Veröffentlichungsnummer:

0 357 866 A2

© EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89106679.7

(51) Int. Cl.5: D21H 17/45

22) Anmeldetag: 14.04.89

3 Priorität: 06.08.88 DE 3826825

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 14.03.90 Patentblatt 90/11

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

Anmelder: Giulini Chemie GmbH Giulinistrasse 2 Postfach 150 480 D-6700 Ludwigshafen/Rhein(DE)

② Erfinder: Ulubay, Hasan, Dr.

Pfalzring 214

D-6704 Mutterstadt(DE)

Erfinder: Bung, Josef

Mainzer Strasse 13

D-6703 Limburgerhof(DE) Erfinder: Bertram, Hans-Joachim

In der Hube 5

D-5423 Braubach(DE)

64 Kationische Leimungsmittel für Papier.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind stabile, wässerige kolloiddisperse Lösungen des Salzes von Copolymeren, die aus den Monomeren N,N-Dimethylaminoethylacrylat und/oder -methacrylat, sowie aus dem Methacrylsäure- und/oder Acrylsäureester eines C10 bis C22 Fettalkohols, Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und Methylacrylat und/oder -methacrylat aufgebaut sind. Die Copolymerisate lassen sich durch radikalisch initiierte Lösungsmittelpolymerisation herstellen. Sie entfalten eine hohe Leimungswirkung bereits in geringer Konzentration und sind gegen Elektrolyte besonders stabil.

EP 0 357 866 A2

Kationisches Leimungsmittel für Papier

Die vorliegende Erfindung betrifft stabile, wässerige, kolloiddisperse Lösungen von Copolymeren, die aus den Monomeren N, N-Dimethylaminoethylacrylat und/oder -methacrylat, sowie aus dem Methacrylsäure- und oder Acrylsäureester eines C10 bis C22 Fettalkohols, Acryl- und/oder Methacrylsäure und Methylacrylat und/oder -methacrylat aufgebaut sind. Gegebenenfalls enthalten die Copolymeren noch n-Butyl(meth)acrylat und/oder i-Butyl(meth)acrylat. Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung die Herstellung dieser Copolymeren durch radikalisch initiierte Lösungsmittelpolymerisation und schließlich die Verwendung dieser Copolymeren als kationisches Papierleimungsmittel.

Die Herstellung und Verwendung von wässerigen, kationenaktiven Polymerdispersionen zur Leimung von Papier ist schon lange bekannt.

10

So wird in CP DE-AS 1 696 326 eine wässerige kationische Kunststoffdispersion zur Oberflächenleimung beschrieben, die durch Mischpolymerisation von in Wasser schwerlöslichen, olefinisch ungesättigten Verbindungen mit N -oder C -vinylsubstituierten aromatischen Verbindungen oder deren Salzen, die im Kern oder in den Seitenketten mindestens ein quartäres N-Atom enthalten, gebildet worden ist. Die Polymerisation wird in Gegenwart von kationenaktiven und gegebenenfalls von nichtionogenen Dispergiermitteln durchgeführt. Ein Nachteil dieses Leimungsmittels wird in der schlechten Verträglichkeit mit anionischen Produkten, die bei der Papierherstellung gleichzeitig eingesetzt werden können, gesehen. So kann z.B. die Wirksamkeit optischer Aufheller durch die vorbekannten kationischen Polymerisate stark herabgesetzt oder sogar völlig unterbunden werden.

Ein verbessertes Verfahren zur Oberflächenleimung von Papier wird in der DE-OS 2 040 692 beschrieben, in der auch wasserlösliche Salze von statistischen Copolymerisaten als Leimungsmittel vorgeschlagen werden. Als Monomere, die in diesem Leimungsmittel enthalten sind, werden genannt: Acrylsäure und/oder Methacrylsäure als carboxylhaltige Monomere, alpha Olefine und nicht basische, polymerisierbare Verbindungen wie Methacrylsäuremethylester oder Acrylsäuremethylester, Acrylamid, Acrylnitril u.a. Die Herstellung der Copolymerisate erfolgt vorzugsweise durch radikalische Suspensions- oder Fällungspolymerisation. Die Leimungsmittel gemäß DE-OS 2 040 692 sollen alkalifest sein und eine gute Füllstoffverträglichkeit aufweisen.

