

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 86105464,1

⑤① Int. Cl.⁴: D 21 H 3/12

⑱ Anmeldetag: 21.04.86

⑳ Priorität: 30.04.85 DE 3515479
03.08.85 DE 3527976

⑦① Anmelder: BAYER AG
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.11.86 Patentblatt 86/47

⑦② Erfinder: von Bonin, Wulf, Dr.
Mendelssohnstrasse 30
D-5090 Leverkusen 1(DE)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT NL SE

⑦② Erfinder: Bäumgen, Heinz
Buchenweg 10
D-5090 Leverkusen 1(DE)

⑦② Erfinder: Beck, Ulrich, Dr.
Weiherstrasse 17
D-5303 Bornheim(DE)

⑦② Erfinder: König, Joachim, Dr.
Auf dem Broich 25
D-5068 Odenthal(DE)

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Papier oder papierähnlichen Materialien.

⑤⑦ Verfahren zur Herstellung von Papieren oder papierähnlichen Materialien hoher Porosität, Opazität und Volumina, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Papierstoff basische Amide langkettiger, unter 30°C schmelzender Fettsäuren oder Fettsäuregemische zusetzt.

5 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung FG/Th-c

10

Verfahren zur Herstellung von Papier oder papierähnlichen
Materialien

15 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
Papieren oder papierähnlichen Materialien.

20 Papiere, die gegenüber den nach üblichen Verfahren herge-
stellten Papieren bei gleichem Ausgangsmaterial vergrößerte
Opazität, Porosität oder auch vergrößertes Volumen
besitzen, sind oftmals technisch erwünscht.

25 Bisher wurde versucht, diesen Forderungen durch Verände-
rung des Mahlgrades zu entsprechen, was zumindest im Hin-
blick auf die Opazität Erfolge zeigte, aber zusätzliche
Mahlprogramme und Vorratshaltungen erforderlich macht.
Auch der Zusatz von Füllstoffen oder als Spezialfüllstoff
wirkenden Kunststofflatices wurde bisweilen versucht,
30 brachte aber zumeist höchstens im Hinblick auf die Opazi-
tät oder allein das Volumen nicht aber auf alle drei Pa-
piereigenschaften Opazität, Porosität, Volumen einen Er-
folg.

35

5 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß ein neues
Verfahren zur Herstellung von Papier oder papierähnlichen
Materialien, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man dem
Papierstoff basische Amide langkettiger, unter 30° C (bei
Normalbedingungen) schmelzender Fettsäuren oder Fettsäure-
gemische zusetzt, zu Papieren oder papierähnlichen Materi-
10 alien führt, die im Vergleich zu in Abwesenheit der Amide
hergestellten Papiere oder papierähnlichen Materialien
höhere Porosität, höhere Undurchsichtigkeit (Opazität) und
höheres Volumen aufweisen.

15 Es ist zwar bekannt, die Salze und Quarternierungsprodukte
von basischen Amidn langkettiger Fettsäuren mit Schmelz-
punkten über 30° C als Leimungsmittel dem Papierstoff zuzu-
setzen, aber im Vergleich zu den erfindungsgemäßen Hilfs-
20 mitteln ist der bei solchen Leimungsmitteln evtl. be-
obachtbare Effekt unbedeutend und erfordert wesentlich
kostspieligere Einsatzmengen. Als konträre Entsprechung
dazu haben die erfindungsgemäßen Porositätshilfsmittel nur
eine gering ausgeprägte, vernachlässigbare Leimungsmittel-
25 wirkung. Weiterhin erreichen die Leimungsmittelzuberei-
tungen des Standes der Technik ihre Wirksamkeit erst durch
eine Quaternierungsreaktion. Das bedeutet, daß aus der
Tatsache, daß es Leimungsmittel auf Basis von gegebenen-
falls quarternierten langkettigen Fettsäureamiden gibt,
30 nicht auf die Verwendung von basischen Amidn lang-
kettiger, unter 30° C schmelzender Fettsäuren oder Fett-
säuregemische als Porosierungsmittel für Papier geschlos-
sen werden konnte.

35

Die erfindungsgemäß eingesetzten basischen Amide werden
5 vorzugsweise in wäßriger Zubereitung dem Papierstoff bei
der Papierherstellung zugesetzt.

Vorzugsweise werden solche Amide verwendet, die durch Re-
aktion der Fettsäuren mit Polyalkylenpolyaminen unter Um-
10 setzung von 50 - 100 % der primären Aminogruppen zum Amid
herstellbar sind, Insbesondere finden dabei Polyethylen-
polyamine mit mehr als drei Aminogruppen im Molekül Ver-
wendung, wie Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin und
Pentaethylenhexamin, die in Form technisch reiner Frakti-
15 onen eingesetzt werden können.

Bevorzugt werden weiterhin solche Amingemische eingesetzt,
die bei der Polyaminsynthese aus Dihalogenalkanen und
Ammoniak entstehen.

20 Diese Amingemische haben vorzugsweise folgende Zusammen-
setzung:

- 25 A. ca. 3 bis ca. 27 Gew.-% Diamine
- B. ca. 10 bis ca. 22 Gew.-% Triamine
- C. ca. 15 bis ca. 25 Gew.-% Tetramine
- D. ca. 10 bis ca. 20 Gew.-% Pentamine
- E. ca. 5 bis ca. 10 Gew.-% Hexamine
- F. ca. 15 bis ca. 25 Gew.-% Wasser und
- 30 G. ca. 3 bis ca. 30 Gew.-% andere Bestandteile,

35

wobei die Summe der Komponenten A. - G. 100 Gew.-% beträgt.

5

Je nach Ausgangsalkal kann die Diaminkomponente A. Monoalkylendiamine wie 1,3-Propylendiamin, Butylendiamine oder Diaminohexane wie 1,6-Diaminohexan und insbesondere Ethylendiamin enthalten.

10

Vorzugsweise werden solche Amingemische eingesetzt, die bei der technischen Dipropylentriamin- und Propylendiaminsynthese aus Dichlorpropan und Ammoniak als sogenannte Reaktorbasengemische anfallen.

15

Besonders bevorzugt werden solche Amingemische eingesetzt, die bei der technischen Diethylentriamin- und Ethylendiaminsynthese aus 1,2-Dichlorethan und Ammoniak als sogenannte Reaktorbasengemische anfallen.

