischen Dicarbonsäuren; Umsetzungsprodukte aus Dicyandiamid, Formaldehyd, Ammoniumsalzen starker anorganischer Säuren und Alkyldiaminen oder Polyalkylenpolyaminen; kationisch modifizierte Stärken oder Kohlenhydrate aus Johannisbrot- oder Guarkernmehl; Copolymerisate auf Basis von Polyamid-Aminen und Umsetzungsprodukte aus Epihalogenhydrinen und polymerisierten Diallylaminen erwähnt.

Bevorzugte Epichlorhydrin-Addukte von Umsetzungsprodukten aus Polyalkylenpolyaminen und aliphatischen Dicarbonsäuren sind z.B. in der britischen Patentschrift 865 727, Epichlorhydrin-Addukte aus Umsetzungsprodukten aus Dicyandiamid und Diethylentriamin oder Triethylentetramin z.B. in der deutschen Offenlegungsschrift 2 710 061 und in der britischen Patentschrift 1 125 486, Epichlorhydrin-Addukte von Umsetzungsprodukten aus Diethylentriamin, Dicyandiamid und unveresterten oder vorzugsweise mit Niederalkanolen veresterten Dicarbonsäuren, insbesondere Dimethyladipat, z.B. in der britischen Patentschrift 1 125 486 und Umsetzungsprodukte aus Dicyandiamid, Formaldehyd, Ammoniumsalzen starker anorganischer Säuren und aus Ethylendiamin oder Triethylentetramin, z.B. in der US Patentschrift 3 491 064 beschrieben. Bevorzugte kationisch modifizierte Stärken oder Kohlenhydrate aus Johannisbrot- oder Guarkernmehl sind z.B. Alkylenoxyd-Addukte dieser Stärken oder Kohlenhydrate, wobei das eingesetzte Alkylenoxyd 2 oder 3 Kohlenstoffatome im Alkylenrest und quaternäre Ammoniumgruppen

aufweist oder insbesondere z.B. ein Trimethyl-glycidylammonium-halogenid darstellt. Copolymerisate auf Basis von Polyamid-Aminen weisen Molekulargewichte von 10^3 bis 10^5 , vorzugsweise 10^3 bis 10^4 auf und sind z.B. aus aliphatischen, gesättigten Dicarbonsäuren mit 2 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere Adipinsäure, und Polyalkylenpolyaminen, z.B. Polypropylen- und Polyethylenpolyaminen, insbesondere Dimethylaminohydroxypropyl-diethylentriamin, erhältlich. Sie sind z.B. in CTFA Cosmetic Ingredient Dictionary, 3. Auflage 1982, der Cosmetic Toiletry and Fragrance Association beschrieben. Umsetzungsprodukte aus Epihalogenhydrinen und polymerisierten Diallylaminen weisen bevorzugt Molekulargewichte von 1000 bis 2000 auf und sind z.B. in den US-Patentschriften 3 700 623 und 4 279 794 beschrieben.

Als Retentionsmittel (B), die zur Verwendung zusammen mit den Leimungsmitteln (A) im erfindungsgemässen Papierleimungsverfahren im Vordergrund des Interesses stehen, sei eine mit einem quaternäre Ammoniumgruppen enthaltenden Propylenoxyd modifizierte Mais- oder Kartoffelstärke, deren 25 %ige Anschlammung in destilliertem Wasser bei 20°C einen pH-Wert von 4,2 bis 4,6 aufweist, ein Polyethylenimin, das ein Molekulargewicht von 10'000 bis 100'000 aufweist, ein Epichlorhydrin-Addukt eines Umsetzungsproduktes aus Triethylentetramin und Dicyandiamid, ein Epichlorhydrin-Addukt eines Umsetzungsproduktes aus Diethylentriamin, Dicyandiamid und Dimethyladipat, ein Umsetzungsprodukt aus Dicyandiamid, Formaldehyd, Ammoniumchlorid und Ethylendiamin, ein Epichlorhydrin-Addukt eines Poly-N-methyldiallylamins und ein Copolymerisat aus Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyl-diethylentriamin genannt.