In der DE-OS 3 401 573 werden Papierleimungsmittel offenbart, die besonders für Schrenzpapier, d.h. für Papier aus einem Recyclingprozeß geeignet sein sollen. Ihre Herstellung erfolgt derart, daß man zunächst in einem wässerigen Medium eine wasserlösliche kationische, chemisch einheitlich aufgebaute Terpolymerverbindung aus N,N-Dimethylaminoethylacrylat und/oder -methacrylat, Styrol und Acrylnitril herstellt, in der die N,N-Dimethylaminogruppen teilweise quarterniert und die restlichen protoniert sind und anschließend in dieser Lösung eine radikalische Emulsi onspolymerisation von Acrylnitril und/oder -Methacrylnitril mit Styrol und Acrylsäure -und/oder Methacrylsäureester mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest durchführt. Die N,N-Dimethylaminoethylacrylat und/oder methacrylat enthaltende Terpolymerverbindung stellt bei der radikalischen Emulsionspolymerisation den kationischen Emulgator dar. Wie die Praxis gezeigt hat, weist auch dieses Leimungsmittel in vielen Fällen eine noch nicht zufriedenstellende Leimungswirkung auf.

Die vorliegende Erfindung hatte die Aufgabe, ein neues kationisches Leimungsmittel für Papier zu finden, das bereits in geringer Konzentration hohe Leimungswirkung zeigt und darüberhinaus einfach und kostengünstig herstellbar ist.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß die gestellte Aufgabe mit einem kationischen Leimungsmittel in Form einer stabilen, wässerigen, kolloiddispersen Lösung des Salzes eines Copolymeren, bestehend aus den Monomeren a) bis f) gemäß Patentanspruch 1 gelöst werden kann. Der Stickstoffgehalt des Copolymeren sollte 100 bis 200 mMol pro 100 g der Gewichtssumme der Monomeren a) bis f) betragen. Das Salz des Copolymeren kann sowohl das Salz einer anorganischen, als auch einer organischen Säure sein. Ameisensäure und Essigsäure sind zur Salzbildung besonders geeignet. Die Neutralisation des Copolymeren kann ganz oder teilweise erfolgen. Erfindungsgemäß wird mindestens soweit neutralisiert werden, daß die Wasserzugabe kolloidale Lösungen entstehen.

Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist das Salz des Copolymeren mit Epichlorhydrin ganz oder teilweise quarterniert. Das molare Verhältnis von Epichlorhydrin zu dem Aminstickstoff des N,N-Dimethylaminoethylacrylates bzw. N,N-Dimethylaminoethylmethacrylates kann 0,5 bis 2 zu 1 betragen, wobei ein Molverhältnis von 1 bis 1,5 zu 1 besonders vorteilhaft ist.

Die kationischen Leimungsmittel gemäß Erfindung sind erhältlich durch eine radikalisch initiierte Lösungsmittelpolymerisation, wobei das Lösungsmittel ein mit wassermischbares Lösungsmittel ist, in dem sich sowohl die Monomeren , als auch das entstandene Copolymerisat lösen. Vorzugsweise wird als

wassermischbares Lösungsmittel Isopropanol eingesetzt.

Die Lösungsmittelpolymerisation wird durchgeführt in einem Reaktionsgefäß in das bei Raumtemperatur nacheinander Isopropanol und die Monomeren a) bis f) eingetragen werden. Der Anteil des Monomeren a) wird so gewählt, daß der Stickstoffgehalt 100 bis 200 mMol pro 100 gr. der Gewichtssumme der Komponenten a) bis f) beträgt. Diese Mischung wird in den Beispielenbei einer Rührerdrehzahl von 120 bis 160 U/Min gerührt und ca. 10 Minuten mit einem Inertgas, z.B. Stickstoff, gespült. Anschließend fügt man den in Isopropanol aufgeschlämmten Radikalinitiator hinzu. Danach wird die Reaktionstemperatur innerhalb von 20 Minuten auf 80 Grad C eingestellt. Die Inertgaszufuhr wird daraufhin abgestellt. Unter die sen Bedingungen startet die Polymerisation der Monomeren und erreicht nach ca 70 Minuten den gewünschten Polymerisationsgrad. Die Neutralisierung erfolgt im Anschluß an die Polymerisation durch Zugabe von Säure, vorzugsweise durch Ameisen-, Essig- und/oder Salzsäure. Die Quarternierung der Stickstoffgruppen wird im Anschluß an die Neutralisation mit der Säure vorgenommen, vorzugsweise mit Epichlorhydrin, und zwar derart, daß das molare Verhältnis von Epichlorhydrin zu Aminstickstoff im fertigen Copolymerisat 0,5 - 2,0 : 1,vorzugsweise 1,0 - 1,5 : 1 beträgt.