20

Diese Gemische haben den Vorteil, daß zu ihrer Verwendung keine aufwendigen weiteren Destillations- und sonstigen Reinigungsschritte erforderlich sind, obgleich z. B. eine Grobreinigung mittels Aktivkohle, Kieselerde, Austauschern, Trockenprozessen o. ä. Reinigungshilfen durchaus in Betracht zu ziehen ist. Beispielsweise kann aus Gründen der Eigenfarbe auch in Betracht gezogen werden, eine unfraktionierte Destillation der Reaktorbase vorzunehmen, um sie von gegebenenfalls vorhandenen höhermolekularen, zumeist tief gefärbten Harzbestandteilen abzutrennen. Diese Operation ist jedoch im Prinzip nicht erforderlich.

25

30

Das bei der technischen Dichlorethan-basierten Polyethylenpolyaminsynthese entstehende Basengemisch enthält z. B. folgende Bestandteile:

35

5 Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin,
Aminoethylenpiperazin, Trisaminoethylamin, N,N'-Bisamino-
ethylpiperazin, aminoethylierte N-Aminoethylpiperazine in
Form verschiedenen Isomere sowie eine Reihe nicht iden-
tifizierter sonstiger Verunreinigungen. Weiterhin z. B.
10 Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Hexaethylen-
heptamin und deren verzweigte und cyclische Isomere sowie
oligomere und polymere Aminharze unbekannter Struktur.

15 Während neben Ethylendiamin in der Reaktorbase der "tech-
nische" Triaminanteil weitgehend aus Diethylentriamin be-
steht, enthält der Tetraminanteil neben wenig definierten
geringen Mengen an Begleitstoffen im wesentlichen 4 Tetra-
minisomere, nämlich ein lineares (Hauptanteil), ein ver-
zweigtes und zwei Piperazinringe enthaltende Isomeren,
außerdem sind (neben undefinierten Begleitstoffen und
20 Isomeren in Mengen unter 3 %) noch die Pentamine mit ca.
5 Isomeren und die Hexamine (etwa 14 %) mit ca. 9
Isomerentypen, die linear, verzweigt, cyclisch sind,
enthalten. Außerdem natürlich auch noch höhere Amintypen
und sonstige Begleitstoffe. Die Diamine, Triamine, Te-
25 tramine, Pentamine und Hexamine machen etwa 95 bis 99 %
der wasserfreien Reaktorbase aus.

30 Die Gehalte der linearen unverzweigten wasserfreien Ver-
bindungen sollten mindestens 40 Gew.-% betragen und vor-
zugsweise über 60 Gew.-% liegen. Es können auch Gemische
von technischen Alkylenpolyaminen mit anderen Siedebe-
reichen und Amingehalten verfahrensgemäß mit eingesetzt
werden.

35

5 Eine Reaktorbase aus der Ethylenpolyaminherstellung, wie sie technisch anfällt und für die erfindungsgemäße Herstellung von Porosierungsmitteln besonders gut geeignet ist, hat folgende Zusammensetzung, ermittelt durch fraktionierte Destillation und Gaschromatographie:

10 (Die Zusammensetzungen beschreiben die üblichen Produktionschwankungen)

	15 - 25	Gew.-% Wasser	(17)
	3 - 20	" Ethylendiamin	(7)
15	0,1 - 0,5	" Piperazin	(0,2)
	0,0 - 0,8	" Tricyclisches Diamin	(0,1)
	0,0 - 0,3	" Ethanolamin	(0,1)
	10 - 20	" Triamin	(14)
	0,5 - 2	" Aminoethylpiperazin	(1)
20	15 - 25	" Tetramin	(19)
	10 - 20	" Pentamin	(16)
	5 - 10	" Hexamin	(7)
	3 - 9	" Heptamin	(5,6)
25	5 - 15	" höher siedende, harzartige Bestandteile	(9)
	1 - 6	" Salze, Asche	(4)
			101,4

30 Die in Klammern gesetzten Zahlen entsprechen einer typischen Reaktorbase, wie sie auch im später folgenden Beispielteil verwendet wird; die Zahlenwerte sind abgerundet und können um ca. ± 10 % ihres Wertes schwanken.

35

5 Bevorzugt werden weiterhin solche Amingemische eingesetzt,
die als sog. Tetraminsumpf bei der technischen Synthese
der Dialkylentriamine, insbesondere von Dipropylentriamin
und ganz besonders Diethylentriamin, aus Dihalogenalkanen
und Ammoniak nach Abdestillieren der Triaminfraktion an-
fallen.

10

Auf diese Weise fallen Amingemische an, die z.B.

- A) weniger als 10 Gew.-%, bevorzugt weniger als 1 Gew.-%
Triamine,
- 15 B) etwa 50 bis etwa 60 Gew.-%, bevorzugt etwa 52 bis
etwa 55 Gew.-% Tetramine,
- C) etwa 25 bis etwa 35 Gew.-%, bevorzugt etwa 29 bis
etwa 32 Gew.-% Pentamine,
- 20 D) etwa 10 bis etwa 20 Gew.-%, bevorzugt etwa 12 bis
etwa 15 Gew.-% Hexamine und
- E) etwa 1 bis etwa 15 Gew.-%, bevorzugt etwa 2 bis etwa
10 Gew.-% andere Bestandteile enthalten, wobei die
Summe der Komponenten A) + B) + C) + D) + E)
25 100 Gew.-% beträgt. Besonders bevorzugt werden beim
erfindungsgemäßen Verfahren basische Amide aus Öl-
säure oder Ölsäure enthaltenden Fettsäuregemischen
und dem als Tetraminsumpf anfallenden Amingemisch
eingesetzt.

30

35

5 Als wäßrige Zubereitungen der basischen Amide werden vor-
zugsweise teilweise oder vollständig an den Amingruppen
in Salzform überführte, in wäßrigem Medium dispergierte
bzw. gelöste basische Amide verwendet; vorzugsweise finden
10 die Acetate und/oder Formiate der basischen Amide Verwen-
dung.

Die Erfindung betrifft weiterhin die nach dem erfindungs-
gemäßen Verfahren hergestellten Papiere und papierähn-
lichen Materialien wie insbesondere Pappen.

15 Die erfindungsgemäßen Porosierungshilfsmittel werden vor-
wiegend in Form der 10 - 35 %igen wäßrigen Formulierung
hergestellt und transportiert, beim Einsatz im Papierstoff
kann jedoch bis auf Konzentrationen unter 1 % verdünnt
20 werden. Andererseits ist es auch möglich, die reinen ba-
sischen Amide dem Papierstoff zuzusetzen, wobei dann die
wäßrige Dispersion des Hilfsmittels in der Papierbütte in
situ entstehen und wirken kann.