Verfahrensgemäss werden bei der Massenleimung von Papier oder Karton in der Regel 0,02 bis 3, vorzugsweise 0,05 bis 3, insbesondere 0,1 bis 0,8 Gewichtsprozent des Leimungsmittels (A) und 0,02 bis 3, vorzugsweise 0,05 bis 3, insbesondere 0,1 bis 0,4 Gewichtsprozent des Retentionsmittels (B), bezogen jeweils auf Trockensubstanz an (A) und (B) und auf den Feststoffgehalt der Faserstoffsuspension, eingesetzt. 0,02 bis etwa 0,05 Gewichtsprozent des Leimungsmit-

tels (A) und des Retentionsmittels (B) reichen nur für das sogenannte "size press control", das mit konventionellen Leimungstests nicht erfassbar ist (vgl. z.B. Artikel "Control and Understanding of Size Press Pickup" von D.R. Dill in der Zeitschrift TAPPI (Proceedings of the Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Band 57, Nr. 1 vom Januar 1974, Seiten 97-100). Die Faserstoffsuspension, zu welcher die Leimungsmittel (A) und die Retentionsmittel (B) gegeben werden, weist in der Regel einen Feststoffgehalt von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,3 bis 3, insbesondere 0,3 bis 1 Gewichtsprozent und einen Schopper-Riegler-Mahlgrad von etwa 10° bis etwa 60°, vor allem 20 bis 60°, vorzugsweise 20 bis 45°, insbesondere 25 bis 35°, auf. Sie enthält in der Regel Zellstoff, insbesondere solchen aus Nadelholz, z.B. Kiefernholz, oder aus Hartholz, d.h. Laubholz, z.B. Buchenholz, der nach herkömmlichen Verfahren, z.B. dem Sulfit- oder vor allem dem Sulfatverfahren hergestellt wird. Zudem enthält die Faserstoffsuspension gegebenenfalls Holzschliff. Auch Altpapier kann in der Faserstoffsuspension enthalten sein. Auch Zellstoffsuspensionen, die nach dem sogenannten CMP- oder CTMP-Verfahren (Chemimechanical and chemithermo-mechanical pulping processes, vgl. z.B. Artikel "Developments in Refiner Mechanical Pulping" von S.A. Collicutt und Mitarbeitern in TAPPI, Band 64, Nr. 6 vom Juni 1981, Seiten 57 bis 61) hergestellt werden, kommen in Betracht.

Die Faserstoffsuspension kann zudem organische oder mineralische Füllmittel enthalten. Als organische Füllmittel kommen u.a. synthetische Pigmente, z.B. Polykondensationsprodukte aus Harnstoff oder Melamin und Formaldehyd mit grossen spezifischen Oberflächen, die in hochdisperser Form vorliegen und z.B. in den britischen Patentschriften 1 043 937 und 1 318 244 beschrieben sind, als mineralische Füllmittel u.a., Titandioxid, Calciumsulfat und vor allem Talk und/oder Kreide (Calciumcarbonat) in Betracht. In der Regel enthält die Faserstoffauspension 0 bis 40, vorzugsweise 5 bis 25, insbesondere 15 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf den Feststoffgehalt der Faserstoffauspension, an Trockensubstanz der Füllmittel der angegebenen Art.

Faserstoffsuspensionen, die kein Füllmittel enthalten, können in einem breiten pH-Bereich von z.B. 6,5 bis 10,0, vor allem 7 bis 10 vorliegen. Bevorzugt sind Faserstoffsuspensionen, die gegebenenfalls durch Zusatz von Talk, vor allem Calciumcarbonat, insbesondere Kreide, einen pH-Wert von etwa 7 bis etwa 9 aufweisen.

Die Faserstoffsuspension kann auch Additive enthalten, wie z.B. Stärke oder ihre Abbauprodukte, welche die Faser/Faser- oder Faser/Füllmittel-Bindung erhöhen.

Auch hochmolekulare Polymere der Acrylsäurereihe, z.B. Polyacrylamide mit Molekulargewichten über 1'000'000, können zur Faserstoffsuspension als Hilfsmittel zum Zurückhalten feinsten Zellstoff-Faserteilchen gegeben werden, wobei minimale Einsatzmengen von etwa 0,005 bis 0,02 Gewichtsprozent, bezogen auf Trockensubstanz des Polymers und den Feststoffgehalt der Faserstoffsuspensionen, genügend sind.

Die Faserstoffsuspension wird im erfindungsgemässen Verfahren auf an sich bekannte Weise auf Blattbildnern oder vorzugsweise kontinuierlich auf Papiermaschinen üblicher Bauart zu Papier oder Karton weiterverarbeitet. Nach einer Trocknung bei etwa 100 bis 140°C während etwa 0,5 bis 10 Minuten werden Papiere eines variablen Flächengewichtes von z.B. 50 bis 200 g/m² erhalten.

Wie eingangs erwähnt, enthält die wässrige Zusammensetzung zur Durchführung des erfindungsgemässen Papierleimungsverfahrens neben fakultativen üblichen Zusätzen das Leimungsmittel (A), sofern das Leimungsmittel und das Retentionsmittel (B) separat zur Faserstoffsuspension gegeben werden. In diesem Fall enthält die Zubereitung das Leimungsmittel in der Regel ganz oder vor allem teilweise in Form seiner Salze (erhalten unter Mitverwendung von z.B. Ammoniak, eines Alkyl- oder Alkanolamins oder eines Alkalimetallhydroxyds der angegebenen Art in den vorstehend angegebenen Verhältnissen). Im allgemeinen enthalten solche Zusammensetzungen 5 bis 30, vorzugs-

weise 5 bis 20 Gewichtsprozent an Trockensubstanz des mindestens teilweise in Salzform vorliegenden Leimungsmittels, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Zusammensetzung.