Das so hergestellte Copolymerisat läßt sich als besonders hochwirksames Leimungsmittel in der Oberflächenleimung von Papier einsetzen und ist gegen Elektrolyte stabil. Es zeigt auch gute Wirkung als Masseleimungsmittel.

Das neue Leimungsmittel ist aufgrund seiner niedrigen Viskosität und der guten Verdünnbarkeit mit Wasser sehr gut zu handhaben. Die Rheologie der Stärkeflotte bleibt unbeeinflußt. Aus diesem Grund kann das neue Produkt auch in schnellaufenden Papiermaschinen mit Vorteil eingesetzt werden. Die hier herausgestellte gute Stärke- und Elektrolytstabilität des erfindungsgemäßen Leimungsmittels verhindert Ausfällungen und dadurch bedingte Ablagerungen auf den Walzen der Leimpresse, wodurch Störungen des Produktionsablaufs verhindert werden.

Die Monomeren a) bis f) sind im Handel erhältliche Verbindungen die in ihrer Handhabung keinerlei Probleme verursachen. Die radikalisch initiierte Lösungsmittelpolymerisation wird unter Zuhilfenahme von bekannten, in Radikale zerfallenden Initiatoren, durchgeführt. Als Initiatoren können z.B. Azobisisobutyronitril, Dibenzoylperoxid, Dilaurylperoxid eingesetzt werden. Man verwendet die Initiatoren in Mengen von 0.05 - 2,0 Gew.%, bezogen auf die Gewichtssumme der Monomeren.

Nach erfolgter Neutralisation und Quarternierung, sowie nach Wasserzugabe erhält man eine klare bis schwach trübe, nahezu farblose, wässerige, kolloidale Lösung des erfindungsgemäßen kationischen Oberflächenleimungsmittels. In den nachfolgenden Beispielen werden die hervorragende Leimungswirksamkeit und technische Überlegenheit des neuen kationischen Oberflächenleimungsmittels aufgezeigt.

35 Beispiel 1

Als Reaktionsgefäß dient ein extern beheizbarer Doppelmantelkolben mit einem Fassungsvermögen von 500 ml, der mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer, Gaseinlaß, Blasenzähler und Tropftrichter mit Gasausgleich ausgestattet ist. Im Kolben werden bei Raumtemperatur nacheinander vorgelegt:

40 20,0 g Isopropanol

32,0 g Methacrylsäuremethylester (0,32 Mol)

16,5 g Methacrylsäureester eines C 16-C 18-Fettalkohols (0.05 Mol)

15,7 g N,N-Dimethylaminoethylmethycrylat (0.01 Mol) sowie

2,5 g Acrylsäure (0,035 Mol).

Die homogene Mischung wird bei einer Drehzahl des Rührers von 150 U/Min. gerührt und 10 Minuten mit einem Inertgas, z.B. Stickstoff, gespült.