25 Der Vorteil der erfindungsgemäßen Porosierungsmittel
besteht u.a. darin, daß zusätzliche Maßnahmen zur Verän-
derung der Papierporosität vermieden werden können, und
daß die mit Leimungsmitteln verträglichen Porosierungsmit-
tel in sehr geringen Einsatzmengen von 0,05 bis ca. 5,
30 vorzugsweise 0,2 bis 0,8 Gew.-%, bezogen auf Feststoff und
Papierstoff, verwendet werden können.

35

5 Als langkettige Fettsäuren und Fettsäuregemische können
prinzipiell alle Fettsäuren mit mehr als 9, vorzugsweise
mit mehr als 15 C-Atomen verwendet werden, die unter 30°C
(bei Normalbedingungen) schmelzen. Zumeist handelt es sich
um natürliche Fettsäuren wie Ölsäure, Elaidinsäure, Lein-
10 ölfettsäuren bzw. Sojaölfettsäuren und sonstige pflanz-
liche Fettsäuren, etwa Tallölfettsäure, aber auch aus
mineralischen Lagerstätten bzw. Erdöl gewinnbare Fett-
säuren oder Tranöl- bzw. Fischölfettsäuren mit 9 bis über
28 C-Atomen, insbesondere 15 - 25 C-Atomen, aber auch
15 synthetische durch Oxosynthese oder Fischer-Tropsch-Ver-
fahren oder Oxidationsverfahren oder Dimerisierungs- bzw.
Oligomerisierungsverfahren erhältliche, vorzugsweise mono-
funktionelle langkettige Fettsäuren sind in Betracht zu
ziehen. Vorzugsweise werden Ölsäure oder vorwiegend Öl-
säure enthaltende (technische) Fettsäuregemische verwen-
20 det.

Die Umsetzung der Fettsäuren mit den Polyalkylenpolyaminen
erfolgt nach Verfahren der Technik, vorzugsweise durch Er-
hitzen der Komponenten unter Wasserabspaltung, gegebenen-
25 falls unter Luftausschluß oder Schutzgas (N₂). Obgleich
auch andere Mengenverhältnisse bei der Amidherstellung zu
Produkten mit gewisser Wirksamkeit führen, werden die
besten Ergebnisse erzielt, wenn bei der Amidherstellung

30

35

5 solche Mengen an Fettsäuren und Polyalkylenpolyaminen zu-
sammengeführt werden, daß 40 - 100 % der in dem Amin bzw.
Amingemisch enthaltenen primären Aminogruppen durch
Carboxylgruppen ins Amid überführt werden können. Vorzugs-
weise sollen 55 - 100 % der primären Aminogruppen ins Amid
überführt werden. Der Einsatz überstöchiometrischer Fett-
10 säuremengen kann in Betracht gezogen werden.

Als Polyalkylenpolyamine werden zur Amidherstellung aus
Gründen der Zugänglichkeit weniger Polybutylen- oder Poly-
propylenpolyamine, sondern vorzugsweise Polyethylenpoly-
15 amine verwendet. Grundsätzlich werden solche Amine durch
Umsetzung von α , β -Dihalogenethan mit Ammoniak herge-
stellt. Grundsätzlich sind sämtliche bei dieser Synthese
anfallenden Polyamine, sofern ca. 50 und mehr % der primä-
ren Aminogruppen ins Amid überführt werden, erfindungsge-
20 mäß als Ausgangsamine in Betracht zu ziehen. Da jedoch
Ethylendiamin und Diethylentriamin sehr gesuchte
technische Zwischenprodukte sind, wird erfindungsgemäß
bevorzugt, die Polyethylenpolyamine mit mehr als 3 Amino-
gruppen einzusetzen, da diese als Nebenprodukte der Di-
25 und Triaminsynthese preiswert zur Verfügung stehen.

Solche Amine sind Triethylentetraminfraktionen, Tetra-
ethylenpentamin- und Pentaethylenhexaminfraktionen.

30 Von besonderem Interesse und überraschenderweise von aus-
gezeichneter Wirksamkeit im erfindungsgemäßen Porosie-
rungsmittel sind die nach Abdestillieren der Di- und
Triamine aus dem Reaktionsgemisch hinterbleibenden

35

Rückstandsgemische, die als Tetraminsumpf bezeichnet
5 werden.

Es ist nicht nur überraschend, daß ein derartig un-
spezifisches Gemisch verschiedenster linearer, verzweigter
und cyclischer Amine verschiedenster Basizität und ver-
10 schiedensten Molgewichts mit ausgezeichnetem Ergebnis für
die Porosierungswirkung anstelle einer durch einen spezi-
ellen Siedebereich definierten Aminfraktion eingesetzt
werden kann,

15 Es ist in besonderem Maße überraschend, daß festgestellt
werden konnte, daß mit derartigen breitverteilten Poly-
amingemischen Porosierungsmittel von gegenüber z.B. einer
reinen Tetraminfraktion verbessertem Wirkungsniveau erhal-
ten werden, was wiederum sowohl für sich als auch in Ver-
20 bindung mit der in Wegfall kommenden Notwendigkeit der
Fraktionierung der Polyalkylenpolyamine ein wesentlicher
technischer Fortschritt ist.

25 Es wurde überraschenderweise gefunden, daß man das hier
beschriebene Verfahren zur Gewinnung von Porosierungs-
mitteln noch weiter entscheidend verbessern kann, indem
man als einzusetzende Polyamine nicht etwa eine technische
Fraktion von z.B. Triethylentetramin, die noch dessen
30 Isomere und im gleichen Siedebereich liegende Begleit-
stoffe enthält, verwendet wird, sondern indem man die
Gesamtheit der bei der Polyethylenpolyaminsynthese aus α ,
 β -Dihalogenalkan und Ammoniak anfallenden Reaktionsproduk-
te, aus denen lediglich Alkylendiamin (Ethylendiamin) und

35

5 gegebenfalls Dialkylentriamin (Diethylentriamin) destil-
lativ abgezogen worden sind, als Ausgangsamin zur Umset-
zung mit den Fettsäuren verwendet. Dieses technische Amin-
gemisch, das eine Vielzahl verschiedenster Aminkomponenten
mit vorwiegend 4 und mehr Stickstoffatomen im Molekül ent-
10 hält, fällt als sogenannter "Tetraminsumpf" bei der Syn-
these des Dipropylentriamins bzw. insbesondere des Di-
ethylentriamins an und ist besonders leicht zugänglich.
Es wird als "Tetraminsumpf" bezeichnet und hat den Vor-
teil, daß bei seiner Verwendung keine aufwendigen weiteren
Destillations- und sonstigen Reinigungsschritte erforder-
15 lich sind, obgleich z.B. eine Grobreinigung mittels Aktiv-
kohle, Kieselerde, Austauschern, o.ä. Reinigungshilfen
durchaus in Betracht zu ziehen ist. Beispielsweise kann
aus Gründen der Eigenfarbe auch in Betracht gezogen
werden, eine unfraktionierte Destillation des Tetramin-
20 sumpfes vorzunehmen, um ihn von gegebenenfalls vorhandenen
höhermolekularen, zumeist tief gefärbten Harzbestandteilen
abzutrennen. Diese Operation ist jedoch im Prinzip nicht
erforderlich.

