

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 652 323 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94116771.0**

51 Int. Cl.⁶: **D21H 17/62, D21H 17/48,
D21H 17/28**

22 Anmeldetag: **25.10.94**

30 Priorität: **10.11.93 DE 4338352**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.05.95 Patentblatt 95/19

84 Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI MC NL
PT SE**

71 Anmelder: **PTS Papiertechnik
Beteiligungsgesellschaft mbH
Vilbeler Landstrasse 20
D-60386 Frankfurt am Main (DE)**

72 Erfinder: **Schultz, Wolf-Stefan, Dr.
Martin-Luther-Strasse 2
D-61118 Bad Vilbel (DE)
Erfinder: Golpe, Juan, c/o Klebstoffwerke
Collodin
Vilbeler Landstrasse 20
D-60386 Frankfurt am Main (DE)**

74 Vertreter: **Beil, Hans Chr., Dr. et al
BEIL, WOLFF & BEIL,
Rechtsanwälte,
Postfach 80 01 40
D-65901 Frankfurt (DE)**

54 **Leimungsmittel für die Oberflächen- und Masseleimung von Papier.**

57 Die Erfindung betrifft Leimungsmittel für die Oberflächen- und Masseleimung, welches aus einer wäßrigen Dispersion von Kolophoniumharz mit Stärke und einem Naphthalinsulfonsäure-formaldehyd-kondensat besteht sowie ein Verfahren zur Herstellung dieses Mittels, wobei man das Kolophoniumharz mit den übrigen Bestandteilen unter hoher Scherung mischt.

EP 0 652 323 A1

Die Erfindung betrifft den in den Patentansprüchen beschriebenen Papierleim für die Masseleimung und Oberflächenleimung.

Die Innenleimung von Papier mit Kolophoniumharz und mit verstärktem Kolophoniumharz wurde von Casey in Pulp and Paper, 2. Auflage, Band II: Papermaking, Kapitel XIII, Seiten 1043-1066, beschrieben.

5 Verstärkte Kolophoniumharze können durch Umsetzen von Maleinsäureanhydrid oder anderen dienophilen Verbindungen mit Kolophonium unter Erhöhung der Zahl der Carbonsäuregruppen hergestellt werden. Ein typischer verstärkter Leim kann etwa 1 bis 30% Maleopimarsäureanhydrid enthalten.

Es wird allgemein anerkannt, dass ein Leim mit hohem Anteil an freiem Kolophoniumharz zu einer besseren Leimung führt und weniger Alaun erfordert. Dabei ist es durch Verwendung eines Schutzkolloids
10 möglich, einen hochstabilen Leim herzustellen, der bis zu 90% freies Kolophonium enthält. Nach dem Bewoid-Verfahren (Sandermann - Naturharze, Terpentinöl, Tallöl S. 205 Springer-Verlag 1960) wird ein Leim mit hohem Anteil an freiem Kolophonium hergestellt, der etwa 90% freies, in einer kleinen Menge Kolophoniumseife dispergiertes und durch die Anwesenheit von etwa 2% Casein oder eines anderen Protein stabilisiertes Kolophonium enthält. Das Casein wird als Schutzkolloid eingesetzt, um das Wachstum
15 von Kolophoniumteilchen zu verhindern, wodurch sie in feinem Zerteilungszustand gehalten werden. Beim Bewoid-Verfahren wird das Kolophonium in Gegenwart von 1 bis 2% Natriumhydroxid und etwa 2% Casein mechanisch zerteilt. Das Kolophoniumharz wird erhitzt und mechanischen Scherspannungen ausgesetzt, bis es in kleine Teilchen unterteilt ist. Eine kleine Menge Ätznatron wird dann dem geschmolzenen Kolophonium zugesetzt, um es teilweise zu verseifen und dann wird Casein zur Stabilisierung des dispergierten
20 Kolophonium zugesetzt. Das gelöste Casein wird unter kräftigem Rühren in das geschmolzene Kolophoniumharz eingearbeitet, worauf eine zusätzliche Menge NaOH zugesetzt wird oder die heisse Kolophoniumschmelze wird in Casein enthaltendes Wasser gespritzt. Schliesslich wird Wasser zugesetzt, um eine fertige Dispersion mit etwa 30 - 45% Festanteilen zu ergeben, die in dieser Form verwendet wird. Dieses Verfahren wird auch als "Inversionsverfahren zur Herstellung von Kolophoniumharzleim" und der so
25 hergestellte Kolophoniumharzleim als "Invertleim" bezeichnet.