Danach werden 0.25 g Azodiisobutyronitril, aufgeschlämmt in 5 g Isopropanol, zugefügt. Man heizt innerhalb 20 Minuten auf 80 Grad C auf, und stellt die Stickstoffzufuhr nach Erreichen der Temperatur ab. Die Copolymerisation der Monomeren setzt ein und erreicht nach ca. 70 Minuten den gewünschten Polymerisationsgrad; (K Wert = 12 in Dimethylformamid, bei 25 Grad C und 1,0 g pro 100 ml)

Es wird mit 10 g 98 %iger Ameisensäure neutralisiert. Das Polymersalz wird durch Zugabe von 315 g heißem, demineralisiertem Wasser innerhalb von 10 Minuten dispergiert. Die Wassertemperatur liegt bei 80 Grad C

Es entsteht eine nahezu farblose, schwach opaleszierende kolloidale Lösung mit einen Feststoffgehalt von 16,0 Gew.%. Die Viskosität der Lösung gemessen nach Brookfield mit Spindel H 1, Drehzahl 50 U/Min, beträgt 15 m Pa s. Der Gehalt an neutralisiertem Stickstoff ist 150 mMol pro 100 g Copolymer.

Beispiel 2

Es wird Verfahren wie in Beispiel 1, jedoch werden zur Neutralisation anstatt Ameisensäure 10,25 g 32 %ige Salzsäure eingesetzt (0,09 Mol). Es entsteht eine helle, schwach opaleszierende Lösung mit einer Viskosität von 20 m Pa s. Der pH-Wert dieses Leimungsmittels beträgt 4.0.

Beispiel 3

10

15

40

Das Beispiel beschreibt die zusätzliche Quarternierung des im Beispiel 2 hergestellten Leimungsmittels. 250 g der 16 %igen Lösung werden bei 30 Grad C mit 5,5 g Epichlorhydrin versetzt (1,25 Mol pro Mol Aminstickstoff). Danach wird auf 50 Grad C aufgeheizt und vier Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Hierbei erfolgt eine nahezu vollständige Alkylierung des tertiären Stickstoffs. Es entsteht ein Leimungsmittel mit einem Feststoffgehalt von 17,8 % und mit einem pH-Wert von 6,4.

In den nachfolgend tabellarisch aufgeführten Beispielen 4 bis 6 sind weitere Copolymerzusammensetzungen angegeben, die nach der im Beispiel 1 beschriebenen Methode hergestellt worden sind.

Tabelle 1

20	Beispiel	4	5	6
	Komponente		satzmengen	
25	Isopropanol Methylmethacrylat	25 25,1	20 28	20 32
	C12-C14-Methacrylat C16-C18-Methacrylat N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat	57,6 - 21,5	18,5 18	16,5 15,7
30	Acrylsäure Methacrylsäure Azodiisobutyronitril	10,8 - 0,30	7,0 0,25	2,5 - 0,25
	Ameisensäure Salzsäure 32 %	17,0-	11,8	4,6
35	Wasser dem. Feststoffgehalt (Gew.%)	585 16	294 18	325 16
	mMol N/100 g Copolymer Aussehen Viskosität (mPa.s)	135 schwach trübe 45	160 hell klar 10	150 schwach trübe 20

Die Beispiele 7 bis 9 zeigen die mit den neuen Leimungsmitteln erzielbaren anwendungstechnischen Vorteile.

Zu den dabei verwendeten Meßgrößen werden nachstehende Erläuterungen gegeben:

1) Der Leimungsgrad wird gegen Tinte mit dem Leimungsgradprüfer Typ PLG e der Fa. Schröder, Weinheim, entsprechend der Bedienungsanleitung bestimmt.. Gemessen wird die Zeit in Sekunden, die bis zum Remissionsabfall auf 80 bzw. 50 % des Remissionswertes vom zu prüfenden Papier nach dem Kontakt mit der Prüftinte vergeht.

Prüftinte: Papier-Prüftinte, blau, nach DIN 53126.

2) Cobb-Wert nach DIN 53132

Angegeben wird hierbei die Wasseraufnahme des Papiers oder Kartons in g pro qm nach dem Kontakt mit destilliertem Wasser nach einer bestimmten Zeit (1 Minute, 5 Minuten oder 30 Minuten). Die Leimungswirkung ist umso besser, je niedriger der Cobb-Wert ist.