25 Als technische Amingemische zur Herstellung der basischen
Fettsäureamide kommen vorzugsweise technische Polyethylen-
polyamine, d.h. Tetraminsumpf aus der Synthese von tech-
nischem Diethylentriamin in Betracht.

30 Geeignet sind auch prinzipiell die entsprechenden tech-
nischen Polypropylenpolyamin-Schnitte. Von besonderem
Interesse ist technischer Triethylentetraminsumpf, d.h.
das nach der Abdestillation der Diethylentriaminfraktion
hinterbleibende Triethylentetramin und alle weiteren Amine
35 enthaltende Sumpfmateriale.

5 Als in dem technischen Tetraminsumpf vorkommende Kompo-
nenten kommen z.B. in Betracht: Aminoethylpiperazin,
Trisaminoethylamin, N,N'-Bisaminoethylpiperazin, amino-
ethylierte N-Aminoethylpiperazine in Form verschiedener
10 Isomerer sowie eine Reihe nicht identifizierter sonstiger
Verunreinigungen. Weiterhin z.B. Tetraethylenpentamin,
Pentaethylenhexamin, Hexaethylenheptamin und deren ver-
zweigte und cyclische Isomere sowie oligomere und polymere
Aminharze unbekannter Struktur.

15 Während das "technische" Triethylentetramin als Tetramin-
fraktion neben wenig definierten geringen Mengen als Be-
gleitstoffen im wesentlichen aus 4 Tetraminisomeren, näm-
lich einem linearen (Hauptanteil), einem verzweigten und
zwei Piperazinringe enthaltenden Isomeren besteht, sind
20 im sogenannten Tetraminsumpf neben diesen Begleitstoffen
und Isomeren in Mengen über 1 - 3 % noch die Pentamine
(etwa 30 %) mit ca. 5 Isomeren und die Hexamine (etwa
14 %) mit ca. 9 Isomerentypen, die linear, verzweigt, cyc-
lich sind, enthalten, außerdem natürlich auch noch höhere
Amintypen und sonstige Begleitstoffe. Die Tetramine,
25 Pentamine und Hexamine machen etwa 91 - 97 % des Tetramin-
sumpfes aus.

Die Gehalte der linearen Verbindungen sollten mindestens
30 20 Gew.-% betragen und vorzugsweise über 40 Gew.-% liegen.
Es können auch Gemische von technischen Polyalkylenpoly-
aminen mit niederen Siedebereichen und Amingehalten ver-
fahrensgemäß mit eingesetzt werden.

35

5 Bezogen auf die eingesetzte Menge an Aminfraktion bzw.
Tetraminsumpf werden die Fettsäuren zur Darstellung der
Amidvorstufe für die erfindungsgemäßen Porosierungsmittel
in solchen Mengen eingesetzt, daß 50 - 100 % der vorhan-
10 denen primären Aminogruppen in das Amid überführt werden
können. Das bedeutet, daß das resultierende basische Amid
pro Molekül vorzugsweise durchschnittlich noch mindestens
zwei basische Aminogruppen enthält.

15 Das ist dann der Fall, wenn z.B. 150 Gew.-Tle. technischem
Tetraminsumpfes mit etwa 1,5 Mol Ölsäure oder Fischfett-
säure oder Rizinolsäure zur Reaktion gebracht werden, und
die Acetylierung der basischen Amide nach der OH-Zahl-
Methode OH Zahlen von 150 bis 210 ergibt, während die
Säurezahlen unter 10 liegen sollten.

20 Die Herstellung der basischen Amide kann nach verschiede-
nen, dem Fachmann geläufigen Methoden erfolgen, beispiels-
weise sehr einfach dadurch, daß man berechnete Mengen
Tallölfettsäure und Amin, gegebenenfalls unter Stickstoff,
auf 180°C bis 220°C erhitzt und man das bei der Amidbil-
25 dung entstehende Wasser abdestilliert. Die Säurezahlen des
Amidierungsproduktes sollten unter 15, vorzugsweise unter
8 liegen.

30 Anschließend kann die Schmelze der entstandenen basischen
Amide nach Abkühlung auf einen geeigneten Temperaturbe-
reich, z.B. in der Nähe der etwa zwischen 30 und 70°C
liegenden Schmelzpunkte der Amide in Wasser dispergiert
und dabei unter gutem Rühren gegebenenfalls mit einem Dis-

35

5 pergierhilfsmittel umgesetzt werden. Sie wird dann nach
0,5 - 10 h Formulierzeit, vorzugsweise noch warm, gegebenen-
10 falls mit weiterem Wasser unter Abkühlung und weiterem
Rühren bei 10 - 80°C über 0,1 - 10 h, in eine 5 - 40
Gew.-%ige, vorzugsweise 10 - 25 Gew.-%ige Lösung, Suspen-
sion bzw. Emulsion überführt. Das geschieht im allgemeinen
15 durch einfaches Rühren, gegebenenfalls auch unter Einsatz
mechanischer Emulgiervorrichtungen.

Es kann auch in Betracht gezogen werden, die Amidschmelze,
vor dem Dispergieren in Wasser, mit untergeordneten Mengen
15 einer anorganischen oder organischen Säure als Dispergier-
hilfsmittel (vorzugsweise unter 20 %, insbesondere 0 -
10 % der zur Neutralisation erforderlichen Menge)
umzusetzen, um den Dispergierungsschritt zu erleichtern.