Unter Anwendung des Inversionsverfahrens wurde nach der US-PS 23 93 179 ein Leim mit freiem Kolophoniumharz hergestellt, wobei anstelle von Natriumhydroxid ein nicht alkalisches Dispersionsmittel, z.B. ein sulfonierter höherer Fettalkohol, verwendet wurde. Das Kolophonium wurde geschmolzen, und die gewünschte Menge Dispersionsmittel wurde unter zur Bildung einer homogenen geschmolzenen Masse
30 ausreichendem Rühren zugesetzt. Dann wurde nach und nach unter raschem Rühren eine praktisch neutrale oder schwach saure wässrige Lösung oder Dispersion eines Schutzkolloids, z.B. Casein, zugesetzt, wodurch sich eine pastenähnliche Dispersion mit hohem Feststoffanteil bildete, die dann mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 40 bis 60 Gew.-% verdünnt wurde.

In dem Prosize-Verfahren (Sandermann - Naturharze, Terpentinöl, Tallöl S. 205 Springer-Verlag 1960)
35 zur Herstellung eines geschützten Leims mit einem hohen Anteil an freiem Kolophoniumharz wurden durch die Gegenwart eines grenzflächenaktiven Proteins, z.B. Sojabohnen-Protein, die Kolophoniumteilchen am Wachsen zu grösseren Aggregaten gehindert.

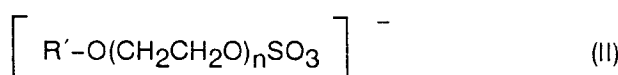
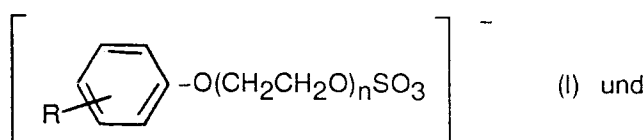
Nach der DE-PS 11 31 348 waren die verstärkten Kolophoniumharze bisher nicht zur Herstellung von Dispersionen geeignet, da sie meistens zu hohe Schmelzpunkte besaßen, zur Kristallisierung neigten oder
40 beim Dispergieren feine Krusten bildeten, die zu Sedimentationserscheinungen führten. Das Patent beschreibt einen Papierleim und ein Verfahren zu dessen Herstellung in Form einer wässrigen Dispersion mit einem hohen Gehalt an freiem Kolophoniumharz, bei dem verstärktes Kolophoniumharz bei erhöhten Temperaturen mit Fettsäuren, Fettsäuregemischen und/oder Naphtensäuren gemischt und die Dispersion in bekannter Weise durchgeführt wurde. Das Verfahren wurde als Inversionsverfahren angewandt.

45 Die DE-OS 24 26 038 offenbart ein Verfahren zur Herstellung einer praktisch stabilen wässrigen Dispersion eines zur Verwendung beim Leimen von zelluloseartigen Fasern zur Papierherstellung geeigneten Materials auf Kolophonium- Grundlage, wobei eine instabile, wässrige Dispersion, die wenigstens 5% Feststoffe, bestehend aus 0 bis 95% Kolophonium und 100 bis 5% eines Reaktionsproduktes von Kolophonium mit einer sauren, den Rest $-C=C-C=O$ enthaltenden Verbindung enthielt, wobei die Menge
50 von als Addukt gebundener saurer Verbindung etwa 1 bis 20% des Gesamtfeststoffgewichts betrug, unter einem Druck von etwa 142 bis 563 bar und bei einer Temperatur von 150 bis 190 °C in Anwesenheit eines anionischen Dispergiermittels homogenisiert wurde. Als anionische Dispergiermittel wurden Materialien auf der Grundlage verseiften Kolophoniums, Natrium-alkylbenzosulfonat, Natrium-naphtalinsulfonsäure, Natrium-laurylsulfat oder das Ammoniumsalz des Sulfatesters eines Alkylphenoxy(polyäthoxy)-ethanols eingesetzt.