55 Beispiel 7

Ein ungeleimtes Rohpapier, hergestellt aus 100 Gew.% gebleichtem Nadel holz -Sulfatzellstoff, mit einem Flächengewicht von 50 g/qm wird in einer Laborleimpresse der Fa. Einlehner mit einer Leimflotte

imprägniert, die 5 % enzymatisch abgebaute Weizenstärke und pro Liter dieser Stärkelösung 8 g Leimungsmittel, hergestellt nach den Beispielen 1 oder 4, enthält. Das Papier wird anschließend auf einem Phototrockner Typ 64/60 J der Fa. Gerster, Bruchsal) 2 Minuten lang bei 100 Grad C getrocknet. Die Aufnahme des Papiers an Trockensubstanz in der Leimpresse beträgt 4,5 Gew.%.

Unter gleichen Bedingungen wird eine Oberflächenleimung mit einer Leimungsflotte, die ein handelsübliches Leimungsmittel auf Basis eines Copolymeren aus Styrol, Butylacrylat und Vinylimidazol mit einem Feststoffgehalt von 20,5 Gew.% enthält, durchgeführt.

Die am Papier gemessenen Eigenschaften sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

| Handelsprodukt | Polymerdispersion nach Erfindung (16 %ig) | | 20,5 %ig | Beisp.1 | Beisp.4 | | Leimungsgrad(s) | 154 | 804 | 1150 | Cobb-Wert Wasser 1 Min. | 29 | 25 | 21

Die Zusammenstellung zeigt die verbesserte Leimungswirkung der erfindungsgemäßen Produkte. Erwähnenswert ist an dieser Stelle weiterhin, daß die verbesserte Leimungswirkung bei kleinerem Wirkstoffanteil eintritt.

Beispiel 8

Ein Filterkarton nach DIN 53106 der Fa. Macherey und Nagel /Düren mit einem Flächengewicht von 270 g/qm wird mit einer Leimflotte imprägniert, die 5 % enzymatisch abgebaute Weizenstärke und mit 0,06, 0,08 bzw. 0,1 Gew.% atro an Leimungsmittel, hergestellt nach Beispiel 1 oder 3, enthält. Die Temperatur der Leimflotte beträgt 60 Grad C. Als Vergleich dient das im Beispiel 7 genannte Leimungsmittel auf Basis eines Copolymeren aus Styrol, Butylacrylat und Vinylimidazol. Der Imprägnierungsvorgang erfolgt auf folgende Weise: Der auf DIN A4 - Format geschnittene Karton wird in einer 1,5 I fassenden Photoschale für 10 Sekunden mit der Leimflotte getränkt, danach zwischen Filterkarton mit einer Hartgummiwalze abgepreßt und anschließend auf einem Phototrockner der Fa. Gerster/Bruchsal 4 Minuten lang bei 100 Grad C getrocknet. Die Gewichtsaufnahme des Kartons beträgt dabei 5,7 % (Stärke plus Leimungsmittel). An dem so geleimten Karton werden folgende Werte gemessen, die in der Tabelle 3 demonstriert sind:

Tabelle 3

40

10

15

20

25

	Leimungsmittel		Handelsprodukt		Leimungsmittel		nach Erfindung			
					Beisp.1		Beisp.3			
	Festoffgehalt atro	0,06	0,08	0,1	0,06	0,08	0,1	0,06	0,08	0,1
	Cobb-Wert Einwirkzeit d. Wassers:30 Min.	320	94	92	108	95	87	100	90	83

50

45

Beispiel 9

Diese Beispiel zeigt die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Produkte als Masseleimungsmittel. Auf einer Kämmerer-Versuchsmaschine wird ein Papier mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

- 55 40 % Nadelholz-Sulfatzellstoff
 - 40 % Buchen- Sulfitzellstoff
 - 20 % Calciumcarbonat.

Zusätzlich wurden bei der Papierherstellung 0,3 Gew.% einer kationischen Stärke, sowie 0,04 Gew.%

kationisches Polyacrylamid als Retentionsmittel in den Dünnstoff kontinuierlich dosiert zugegeben. Der pH-Wert im Stoffauflauf beträgt 7.8 und die Maschinengeschwindigkeit 2,5 m/min. In der Trockenpartie betrug die höchste Temperatur 105 Grad C. Als Leimungsmittel wurde das im Beispiel 3 hergestellte produkt eingesetzt und im Vergleichsversuch das in den Beispielen 7 und 8 genannte Handelsprodukt.