20 Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, wenn die bei der Dis-
pergierungsstufe anwesende Wassermenge geringer ist als
die späterhin in der wäßrigen Zubereitung enthaltene Was-
sermenge, da man dann die Einstellung der gewünschten
Porosierungsmittelkonzentration optimal mit einer erfin-
25 dungsgemäßen, gegebenenfalls in Betracht zu ziehenden und
viskositätsvermindernd wirkenden Elektrolytzugabe (z.B.
von NaCl-Lösung) kombinieren kann.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen wäßrigen Zube-
30 reitungen des basischen Fettamids werden als Dispergier-
hilfsmittel nicht nur in Mengen von 0 - ca. 15 Gew.-% ein-
zusetzende übliche Dispergierhilfsmittel wie Schutzkollo-
ide und/oder Emulgatoren auf anionischer, kationischer

35

oder nichtionischer Basis verstanden, sondern auch Zusätze
5 von Quarternierungsmitteln wie Estern und Amiden der
Halogenessigsäure, z.B. Chloracetamid, Propansulton,
Dimethylsulfat, Benzylchlorid, Alkylchlorid, Methylchlorid
und anderen α -Halogenalkanen, Ethylenoxid, vorzugsweise
Epichlorhydrin, in Mengen von 0,05 - 5 Äquivalent, bevor-
10 zugt 0,1 - 1 Äquivalent, bezogen auf im basischen Amid
enthaltene Aminogruppen. Bevorzugte Dispergierhilfsmittel,
die die Porosierungs- bzw. Volumenwirkung der erfindungs-
gemäßen Zusatzstoffe nicht nachteilig beeinflussen, sind
jedoch insbesondere anorganische, vor allem aber orga-
15 nische Säuren wie Halogenwasserstoffsäuren, Phosphor-,
Schwefel- oder Salpetersäure bzw. Fumar-, Malein-, Zitro-
nen-, Äpfel-, Bernsteinsäure oder Toluolsulfonsäuren ins-
besondere jedoch wegen der relativ geringen Korrosions-
neigung, verbunden mit guter Flüchtigkeit Ameisensäure
20 und/oder Essigsäure.

Diese Säuren, die vorzugsweise in solchen Mengen einge-
setzt werden, daß eine neutrale Reaktion (pH ca. 7) der
wäßrigen Formulierung resultiert, bilden mit dem frag-
25 lichen basischen Amid selbst ein emulgierend bzw. disper-
gierend wirkendes Salz, welches die Stabilisierung der
wäßrigen Formulierung der erfindungsgemäßen als Porosie-
rungsmittel wirksamen basischen Fettamine gewährleistet.
Es kann auch in Betracht gezogen werden, geringere oder
30 höhere Säurezusätze vorzunehmen, wenn z.B. die Reaktion
der Papiermasse im schwach basischen oder im sauren Be-
reich belassen werden soll.

35

5 Im Bereich der Feststoffgehalte über 10 Gew.-% haben die
erfindungsgemäß beschriebenen wäßrigen Zubereitungen bis-
weilen eine breiige Konsistenz, die zu Handhabungsschie-
rigkeiten führen kann. Es können dann den Zubereitungen
0,05 - 5, vorzugsweise 0,1 - 1 Gew.-% (bezogen auf Fest-
stoff), an Elektrolyten zugesetzt werden, wodurch eine
10 Verflüssigung bewirkt wird. Das geschieht am zweckmä-
ßigsten in der letzten Verdünnungsstufe der Porosierungs-
mittelzubereitung, indem man die gewünschte Elektrolymenge
z.B. NaCl im für die abschließende Verdünnung vorgesehenen
Wasser auflöst und so einbringt.

15 Obgleich es auch möglich ist, den Elektrolyten von vorn-
herein bzw. bereits bei der ersten oder zweiten Wasserzu-
gabe zuzusetzen, hat es sich am wirkungsvollsten erwiesen,
den Elektrolyten möglichst am Schluß des Verdünnungspro-
zesses einzuarbeiten. Hierdurch erhält man Zubereitungen,
20 die bei Feststoffgehalten über 10 Gew.-% dünnflüssigen
Charakter haben und nicht nachdicken.

25 Als Elektrolyte kommen neben organischen Salzen wie
Ammonium- oder Alkaliformiaten, -acetaten, -benzoaten,
-phosphonaten oder -sulfonaten vorzugsweise anorganische
Salze wie Ammonchlorid, Kaliumchlorid, Calciumchlorid,
Zink-, Magnesiumchlorid, Aluminiumchlorid oder insbeson-
dere Natriumchlorid in Betracht, obgleich auch lösliche
30 Chloride, Nitrate, Sulfate, Phosphate, Carbonate anderer
Elemente und auch Säuren oder Basen selbst prinzipiell
geeignet sind.

5 Die erhaltenen gebrauchsfertigen wäßrigen Zubereitungen
der Porosierungsmittel haben Feststoffkonzentrationen von
5 - 40, vorzugsweise von 10 bis 35 Gew.-%. Diese Zuberei-
tungen werden bei ihrer Anwendung auf die dann erforder-
lichen Konzentrationen weiter verdünnt, z.B. auf Konzen-
10 trationen unter 5 Gew.-%, wie sie auch bei der Papier-
leimung üblich sind.

Die erfindungsgemäßen Hilfsmittel haben den Vorteil, bei
sehr guter Wirksamkeit in Form ihrer wäßrigen Zuberei-
15 tungen quasi unbegrenzt lagerstabil zu sein sowie auch
keine Zusätze von Alaun (Leimungsmitteln) oder katio-
nischen oder anionischen Hilfsmitteln zu erfordern, ob-
gleich ein Zusatz von Füllstoffen oder solchen Hilfs-
mitteln z.B. auf Basis kationischer Stärke, quaternierten
20 Polyaminen, quaternierten Polyamidaminen, quaternierten
basischen Formaldehydharzen, Methylcellulose, Carboxy-
methylcellulose, Ligninsulfonsäure, Stärken und Poly-
sacchariden verschiedenster Genese, Xanthan, Pullulan,
Chitosan, Polymerisaten oder Copolymerisaten von (Meth)-
Acrylsäure, Malein-, Fumar-, Itaconsäure oder sonstigen
25 Polymeren und Copolymeren mit gegebenenfalls in Salzform
vorliegenden Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen, Kollagen,
Gelatine, Alginaten und Karagenaten oder auch substantiven
oder reaktiven Farbstoffen durchaus in Betracht zu ziehen
und möglich ist.

30 Ihre Wirksamkeit wird durch Weißtöner nicht verschlech-
tert. Die wäßrigen Zubereitungen lassen sich ohne zu-
sätzliche Emulgiermittel herstellen.

35

5 Die Porosierungsmittel sind allein oder in Kombination
mit Leimungsmitteln gut geeignet zur Opaleszierung,
Porosierung und Volumenerhöhung von Papier, können
selbstverständlich aber auch zu anderen Papiermodifi-
10 zierungen eingesetzt werden. Sie können nicht nur bei
holz-, kreidehaltigen oder kaolinhaltigen-, Schrenz-, bzw.
Recycling-Papieren verwendet werden, sondern auch bei
solchen, die keinen oder einen andersartigen Füllstoff
enthalten, wie z.B. Talkum oder Gips. Ebenso sind sie zur
15 Modifizierung von cellulosischen und anderen Materialien
wie Pappe, Textilmaterial, Leder, Karton oder Holzspan-
platten bzw. Dämmplatten oder Gips bzw. Gipskartonplatten
geeignet.