55 Die schwedische Patentanmeldung 74 10 018-1 beschreibt eine praktisch stabile, wässrige Dispersion, die im wesentlichen aus Wasser, Kolophoniummaterial und als Stabilisator für das Kolophoniummaterial einem Alkalimetall-alkylbenzolsulfonat bestand. Die Dispersionen wurden hergestellt, indem man ein vorbereitetes Gemisch der Komponenten durch einen Homogenisator führte.

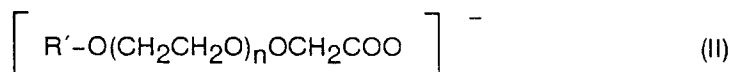
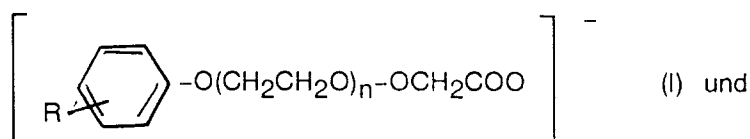
Die US-PS 39 06 142 offenbart ein Mittel zum Leimen von Papier ohne Verwendung von Aluminiumsulfat, das eine stabile wässrige Dispersion eines durch Umsetzen mit einer alpha,beta-ungesättigten Carbonsäure oder einem entsprechenden Anhydrid verstärkten Kolophoniumharzes, ein Schutzkolloid, z.B. Casein und eine flüchtige Base, z.B. Ammoniak, enthielt, wobei wenigstens 90% des verstärkten Kolophoniumharzes unverseift waren. Zur Herstellung dieses Mittels wurde das Inversionsverfahren angewandt, wobei zunächst verstärktes Kolophonium in einem mit Rühr- und Heizeinrichtung ausgestatteten Behälter geschmolzen wurde. Dann wurde in einem anderen Behälter ein Dispergier- und Stabilisierungsmittel hergestellt, indem man eine abgemessene Menge eines Schutzkolloids, z.B. Casein, und eine abgemessene Menge einer flüchtigen Base, z.B. Ammoniak, in Wasser löste. Anschliessend wurde dem geschmolzenen Kolophonium rasch das zubereitete Dispergier- und Stabilisierungsmittel zugesetzt, wobei während und nach der Zugabe Hochgeschwindigkeitsrühren oder ein anderes intensives Durchmischen zur Anwendung gelangte. Schliesslich wurde der Feststoffgehalt der anfallenden wässrigen Kolophoniumdispersion durch Zugabe einer berechneten Menge an Wasser eingestellt.

Aus der DE-OS 26 54 496 ist ein Invertleim für die Masseleimung von Papier bekannt, der eine wässrige Dispersion eines verstärkten Kolophoniumharzes enthielt und dessen Dispergiermittel in Lösung Anionen der Formeln



lieferte, worin R einen n- oder verzweigten Alkylrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellte, R₄ einen Alkyl- Alkenyl- oder Cycloalkylrest mit kondensierten Ringen mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutete und n eine solche Zahl war, dass etwas 27 bis 75% des Molekulargewichts auf die CH₂CH₂O-Gruppe entfielen. Bei der Herstellung dieses bekannten Papierleims sollte die Verwendung von Schutzkolloiden, wie Gasen, nicht erforderlich sein, musste jedoch mit heissem Inversionswasser gearbeitet werden.

Aus der DE-OS 28 45 091 ist ein Invertleim für die Masseleimung und Oberflächenleimung von Papier bekannt, der in der wässrigen Harzdispersion als Dispergiermittel Verbindungen enthält, die in Lösung oder Dispersion Anionen der Formeln



lieferten, worin R eine n- oder verzweigte Alkylgruppe mit 8 bis 9 Kohlenstoffatomen und R₁ eine n- oder verzweigte Alkyl- oder Alkylengruppe mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeuten und n eine solche Zahl ist, dass etwa 21 bis 76% des Molekulargewichts auf die OCH₂CH₂-Gruppe entfallen.

Die vorstehend beschriebenen Leimungsmittel wurden in einem pH-Bereich von 4,5 - 6 eingesetzt und erforderten zur Fixierung auf der Faser verhältnismässig hohe Mengen Aluminiumsulfat, durch die das Abwasser belastet wird.