Die Dosierung des Leimungsmittels erfolgt zwischen kationischer Stärke und Retentionsmittel. Das Flächengewicht des hergestellten Papiers beträgt jeweils 80 g/qm. Die mit den verwendeten Leimungsmitteln erzielten Leimungswerte sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die Prüfung erfolgte unmittelbar nach Herstellung der Papiere.

Tabelle 4

Leimungsmittel	Handels	sprodukt	Leimungsmittel		
			nach E	Beisp. 3	
Einsatzmenge % atro Cobb-Wert Wasser 60 sec	0,5 28	0,4 35	0,5 21	0,4 23	

20

30

35

40

55

10

15

Ansprüche

- 1. Kationisches Papierleimungsmittel in Form einer stabilen wässerigen kolloddispersen Lösung des Salzes eines Copolymeren, bestehend aus
 - a) 10 bis 30 Gew.-% N,N-Dimethylaminoethylacrylat und/oder -methacrylat
 - b) 5 bis 30 Gew.-% Methacrylsäureester und /oder Acrylsäureester eines C10 bis C22 Fettalkohols
 - c) 10 bis 60 Gew.-% Methylacrylat und/oder-methacrylat
 - d) 0 bis 60 Gew.-% n-Butylacrylat und/oder-methacrylat
 - e) 0 bis 60 Gew.-% i-Butylacrylat und/oder-methacrylat
 - f) 3 bis 15 Gew.-% Methacrylsäure und/oder Acrylsäure, wobei die Summe der Komponenten a) bis f) stets 100 % beträgt.
- 2. Kationisches Papierleimungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Stickstoffgehalt des Copolymeren 100 bis 200 mMol pro 100 Gramm der Gewichtssumme der Komponenten a) bis f) beträgt.
- 3. Kationisches Papierleimungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz des Copolymeren das Salz einer anorganischen Säure ist, insbesondere Salzsäure.
- 4. Kationisches Papierleimungsmittel nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz des Copolymeren das Salz einer organischen Säure ist, insbesondere Ameisensäure oder Essigsäure.
- 5. Kationisches Papierleimungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz des Copolymeren mit Epichlorhydrin ganz oder teilweise quarterniert ist.
- 6. Kationisches Papierleimungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis von Epichlorhydrin zu Aminstickstoff der Komponente a) 0,5 bis 2 zu 1,vorzugsweise 1 bis 1,5 zu 1, beträgt.
- 7. Kationisches Papierleimungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Feststoffgehalt in der wässerigen kolloiddispersen Lösung 5 bis 30 Gew.-%, v orzugsweise 15 bis 25 Gew.%, beträgt.
- 8. Kationisches Papierleimungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die wässerige kolloiddisperse Lösung bis zu 10 Gew.-% ein mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel, insbesondere Isopropanol, enthält.
- 9. Verfahren zur Herstellung eines kationischen Papierleimungsmittels nach den Ansprüchen 1 bis 4 und 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten a) bis f) in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel radikalisch polymerisiert werden, das gebildete Copolymere mit einer Säure ganz oder teilweise neutralisiert und mit Wasser kolloid dispergiert wird.
- 10. Verfahren zur Herstellung eines kationischen Papierleimungsmittels nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als mit Wasser mischbares Lösungsmittel Isopropanol eingesetzt wird
- 11. Verfahren zur Herstellung eines kationischen Papierleimungsmittels nach Anspruch 9 dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymere mit Ameisensäure , Essigsäure oder Salzsäure neutralisiert wird.

EP 0 357 866 A2

- 12. Verfahren zur Herstellung eines kationischen papierleimungsmittels nach den Ansprüchen 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten a) bis f) in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel radikalisch polymerisiert werden, das Copolymere mit einer Säure ganz oder teilweise neutralisiert und mit Epichlorhydrin quarterniert und das quarternierte Copolymere mit Wasser kolloid dispergiert wird.
- 13. Verfahren zur Herstellung eines kationischen Papierleimungsmittels nach den Ansprüchen 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten a) bis f) einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel radi kalisch polymerisiert werden, das Copolymere mit einer Säure ganz oder teilweise neutralisiert, mit Wasser kolloid dispergiert und mit Epichlorhydrin quarterniert wird.