20 Ein wesentlicher Vorteil der neuen Porosierungsmittel
besteht darin, daß zusätzliche Maßnahmen zur Veränderung
der Papierporosität vermieden werden können, und daß die
mit Leimungsmitteln verträglichen Porosierungsmittel in
sehr geringen Einsatzmengen von 0,05 bis ca. 5, vorzugs-
weise 0,2 bis 0,8 Gew.-%, bezogen auf Feststoff und
25 Papierstoff, verwendet werden können.

30 Im folgenden soll die Erfindung beispielhaft erläutert
werden; die angegebenen Teile und Prozente beziehen sich
auf das Gewicht, sofern nichts anderes vermerkt ist.

35

35

Beispiel 1 und 2 (Vergleichsbeispiele)

5

Es wird ein der DE-OS 28 38 270 entsprechendes Leimungs-
mittel hergestellt (Hilfsmittel A).

Herstellung des di-basischen Amids A

10

170 Teile Stearinsäure werden aufgeschmolzen und mit 43,8
Teilen technisch reinem Triethylentetramin verrührt (Mol-
verhältnis ca. 2 : 1). Dann wird unter N₂ die Temperatur
auf 190°C erhöht und alles Flüchtige abdestilliert. Nach
15 6 h ist eine Säurezahl von 1,9 erreicht. Der Schmelzbe-
reich des Amids liegt bei 87 - 107°C.

Hilfsmittel A

20

201,6 Teile basisches Amid werden bei 120°C mit 3,7 Teilen
Epichlorhydrin 30 Minuten verrührt. Dann setzt man 70
Teile Wasser und anschließend 32,3 Teile Epichlorhydrin
hinzu und rührt bei 100 - 120°C 1 h. Anschließend setzt
man 1182 Teile auf ca. 95°C vorerhitztes Wasser hinzu und
25 rührt die gebildete Emulsion ca. 1 h unter schwachem
Rückfluß. Man kühlt auf ca. 40°C ab und versetzt die
breiige Emulsion mit einer Lösung von 1,2 Teilen NaCl in
92 Teilen Wasser, wobei eine dünnflüssige ca. 15 %ige
Leimungsmittelzubereitung entsteht.

30

Das folgende Vergleichsbeispiel, Hilfsmittel B wird nun-
mehr mit Ölsäure anstelle von Stearinsäure durchgeführt.

35

5 Die tabellarisch festgehaltenen Prüfwerte zeigen, daß bei
Hilfsmittel A eine relativ geringe Porosierungswirkung bei
guter Leimung gegeben ist, während bei Hilfsmittel B keine
Leimung, aber eine mäßige Porosierungswirkung gegeben
ist.

10 Beispiel 3

Hier wird die gute Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Porosierungsmittel im Vergleich zu den Hilfsmitteln A und B verdeutlicht:

15 Es wird wie bei Herstellung des Amids A gearbeitet, jedoch die Stearinsäure durch Ölsäure ersetzt. Das etwa bei 64°C schmelzende basische Amid wird wie bei Hilfsmittel A weiterverarbeitet, es werden jedoch anstelle von insgesamt
20 36 Teilen Epichlorhydrin 16 Teile Ameisensäure eingesetzt. Es resultiert eine neutrale Porosierungsmitteldispersion, Feststoffgehalt ca. 13 %.

25 Beispiel 4

Es wird wie bei Beispiel 3 gearbeitet, geändert werden folgende Punkte:

30 Anstelle von reiner Ölsäure wird Sojaölsäure verwendet, anstelle von Triethylentetramin wird ein technischer Tetraminsumpf, der ungefähren Zusammensetzung weniger als 1 Gew.-% Triamine, 52 Gew.-% Tetramine, 30 Gew.-% Pentamine, 13 Gew.-% Hexamine und 4 Gew.-% andere Bestandteile

35

5 verwendet, anstelle von 16 Teilen Ameisensäure werden 24
Teile Essigsäure verwendet.

10 Man erhält eine ca. 13 %ige Dispersion des Porosierungs-
mittels. Die Tabelle der Prüfwerte zeigt die besonders
gute Wirkung des zur Amidherstellung verwendeten Tetramin-
sumpfes.

Beispiel 5

15 Analog zur Herstellung des Amids A bzw. B wird ein Amid
hergestellt aus 5.100 Teilen Tallölfettsäure und 1.314
Teile Tetraminsumpf der in Beispiel 4 angegebenen unge-
fähren Zusammensetzung. Das resultierende Amid schmilzt
um 41° C und hat eine Säurezahl von 6,3. 202 Teile des
20 Amids werden mit 29 Teilen Essigsäure verschmolzen, wobei
die Temperatur nicht über 80° C liegt. Das gebildete Salz
hat einen Schmelzpunkt um 63° C. Dieses Salz kann in pulve-
risierter und gegebenenfalls durch Pudern mit Clay,
Kieselsäure oder Talkum stabilisierter Form dem Papieran-
satz in der Bütte beigegeben werden, oder zuvor als
25 solches zu einer wäßrigen Hilfsmittelformulierung mit 15 %
Feststoffgehalt aufgelöst werden, indem man die gegeb-
enenfalls zerkleinerte Schmelze (150 Teile) in 85 Teile
80° C warmen Wassers unter guten Rühren dispergiert und
kaltrührt.

30

Die so erhaltene 15 %ige Dispersion ist direkt als Poro-
sierungsmittel einsetzbar.

35

Beispiel 6

5

Es wird wie in Beispiel 5 gearbeitet, anstelle von Tallölfettsäure wird Fischölfettsäure eingesetzt, die einen Anteil von ca. 60 - 70 % an C₂₂-Fettsäuren enthält.

10

In der folgenden Tabelle werden in Vergleich der Beispiele 1 - 6 folgende Prüfteile aufgeführt:

Leimung:

15

Als Beurteilungskriterium für die Leimung wird die sogenannte Tinten-Schwimmprobe benutzt: Man legt einen mit dem zu testenden Mittel ausgerüsteten Papierstreifen auf die Oberfläche einer mit Normtinte gemäß DIN 53 126 gefüllten Schale und prüft die Zeit, die vergeht, bis die Tinte auf

20

die dem Betrachter zugekehrte Seite des aufgelegten Papiers durchschlägt. Dieser Test liefert bei standardisierter Durchführung eine sehr gute Beurteilungsmöglichkeit für verschiedene Leimungsmittel.