Eine Verbesserung hinsichtlich des pH-Wertes ist in der Patentschrift EP 0 259 671 beschrieben. Auch dieses Produkt stellt einen Invertleim dar. Ein Produkt ohne Schutzkolloid auf Harzbasis ist bisher für die Leimung im Neutralbereich nicht beschrieben.

Die EPS 0200002 beschreibt ein Verfahren zur Neutraleimung mit einem Einkomponenten-Produkt, das Polyaluminiumchlorid und einen Invertleim enthält. Diese Produkte sind nicht lange lagerfähig, da sie sehr thixotrop sind und deshalb ständig gerührt werden sollen. Ein weiterer Nachteil dieser Produkte ist die geringe Harzmenge, d.h. es wird viel Wasser transportiert und die Einsatzmengen sind sehr hoch - ca. 10 % gegenüber 3 % bei bisher bekannten Leimungsmitteln.

Alle Leimungsmittel, die ein Schutzkolloid enthalten, sind metastabile Zubereitungen, die nur eine begrenzte Lagerfähigkeit aufweisen und zudem, wenn sie Gasein enthalten, konserviert werden müssen. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Masse- und Oberflächenleim für den pH-Bereich 4.5 - 8.5 zur Verfügung zu stellen, der nach einem einfachen Verfahren herstellbar ist und nicht die Nachteile der herkömmlichen Invertleime besitzt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass ein Kolophoniumharz mit einem Schutzkolloid, bestehend aus Stärke und einem Kondensationsprodukt von Naphtalinsulfonsäure und Formaldehyd dispergiert wird.

Überraschenderweise wurde festgestellt, dass die hergestellten Dispersionen im Neutralbereich eine bessere Wirkung zeigen als herkömmliche Dispersionen und zudem, da ohne Gasein hergestellt, wirtschaftlicher arbeiten.

Noch überraschender ist, daß die aus diesen Dispersionen hergestellten Einkomponentenleime in keiner Weise zur Thixotropie neigen und deshalb keine besonderen Vorkehrungen zur Lagerung bedürfen.

Das im erfindungsgemässen Leimungsmittel eingesetzte Kolophoniumharz kann jede der im Handel erhältlichen Arten von Kolophonium sein, z.B. Wurzelharz, Balsamharz, Tallharz und Gemische von zwei oder mehreren dieser Harze im Roh- oder raffinierten Zustand. Harze mit einer Kristallisationstendenz können bei erhöhten Temperaturen mit Formaldehyd oder Paraformaldehyd in Gegenwart eines sauren Katalysators, z.B. p-Toluolsulfonsäure, in dem Fachmann bekannter Weise behandelt werden. So kann mit Formaldehyd behandeltes Harz verwendet werden und fällt unter den hier verwendeten Ausdruck "Kolophoniumharz".

Als verstärktes Kolophoniumharz wird ein Addukt-Reaktionsprodukt von Kolophonium mit einer sauren Verbindung, die den Rest $-C=C-C=O$ enthält, verwendet, das durch Umsetzen von Kolophonium mit der sauren Verbindung bei erhöhten Temperaturen, gewöhnlich etwa 150 bis 210 °C, erhalten wird. Die eingesetzte Menge der sauren Verbindung wird so eingestellt, dass ein verstärktes Kolophoniumharz mit einem Gehalt von etwa 1 bis etwa 30 Gew.-%, bevorzugt etwa 5 bis etwa 12 Gew.%, der addierten sauren Verbindung, bezogen auf das Gewicht des verstärkten Kolophoniumharzes, erhalten wird. Verfahren zur Herstellung verstärkter Kolophoniumharze sind in US-PS 26 28 918 und 26 84 300 beschrieben. Beispiele für saure, den Rest $-C=C-C=O$ enthaltende Verbindungen, die zur Herstellung des verstärkten Kolophoniumharzes verwendet werden können, sind die alpha, beta-ungesättigten organischen Säuren und ihre zugänglichen Anhydride; spezielle Beispiele hierfür sind Fumarsäure, Maleinsäure, Acrylsäure, Acrylamid, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäure und Citraconsäureanhydrid. Gegenbenenfalls können zur Herstellung des verstärkten Kolophoniumharzes Säuregemische eingesetzt werden. So kann z.B. ein Gemisch des Acrylsäureaddukts an Kolophonium und des Fumarsäureaddukts an Kolophonium zur Herstellung der erfindungsgemässen Harzleime verwendet werden. Schliesslich sind auch die Ester der genannten Harze mit Aminoalkoholen, z.B. Triethanolamin, Triisopropanolamin, Tributanolamin oder mit Glycerin, Glycol oder Polyglycolen zur Herstellung des erfindungsgemässen Harzleimes geeignet. Wenn als Veresterungsmittel ein Polyglycol verwendet wird, so werden vorzugsweise Polyethylenglycole mit Molekulargewichten von 190 bis 1050 eingesetzt.