Hingegen enthält die wässrige Zusammensetzung neben den fakultativen, üblichen Zusätzen, sofern das Leimungsmittel (A) und das Retentionsmittel (B) gleichzeitig zur Faserstoffsuspension gegeben werden,

(A) 2 bis 40, vorzugsweise 5 bis 30, insbesondere 5 bis 10 Gewichtsprozent Leimungsmittel (berechnet als Trockensubstanz), bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Zusammensetzung, wobei das Leimungsmittel gegebenenfalls in Salzform vorliegt, und

(B) 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10, insbesondere 3 bis 8 Gewichtsprozent Retentionsmittel (berechnet als Trockensubstanz), bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Zusammensetzung.

Die wässrigen Zusammensetzungen der angegebenen Art enthalten gegebenenfalls als übliche Zusätze oberflächenaktive Verbindungen, z.B. Dispergatoren oder ferner Emulgatoren und/oder wasserlösliche, organische Lösungsmittel. Als Dispergatoren und Emulgatoren kommen z.B. herkömmliche Ligninsulfonate, Lignincarboxylate, Carboxymethylcellulose, Ethylenoxidaddukte von Alkylphenolen, Fettaminen, Fettalkoholen oder Fettsäuren, Fettsäureester mehrwertiger Alkohole, substituierte Benzimidazole oder Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und aromatischen Sulfonsäuren, vor allem Naphthalinsulfonsäuren, in Betracht. Weitere oberflächenaktive Verbindungen sind vorzugsweise die anionischen Tenside, insbesondere Sulfattenside, z.B. Diethanolaminlaurylsulfat, Natriumlaurylsulfat oder ethoxylierte Laurylsulfate. Mögliche wasserlösliche, organische Lösungsmittel sind aliphatische Ether mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, z.B. Dioxan, Ethylenglykol-n-butyläther oder Diethylenglykolmonobutyläther oder Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, z.B. Isopropanol, Ethanol oder Methanol.

Sofern die wässrigen Zusammensetzungen Zusätze der angegebenen Art enthalten, beträgt das Mengenverhältnis (Komponente (A)): (Zusätze) in der Zusammensetzung 1:0,02 bis 1:0,3 vorzugsweise 1:0,05 bis 1:0,1, bezogen auf Trockensubstanz der Leimungsmittel und der Zusätze.

Die Zusammensetzungen werden auf übliche Weise hergestellt, indem man das Leimungsmittel (A) zusammen mit dem Retentionsmittel (B) oder das Leimungsmittel (A) in der Regel teilweise in Form seines Salzes für sich allein entweder in geschmolzenem Zustand oder vorzugsweise in festem Zustand, insbesondere in pulverisierter Form, in der Regel in Gegenwart von Glasperlen und nötigenfalls von Emulgatoren (bei Leimungsmitteln in geschmolzenem Zustand) oder Dispergatoren (bei Leimungsmitteln in Pulverform) bei höchstens 90°C, vorzugsweise etwa 50 bis 85°C bei Emulsionen, insbesondere bei etwa 15 bis etwa 25°C bei Dispersionen, verrührt, wobei lagerstabile, homogene, weiterverdünnbare Emulsionen oder vorzugsweise Dispersionen erhalten werden. Da die Leimungsmittel zusammen mit den Retentionsmitteln oder die ganz oder mindestens teilweise als Salze vorliegenden Leimungsmittel in der Regel selbst-dispergierend oder selbst-emulgierend sind, ist der Einsatz von Dispergatoren oder Emulgatoren im allgemeinen nicht unbedingt erforderlich. Dies gilt auch für den fakultativen Zusatz von Lösungsmitteln und/oder Tensiden, die nur bei ungenügender Lagerstabilität der Dispersionen oder Emulsionen eingesetzt werden.

Es ist auch möglich, neben dem Verfahren zur Herstellung von in der Masse alkalisch- oder neutral geleimtem Papier oder Karton ein Verfahren zur Herstellung von Papier mit geleimter Oberfläche anzuwenden, bei welchem eine Leimflotte, welche die Komponenten (A) und (B) enthält, z.B. durch Aufsprühen, vorzugsweise durch Foulardieren, in der Regel bei Raumtemperatur (15-25°C) auf das Papier aufgebracht und anschliessend das imprägnierte Papier bei 60 bis 140°C, vorzugsweise 90 bis 110°C während 0,1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 Minuten getrocknet wird. Nach dem Trocknen wird ein Papier erhalten, das einen Flächenauftrag an Leimungs- und Retentionsmittel

von 50 bis 150, vorzugsweise 60 bis 120 mg/m² aufweist. Bei dem zu leimenden Papier handelt es sich um Papiere beliebiger Art mit beliebigen Flächengewichten, z.B. um Papier und Kartons aus gebleichter oder ungebleichter Sulfit- oder Sulfat-Cellulose.