25

Opazität:

Zur Beurteilung der Opazität wird die Methode nach DIN 53 146 benutzt, die die Opazität in % angibt, so daß bei hohen %-Werten hohe Undurchsichtigkeit gegeben ist.

30

Die Papierdicke beträgt im Vergleich und den Beispielen 0,11 mm.

35

Porosierung:

5

Zur Beurteilung der Porosität wird die Methode nach DIN 53 120 angewendet und die Durchlässigkeit in ml Luft/Min. bestimmt.

10

Die Papierdicke beträgt im Vergleich und in den Beispielen 0,11 mm.

Volumenveränderung:

15

Das Volumengewicht wird bei gegebener Papierdicke von 0,11 mm aus dem Flächengewicht bestimmt und in kg/dm² angegeben, d.h. das Gewicht einer Volumeneinheit wird als Maß für eine evtl. Volumenveränderung bei gegebenem Stoffeinsatz benutzt.

20

Die erfindungsgemäßen Porosierungsmittel werden beispielhaft auf alaufreiem, kreidehaltigem Papier geprüft:

25

In 200 ml Leitungswasser werden 5 g einer Mischung aus 50 g Fichten-Sulfitzellstoff, und 25 g Kreide aufgeschlämmt. Dann werden x % des Porosierungsmittels (Feststoff bezogen auf Zellstoff plus Füllstoff) hinzugerührt. Dann wird ohne Zusatz eines Fixiermittels mit Wasser auf ca. 1 Liter aufgefüllt und auf einem Blattbildner das Papierblatt hergestellt. Dieses wird abgesaugt, abgepreßt und auf einem Trockenzyylinder bei 90 und 110° C 5 Min. getrocknet. Aus dem Blatt werden für die Prüfungen Musterstücke, z.B. für die Tintenschwimmprobe Streifen (2 cm x 6 cm) geschnitten und ausgeprüft.

35

5 Es wurden folgende tabellarisch aufgeführten Beurteilungen gefunden. Als Vergleich dienen die Produkte aus den Beispielen 1 und 2 sowie als Beispiel Nr. 0 ein nicht geleimtes und nicht mit Porosierungsmitteln behandeltes Papier.

10 Die Beurteilungen der Opazität und Porosität wurden auch an Papieren durchgeführt, die auf einer Versuchspapiermaschine hergestellt wurden.

15	<u>Beispiel Nr.</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>
	Produkt aus Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	0
20	Leimung Sek.	900	12	8	10	9	11	2
	Opazität ca. %	72	77	80	82	81	82	71
	Porosität ca. ml/min	380	410	620	790	800	768	300
25	Volumen	+15	+15	+35	+49	+51	+50	±0
	Einsatzmenge %	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	--

30 Tabellarische Darstellung der Beurteilung verschiedener Porosierungsmittelzubereitungen.

35 Aus den Tabellenwerten geht die Überlegenheit der bei 30° C nichtkristallinen Fettsäuren hervor sowie der negative Einfluß der Quarternierung und der besonders positive Einfluß des im Tetraminsumpf vorliegenden Amingemisches.

Beispiel 7 (erfindungsgemäß)

5

Analog zur Herstellung des dibasischen Amids A wird ein Amid hergestellt aus 5500 Teilen technischer Ölsäure und 1500 Teilen Reaktorbase der ungefähren Zusammensetzung (in Gew.-%):

10

17 % Wasser, 7 % Ethylendiamin, 0,2 % Piperazin, 0,1 % tricyclisches Diamin, 0,1 % Ethanolamin, 14 % Triamin, 1 % Aminoethylpiperazin, 19 % Tetramin, 16 % Pentamin, 7 % Hexamin, 5,6 % Heptamin, 9 % höher siedende harzartige Bestandteile und 4 % Salz und Asche. Die Zahlen sind abgerundet und können um ca. ± 10 % ihres Wertes schwanken.

15

20

Das resultierende Amid schmilzt um 45°C und hat eine OH-Zahl von 128 und eine Säurezahl von 5,0. 200 Teile des Amids werden mit 35 Teilen Essigsäure verschmolzen, wobei die Temperatur nicht über 80°C liegt. Das gebildete Salz hat einen Schmelzpunkt um 63°C . Dieses Salz kann in pulverisierter und gegebenenfalls durch Pudern mit Clay, Stärke, Kieselsäure oder Talkum stabilisierter Form dem Papieransatz in der Bütte beigegeben werden, oder zuvor als solches zu einer wässrigen Hilfsmittelformulierung mit ca. 15 % Feststoffgehalt aufgelöst werden, indem man die Schmelze (bei 80°C) in 1000 Teilen 80°C warmen Wassers unter gutem Rühren dispergiert und auf 50°C abkühlt. Dann setzt man eine Lösung von 1,15 Teilen Kochsalz in 100 Teilen Wasser hinzu und rührt unter Abkühlen auf $20 - 25^{\circ}\text{C}$.

25

30

35

Die in der Tabelle aufgeführten Prüfwerte zeigen deutlich die erfindungsgemäß erzielbare Verbesserung der Porosierungswirkung.

Beispiel 8 (erfindungsgemäß)

5

Es wird wie in Beispiel 7 gearbeitet, anstelle von Ölsäure wird Tallölsäure eingesetzt.

10

In der folgenden Tabelle werden im Vergleich die Beispiele 1, 7 und 8 aufgeführt:

Leimung

15

Als Beurteilungskriterium für die Leimung wird die sogenannte Tinten-Schwimmprobe benutzt: Man legt einen mit dem zu testenden Mittel ausgerüsteten Papierstreifen auf die Oberfläche einer mit Normtinte gemäß DIN 53 126 gefüllten Schale und prüft die Zeit, die vergeht, bis die Tinte auf die dem Betrachter zugekehrten Seite des aufgelegten Papiers durchschlägt. Dieser Test liefert bei standardisierter Durchführung eine sehr gute Beurteilungsmöglichkeit für verschiedene Leimungsmittel.

20

Opazität:

25

Zur Beurteilung der Opazität wird die Methode nach DIN 53 146 benutzt, die die Opazität in % angibt, so daß bei hohen %-Werten hohe Undurchsichtigkeit gegeben ist.

30

Die Papierdicke beträgt im Vergleich und in den Beispielen 0,11 mm.