Bei der Oberflächenleimung von Papier wird die dazu benötigte Leimflotte durch Verdünnen mit Wasser der vorstehend angegebenen Emulsionen oder Dispersionen, die sowohl das Leimungsmittel (A) als auch das Retentionsmittel (B) enthalten, hergestellt. Hierbei werden die Emulsionen oder Dispersionen so verdünnt, dass eine Leimflotte entsteht, die (A) 0,02 bis 0,4 vorzugsweise 0,05 bis 3, insbesondere 0,05 bis 1 Gewichtsprozent Leimungsmittel (berechnet als Trockensubstanz), bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Leimflotte, wobei das Leimungsmittel gegebenenfalls in Salzform vorliegt, und (B) 0,01 bis 0,2, vorzugsweise 0,05 bis 0,1, insbesondere 0,3 bis 0,8 Gewichtsprozent Retentionsmittel (berechnet als Trockensubstanz), bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Leimflotte, enthält.

Als Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens sei erwähnt, dass in der Massenleimung Faserstoffauspensionen der verschiedensten Art mit relativ besonders kleinen Mengen an Leimungs- und Retentionsmittel auf einfache Art und Weise zu Papier verarbeitet werden können, welches gute Leimungseigenschaften (Alkalitropfenprobe, Tintenschwimmdauer und vor allem Wasseraufnahme nach Cobb) aufweist. Dies gilt auch für die Oberflächenleimung, bei welcher die guten Leimungseffekte bereits mit geringen Flächenaufträgen an Leimungs- und Retentionsmittel erreicht werden. Insbesondere ermöglichen die geringen Flächenaufträge eine rasche Arbeitsweise, so dass bei der Trocknungstemperatur von z.B. 90 bis 110°C bereits innerhalb etwa 20 bis 40 Sekunden gute Oberflächenleimungen erzielt werden. Das verfahrensgemäss in der Masse geleimte Papier weist gute mechanische Eigenschaften, d.h. gute Festigkeiten, insbesondere eine gute Reissfestigkeit auf. Eine gute Reproduzierbarkeit des Verfahrens sowohl bei der Massen- als auch bei der Oberflächenleimung ist gewährleistet. Insbesondere können bei der Massenleimung holzschlif-

fhaltige oder altpapierhaltige Faserstoffsuspensionen verarbeitet werden. Auch die Kompatibilität des erfindungsgemäss verwendeten Leimungsmittels mit verschiedenen Füllmitteln wie z.B. Kreide und auch verschiedenen Additiven der vorstehend angegebenen Art ist vorteilhaft. Die erfindungsgemäss verwendeten Leimungs- und Retentionsmittel weisen eine gute Kompatibilität mit den üblichen, in der Papierindustrie verwendeten Hilfsstoffen, Pigmenten, Bindemitteln, insbesondere optischen Aufhellern und sonstigen Zusatzstoffen auf. Im weiteren sind die eingesetzten Leimungs- und Retentionsmittel leicht zugänglich, preisgünstig und neigen nicht zu einer unerwünschten Schaumbildung. Zudem wird der Weissgrad des geleimten Papiers durch die Leimung nicht wesentlich beeinflusst und kann sogar unter Umständen sowohl bei der Massen-als auch bei der Oberflächenleimung verbessert werden. Vor allem ist die in der Regel überraschend hohe Lagerstabilität der Leimungsmitteldispersionen der angegebenen Art von grossem Vorteil.

Die in den nachfolgenden Herstellungsvorschriften und Ausführungsbeispielen angegebenen Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

Herstellungsvorschriften bekannter Verbindungen als Leimungsmittel

Vorschrift A:

Zu einer Lösung von 9,8 Teilen Maleinsäureanhydrid (0,1 Mol) in 100 Teilen Chloroform wird innerhalb von 40 Minuten eine Lösung von 26,9 Teilen Stearylamin (0,1 Mol) in 100 Teilen Chloroform gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf die Rückflusstemperatur von ca. 62°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur während 6 Stunden unter Rühren gehalten. Anschliessend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhält als weisses Pulver 345 Teile der Verbindung der Formel (4).

Smp.: 90-94°C.

Säurezahl: 158.

Vorschrift B:

Man verfährt wie in Vorschrift A angegeben, setzt jedoch 27,0 Teile Stearylalkohol (0,1 mol) (statt 26,9 Teile Stearylamin) ein. Man erhält als weisses Pulver 34,7 Teile der Verbindung der Formel (5).