Porosierung:

35

Zur Beurteilung der Porosität wird die Methode nach DIN 53 120 angewendet und die Durchlässigkeit in ml Luft/Min. bestimmt.

5 Die Papierdicke beträgt im Vergleich und in den Beispielen
0,11 mm.

Volumenveränderung:

10 Das Volumengewicht wird bei gegebener Papierdicke von
0,11 mm aus dem Flächengewicht bestimmt und in kg/dm^2
angegeben, d. h. das Gewicht einer Volumeneinheit wird als
Maß für eine evtl. Volumenveränderung bei gegebenem Stoff-
einsatz benutzt.

15 Die erfindungsgemäßen Porosierungsmittel werden beispiel-
haft auf alaufreiem, kreidehaltigen Papier geprüft:

20 In 200 ml Leitungswasser werden 5 g einer Mischung aus je
50 % Birkensulfat- und Kiefernulfatzellstoff (Mahlgrad
35° SR) aufgeschlämmt. Dann werden X % des Porosierungs-
mittels (Feststoff bezogen auf Zellstoff plus Füllstoff)
hinzugerührt. Dann wird ohne Zusatz eines Fixierungs-
mittels mit Wasser auf ca. 1 Liter aufgefüllt und auf einem
Blattbildner (Rapid-Köthen) das Papierblatt hergestellt.
25 Dieses wird abgesaugt, abgepreßt und auf einem Vacuum-
trockner bei 90° C 5 Minuten getrocknet. Aus dem Blatt wer-
den für die Prüfungen Musterstücke, z. B. für die Tinten-
schwimmprobe Streifen (2 cm x 6 cm) geschnitten und ausge-
prüft. Das Flächengewicht beträgt ca. 100 g/m^2 .

30 Es wurden folgende tabellarisch aufgeführten Beurteilungen
gefunden. Als Vergleich dient das Produkt aus Beispiel 1
(Hilfsmittel A) sowie als Beispiel 0 ein nicht geleimtes
und nicht mit Porosierungsmitteln behandeltes Papier.

35

5 Die Beurteilungen der Opazität und Porosität wurden auch an Papieren durchgeführt, die auf einer Versuchspapiermaschine hergestellt wurden.

	<u>Beispiele Nr.</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
10	Produkt aus Beispiel Nr.	1	7	8	0
	Leimung Sek.	900	5	6	2
15	Opazität ca. %	83	88	88	83
	Porosität ca. ml/min	145	225	218	140
	Volumen (relativ)	+2,9	+8,0	+7,1	± 0
20	Einsatzmenge %	0,7	0,7	0,7	0,7

25 **Tabellarische Darstellung der Beurteilung verschiedener Porosierungsmittelzubereitungen, die angegebenen Werte stellen Durchschnittswerte aus je 5 Versuchen dar.**

30 Aus den Tabellenwerten geht die Überlegenheit der bei 30°C nichtkristallinen Fettsäuren hervor, und der eine ausgezeichnete Verbesserung bewirkende Einfluß des als Reaktorbase bezeichneten Amingemisches.

Beispiel 4

35 Auf einer Papiermaschine wird auf der Basis eines aus gemischtem Altpapier hergestellten Papierstoffs unter Ver-

5 wendung von 0,075 % eines Retentionsmittels auf Basis
Polyamidamin ein Papier mit einem Flächengewicht von
ca. 100 g/m₂ hergestellt.

10 Wird dem Papierstoff vor dem Auflauf an der Maschine nun
eine Menge von 0,3 % Porosierungsmittel gemäß Beispiel 7
zugesezt (bezogen auf Feststoff), so erhöht sich das
Volumen des die Maschine in getrocknetem Zustand ver-
lassenden Papiers um 7,5 %.

15

20

25

30

35

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung von Papier oder papier-
ähnlichen Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß
man dem Papierstoff basische Amide langkettiger,
unter 30°C schmelzender Fettsäuren oder Fettsäure-
gemische zusetzt.

10

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man die basischen Amide in wäßriger Zubereitung
einsetzt.

15

3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 - 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man solche Amide einsetzt, die durch
Umsetzung von langkettigen, unter 30°C schmelzenden
Fettsäuren oder Fettsäuregemischen mit Polyalkylen-
polyaminen unter Umsetzung von 50 - 100 % der pri-
mären Aminogruppen herstellbar sind.

20

4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man für die Amidbildung Polyethylen-
polyamine mit mehr als drei Amingruppen im Molekül
einsetzt.

25

5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 - 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man für die Amidbildung Triethylen-
tetramin, Tetraethylenpentamin oder Pentaethylen-
hexamin, vorzugsweise in Form technisch reiner Frak-
tionen einsetzt.

30

35

- 5
6. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß man für die Amidbildung Amingemische einsetzt, die als Tetraminsumpf bei der technischen Synthese der Dialkylentriamine, insbesondere von Di-propylentriamin und ganz besonders Diethylentriamin, aus Dihalogenalkanen und Ammoniak nach Abdestillieren der Triaminfraktion anfallen, einsetzt.
- 10
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man für die Amidbildung Amingemische einsetzt, die bei der technischen Herstellung von Diethylentriamin und Ethylendiamin aus 1,2-Dichlorethan und Ammoniak anfallen.
- 15
8. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Ölsäure oder Ölsäure enthaltende Fettsäuregemische einsetzt.
- 20
9. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß man in wäßrigem Medium dispergierte oder gelöste basische Amide, vorzugsweise in Form der Acetate und/oder Formiate verwendet.
- 25
10. Papiere und papierähnliche Materialien, insbesondere Pappen, hergestellt gemäß den Ansprüchen 1 - 9.
- 30
- 35



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY, Band 51, Nr. 7, Januar 1981, Seite 774, Nr. 7163, Appleton, Wisc., US; & JP - A - 80 67 095 (HITACHI CHEMICAL CO.) 20-05-1980 * Zusammenfassung, Zeilen 1-8 *	1-5,8	D 21 H 3/12
X	--- GB-A-1 030 396 (ICI ORGANICS) * Seite 1; Beispiele 9-14 *	1-3,8	
A	--- DE-B-1 012 165 (AMERICAN CYANAMID) * Spalten 1-3 *	1-5,9,10	
A	--- EP-A-0 088 272 (BAYER) * Ansprüche 1,2; Seite 4, Zeile 16 - Seite 6, Zeile 12 *	1-5,8	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
A	--- FR-A- 884 560 (I.G. FARBEN)		D 21 H
A	--- EP-A-0 008 761 (BAYER)		
A	--- EP-A-0 005 201 (BAYER)		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23-07-1986	Prüfer NESTBY K.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			