Smp.: 57-62°C

Säurezahl: 150.

Vorschrift C:

Man verfährt wie in Vorschrift A angegeben, setzt jedoch 11,2 Teile Itaconsäureanhydrid (0,1 Mol) (statt 9,8 Teile Maleinsäureanhydrid) ein. Man erhält als weisses Pulver 35,8 Teile der Verbindung der Formel (6).

Smp.: 100-108°C

Säurezahl: 152.

Vorschrift D:

Man verfährt wie in Vorschrift A angegeben, setzt jedoch 11,2 Teile Citraconsäureanhydrid (0,1 Mol) und 27,0 Teile Stearylalkohol (0,1 Mol) (statt 9,8 Teilen Maleinsäureanhydrid und 26,9 Teilen Stearylamin) ein. Man erhält als weisses Pulver 34,2 Teile der Verbindung der Formel (9).

Smp. 67-70°C.

Säurezahl: 148.

Herstellungsbeispiele neuer Verbindungen als Leimungsmittel

Beispiel 1: Man verfährt wie in Vorschrift A angegeben, setzt jedoch 11,2 Teile Citraconsäureanhydrid (0,1 Mol) (statt 9,6 Teilen Maleinsäureanhydrid) ein. Man erhält als weisses Pulver 34,6 Teile der Verbindung der Formel (8).

Smp.: 109-113°C.

Säurezahl: 141.

Beispiel 2: Man verfährt wie in Vorschrift A angegeben, setzt jedoch 11,2 Teile Itaconsäureanhydrid (0,1 Mol) und 27,0 Teile Stearylalkohol (0,1 Mol) (statt 9,8 Teilen Maleinsäureanhydrid und 26,9 Teile Stearylamin) ein. Man erhält als weisses Pulver 36,6 Teile der Verbindung der Formel (7).

Smp.: 78-81°C.

Säurezahl: 144.

Applikationsbeispiele

Beispiele 3 bis 8: Eine Faserstoffsuspension aus gebleichtem Birkensulfatzellstoff und Kiefernulfatzellstoff im Gewichtsverhältnis 1:1 in Wasser von 10° dH (deutsche Härtegrade), die einen Schopper-Riegler-Mahlgrad von 35° und einen Feststoffgehalt von 0,5 % aufweist, wird mit 20 % Kreide als Füllmittel und hierauf mit 0,01 % PERCOL® 292 (kationisches, hochmolekulares (MG >1·10⁷) Polyacrylamid) als Hilfsmittel zum Zurückhalten feinster Zellstoffaserteilchen versetzt, wobei sich der in der nachfolgenden Tabelle I angegebene pH-Wert der Faserstoffsuspension einstellt. Die Prozentangaben beziehen sich auf Trockensubstanz an Hilfs- und Füllmittel, bezogen auf den Feststoffgehalt der Faserstoffsuspension.

Formulierungen des Leimungsmittels werden hergestellt, indem jeweils 7 % der angegebenen Leimungsmittel in Pulverform, wie sie bei der Herstellung anfallen, mit jeweils 3,5 % POLYMIN® P (Polyäthylenimin eines Molekulargewichts von 10'000 bis 100'000) als Retentionsmittel in Gegenwart von entionisiertem Wasser und von Glasperlen mit einem Durchmesser von 2 mm bei Raumtemperatur (15 bis 25°C) verrührt werden. Die erhaltenen Dispersionen sind giessbar, homogen und lagerstabil. Die Prozentangaben geben den Trockensubstanzgehalt an Leimungs- bzw. Retentionsmittel, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, an.

Nun wird die wässrige Formulierung des Leimungsmittels und des Retentionsmittels zur Faserstoffsuspension so gegeben, dass die in der nachfolgenden Tabelle I ebenfalls angegebene Einsatzmenge an

Trockensubstanz des Leimungsmittels, bezogen auf den Feststoffgehalt der Faserstoffsuspension, entsteht. Anschliessend wird die Faserstoffsuspension in einem Labor-Blattbildner "Formette Dynamique" der Fa. Allimand, Grenoble, Frankreich, zu Papierblättern verarbeitet, die nach der Trocknung bei 130°C während 3 Minuten ein Flächengewicht von 80 g/m² aufweisen.

Beide Oberflächen der erhaltenen Papierblätter, d.h. die auf der Siebseite des Blattbildners erhaltene Oberfläche und die Gegen- oder Oberseite werden auf ihre Leimungseigenschaften geprüft. Zu diesem Zweck wird die Wasseraufnahme nach Cobb bei 30 Sekunden Einwirkungs-dauer (WA Cobb₃₀) gemäss DIN 53 132 gemessen. Die Ergebnisse der WA Cobb₃₀-Messungen in g/m² der Siebseite (SS) und Oberseite (OS) nach der Trocknung bei 130°C und nach einer Lagerung von einem Tag bei 23°C und einer relativer Feuchtigkeit von 50 % sind in der nachfolgenden Tabelle I angegeben. Je geringer die Wasseraufnahme, desto besser ist die Leimung des Papiers. WA Cobb₃₀ Werte über 100 entsprechen einer völlig unbefriedigenden Leimung des Papiers.

Tabelle I

Beispiel Nr.	Leimungsmittel	Einsatz- menge Leimungs- mittel %	pH-Wert der Faserstoff- Suspension	WA Cobb ₃₀ (g/m ²)			
				nach Trocknung		nach 1 Tag Lagerung	
				SS	OS	SS	OS
3	Verbindung gemäss Vorschrift A	2	8,3	27	20	23	14
4	Verbindung gemäss Vorschrift B	2	8,2	28	20	36	13
5	Verbindung gemäss Vorschrift C	0,5	8,2	31	14	28	12
6	Verbindung gemäss Vorschrift D	2	8,4	29	16	30	19
7	Verbindung gemäss Beispiel 1	2	8,1	24	14	26	14
8	Verbindung gemäss Beispiel 2	1	8,3	38	21	24	15

Aehnliche Ergebnisse werden erzielt, wenn man anstelle von POLYMIN® P als Retentionsmittel CATO® 110 (kationisch modifizierte Stärke, die mit einem quaternären Ammoniumgruppen enthaltenden Propylenoxyd modifiziert ist und deren pH-Wert der 25 %igen Anschlammung in destilliertem Wasser bei 20°C 4,2 bis 4,6 beträgt), POSAMYL® E7 (kationisch modifizierte Stärke mit einem Stickstoffgehalt von 0,4 %), einer mit Trimethylglycidylammoniumchlorid kationisch modifizierten, nativen Kartoffelstärke, deren Stickstoffgehalt 1,3 % beträgt, ein Kondensationsprodukt aus Dicyandiamid und Triethylentetramin, das mit Epichlorhydrin weiter umgesetzt und z.B. gemäss Beispiel 2 der deutschen Offenlegungsschrift 2 710 061 hergestellt wird, ein Epichlorhydranaddukt eines Umsetzungsproduktes aus Diethylendiamin und Adipinsäure, das z.B. gemäss Beispiel 1 der britischen Patentschrift 865 727 hergestellt wird, ein Umsetzungsprodukt aus Dicyandiamid, Formaldehyd, Ammoniumchlorid und Ethylendiamin, das z.B. gemäss Beispiel 1 der US-Patentschrift 3 491 061 hergestellt wird, oder RETAMINOL® K (Polyethylenimin eines Molekulargewichtes von 20'000 bis 40'000) einsetzt. Auch Gemische der Retentionsmittel der vorstehend angegebenen Art kommen hierbei in Betracht. Zur Erzielung guter Ergebnisse ist nötigenfalls ein Zusatz von Dispergatoren, insbesondere von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäuren oder von Carboxymethylcellulose vorteilhaft. Hingegen wird nur eine schlechte Leimung mit Cobb-Werten von etwa 150 bis etwa 200 erhalten, wenn man ein Leimungsmittel gemäss Vorschrift A, B, C oder D oder gemäss Beispiel 1 oder 2, jedoch kein Retentionsmittel, oder ein Retentionsmittel der vorstehend angegebenen Art, jedoch kein Leimungsmittel einsetzt.

Beispiele 9 bis 15: Man verfährt wie in Beispielen 5 bis 8 angegeben, gibt jedoch das Leimungsmittel und das Retentionsmittel separat zur Faserstoffsuspension, wobei die angegebene Menge (in %) Leimungsmittel in Pulverform bei Raumtemperatur (15 bis 25°C) in Gegenwart von Wasser und Glasperlen mit einer wässrigen, 5 %igen Ammoniaklösung zu einer selbstemulgierenden, ebenfalls giessbaren, homogenen

und lagerstabilen Emulsion verrührt werden und wobei die in der nachfolgenden Tabelle II angegebenen Formulierungen des Leimungsmittels entstehen. Die angegebenen Val % bedeuten die Anzahl Aequivalente an Ammoniak für 100 Aequivalente, bezogen auf die Anzahl vorhandener, acider Gruppen der jeweils eingesetzten Leimungsmittel. 10 Sekunden nach der Zugabe der angegebenen Einsatzmenge an Trockensubstanz POLYMIN® P als Retentionsmittel wird die Faserstoffsuspension mit jeweils der angegebenen Einsatzmenge an Trockensubstanz des Leimungsmittels versetzt, wobei sich die Einsatzmenge an Leimungs- und Retentionsmittel auf den Feststoffgehalt der Faserstoffsuspension beziehen. Die Leimungsergebnisse sind ebenfalls aus der Tabelle II zu entnehmen.

Tabelle II

Beispiel Nr.	Leimungsmittel Formulierung	Einsatz- menge Leimungs- mittel (%)	Einsatz- menge Re- tentions- mittel (%)	pH-Wert der Faserstoff- Suspension	WA Cobb ₃₀ (g/m ²)		
					nach Trocknung SS	OS	nach 1 Tag Lagerung SS
9	10 % Verbindung gemäss Vorschrift A 100 Val % Ammoniak	0,50	0,25	8,4	21	17	21
10	10 % Verbindung gemäss Vorschrift B 100 Val % Ammoniak	0,50	0,25	8,2	19	15	16
11	10 % Verbindung gemäss Vorschrift C 100 Val % Ammoniak	0,50	0,25	8,4	25	16	16
12	10 % Verbindung gemäss Vorschrift D 100 Val % Ammoniak	2	1	8,5	16	12	14
13	10 % Verbindung gemäss Beispiel 1 100 Val % Ammoniak	0,50	0,25	8,4	22	10	25
14	10 % Verbindung gemäss Beispiel 2 100 Val % Ammoniak	0,50	0,25	8,2	54	36	44
15	15 % Verbindung gemäss Vorschlag A 100 Val % Ammoniak	0,50	0,25	6,5*	31	22	30

* Faserstoffsuspension ohne Kreidezusatz

Bei Verwendung von 10 bis 300 Val % Ammoniak oder Natriumhydroxid (als 5 %ige wässrige Lösung) zur Formulierung des Leimungsmittels werden ähnlich gute Leimungsergebnisse wie die in Tabelle II angegebenen erhalten.

Aehnliche Ergebnisse werden auch erzielt, wenn man zur Faserstoff-suspension das Leimungsmittel zuerst und 10 Sekunden hierauf das Retentionsmittel gibt. Das gleiche gilt auch, wenn auf die Zugabe von PERCOL® 292 verzichtet wird. Aehnliche Ergebnisse werden ebenfalls erzielt, wenn man anstelle von Kreide als Füllmittel Talk einsetzt. Auch bei Einsatz von holzschliffhaltigen Faserstoffsuspensionen werden gute Leimungsergebnisse erhalten.

Patentansprüche

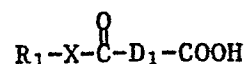
1. Verfahren zur Herstellung von alkalisch- oder neutralgeleimtem Papier oder Karton, dadurch gekennzeichnet, dass man zu wässrigen, cellulosehaltigen, gegebenenfalls füllmittelhaltigen Faserstoffsuspensionen, die in Abwesenheit von Säuren oder latent sauren Sulfaten einen pH-Wert von mindestens 6,5 aufweisen, mindestens

(A) ein anhydridgruppenfreies, aliphatisches, ungesättigtes Leimungsmittel, welches eine einzige N-Alkyl- oder N-Alkenylamidgruppe oder Alkyl- oder Alkenylestergruppe mit je mindestens 6 Kohlenstoffatomen im Alkyl- oder Alkenylrest als hydrophoben Substituenten und mindestens eine anionische, in Salzform vorliegende oder acide Gruppe aufweist und

(B) ein polymeres, kationisches Retentionsmittel in beliebiger Reihenfolge oder gleichzeitig hinzugibt.

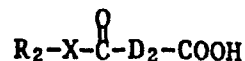
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (A) das N-C₆-C₂₂-Alkyl- oder N-C₆-C₂₂-Alkenylhalbamid oder den C₆-C₂₂-Alkyl- oder C₆-C₂₂-Alkenylhalbester einer aliphatischen, ungesättigten Dicarbonsäure oder deren Salze einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (A) Leimungsmittel einsetzt, die gegebenenfalls in Salzform vorliegende Verbindungen der Formel



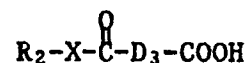
darstellen, worin D₁ geradkettiges oder verzweigtes Alkenylen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Ethinylen, R₁ Alkyl oder Alkenyl mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 1 oder 2 Doppelbindungen und X -NH- oder -O- bedeuten.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (A) Leimungsmittel einsetzt, die gegebenenfalls in Salzform vorliegende Verbindungen der Formel

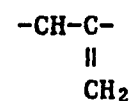


darstellen, worin D_2 geradkettiges oder verzweigtes Alkenylen mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, R_2 Alkyl oder Alkenyl mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen und X -NH- oder -O- bedeuten.

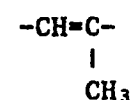
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente (A) Leimungsmittel einsetzt, die gegebenenfalls in Salzform vorliegende Verbindungen der Formel



darstellen, worin D_3 einen zweiwertigen Rest der Formel



oder



bedeutet und R_2 und X die in Anspruch 4 angegebenen Bedeutungen haben.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Retentionsmittel (B) ein Polyalkylenimin; Epihalogenhydrin-Addukte von Umsetzungsprodukten aus Polyalkylenpolyaminen und aliphatischen Dicarbonsäuren oder von Umsetzungsprodukten aus Polyalkylenpolyaminen, Dicyandiamid und gegebenenfalls unveresterten oder mit Alkanolen veresterten, organischen Dicarbonsäuren;

Umsetzungsprodukte aus Dicyandiamid, Formaldehyd, Ammoniumsalzen starker anorganischer Säuren und Alkylendiaminen oder Polyalkylenpolyaminen; kationisch modifizierte Stärken oder Kohlenhydrate aus Johannisbrot- oder Guarkernmehl; Copolymerisate auf Basis von Polyamid-Aminen; oder Umsetzungsprodukte aus Epihalogenhydrinen und polymerisierten Diallylaminen einsetzt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Faserstoffsuspension einen pH-Wert von mindestens 7,0 aufweist.

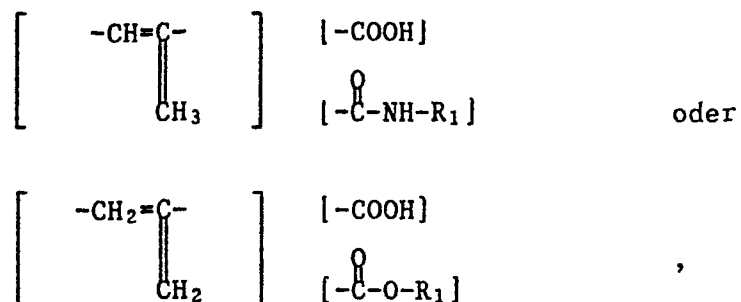
8. Wässrige Zusammensetzung zur Durchführung des Verfahrens gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Leimungsmittel (A) und das Retentionsmittel (B) in beliebiger Reihenfolge separat zur Faserstoffsuspension gegeben werden, dadurch gekennzeichnet, dass sie das Leimungsmittel (A), mindestens teilweise in Form von Salzen, und gegebenenfalls übliche Zusätze enthält.

9. Wässrige Zusammensetzung zur Durchführung des Verfahrens gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Leimungsmittel (A) und das Retentionsmittel (B) gleichzeitig zur Faserstoffsuspension gegeben werden, dadurch gekennzeichnet, dass sie
(A) 2 bis 40 Gewichtsprozent Leimungsmittel,
(B) 0,1 bis 20 Gewichtsprozent Retentionsmittel,
bezogen jeweils auf Trockensubstanz von (A) und (B) und auf das Gesamtgewicht der wässrigen Zusammensetzung, und gegebenenfalls übliche Zusätze enthält.

10. Nach dem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7 geleimtes Papier oder geleimter Karton.

11. Verwendung der Komponente (A) gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5 zum Leimen von Papier oder Karton.

12. Gegebenenfalls in Salzform vorliegende Verbindungen der Formel

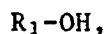


worin R_1 Alkyl oder Alkenyl mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeutet.

13. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Fettamin der Formel



worin R_1 Alkyl oder Alkenyl mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeutet, mit Citraconsäureanhydrid oder einen Fettalkohol der Formel



worin R_1 die angegebenen Bedeutungen hat, mit Itaconsäureanhydrid umgesetzt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0176479

Nummer der Anmeldung

EP 85 81 0409

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)														
X, Y D	DE-A-2 459 165 (BASE) * Insgesamt *	1-6, 8-11	D 21 D 3/00 D 21 H 3/02 C 07 C 103/58 C 07 C 69/593														
Y	--- J.P. CASEY, "Pulp and paper. Chemistry and chemical technology", Band 3, Auflage 3, Seiten 1577-1592, John Wiley & Sons, New York, US * Seiten 1577-1579 *	1, 7															
Y	--- EP-A-0 096 654 (CIBA-GEIGY) * Ansprüche 1-5, 15-27; Seiten 56, 57; Beispiel 35 *	1, 6-11															
X	--- DE-A-2 419 124 (CASELLA FARBWERKE MAINKUR) * Seiten 3-7 *	12, 13															
X	--- DE-A-2 113 818 (AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) * Anspruch 1; Seite 3 *	12, 13	C 07 C D 21 D D 21 H														
A	--- US-A-3 857 879 (W.W. ABRAMITIS) * Spalte 1, Zeile 25 - Spalte 2, Zeile 31; Spalte 4, Zeilen 7-21 *	12															
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt																	
Recherchenbericht DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 13-12-1985	Prüfer NESTBY K.														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : mündliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : mündliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : mündliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	