Das Kolophoniumharz kann gegebenenfalls mit bekannten Zuschlagstoffen, z.B. Wachsen, insbesondere Paraffinwachs und mikrokristallines Wachs, Tallölderivate, Fettsäuren, insbesondere C_{12} - C_{24} -Fettsäuren, Kohlenwasserstoffharzen einschliesslich der von Erdölkohlenwassertoffen und Terpenen abgeleiteten, Spindelölen oder Polyglycolen, oder deren Gemische vermischt werden. Dies erfolgt in der Schmelze oder in Lösung, wobei bis zu etwas 99 Gew.-%, vorzugsweise 30-50 Gew. % des Zuschlagstoffes, bezogen auf das Gewicht des Kolophoniumharzes, zugemischt werden können. Es kann auch ein Teil des Kolophoniumharzes durch ein Streckmittel ersetzt werden.

Zur Durchführung der Erfindung können auch Gemische von verstärktem und unverstärktem, hydriertem oder disproportioniertem Kolophoniumharz sowie Gemische solcher Harze bzw. Harzmischungen mit Streckmittel und/oder Zuschlagstoffen und deren Mischungen verwendet werden.

Gemische aus verstärktem und unverstärktem, hydriertem oder disproportioniertem Kolophoniumharz enthalten etwa 0 bis etwa 100% verstärktes Harz und etwa 100 bis etwa 0% unverstärktes, hydriertes oder disproportioniertes Harz.

Wird ein Kolophoniumharzgemisch eingesetzt, so kann dieses Gemisch jedes der vorstehend genannten Harze, verstärkt oder unverstärkt, gegebenenfalls auch teilweise oder praktisch ganz verestert, hydriert

oder disproportioniert, in beliebigen Anteilen enthalten.

Zusätzlich kann man das Kolophoniumharz bzw. dessen Gemische zur Verbesserung der Leimungswirkung im Neutralbereich mit handelsüblichen Alkylketendimeren der Kettenlänge C_{14} - C_{22} und/oder den entsprechenden Alkylbernsteinsäureanhydriden der Kettenlänge C_{12} - C_{22} modifizieren. Die Prozentgehalte an zu ersetzendem Harz betragen 0,5 - 99,5 %.

Gewünschtenfalls kann man dem Leimungsmittel kationische Verbindungen in üblichen Mengen zusetzen. In Betracht kommen insbesondere Polyethylenimine, Poly-(N,N-Dimethyl-3,4-ethylen)-pyrrolidiniumchlorid, Polyallylamin, quarternisiertes Polytrimethylamono-ethylmethacrylat oder Polyacrylamid.

Zur Herstellung eines sog. Einkomponentenleims kann dem erfindungsgemäßen Leimungsmittel als Fällungsmittel ein Aluminiumsalz oder ein Gemisch von Aluminiumsalzen in üblichen Mengen zugesetzt werden. In Betracht kommen insbesondere Natriumaluminat, Aluminiumpolychlorid, Aluminiumsulfat, Aluminiumchlorid, Aluminiumphosphat und Polyaluminiumphosphat sowie Aluminiumnitrat und Polyaluminiumnitrat.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Leimungsmittel wird geschmolzenes Harz, das gegebenenfalls mit den genannten Zuschlags- und Ersatzstoffen versetzt ist, mit der Schutzkolloidlösung unter Rühren versetzt und einer hohen Scherung unterworfen. Anschließend wird mit Wasser auf den gewünschten Feststoffgehalt eingestellt und man kann weitere Zuschlagstoffe, wie kationische Verbindungen und/oder Aluminiumverbindungen zusetzen.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern. Die angegebenen Zahlenwerte sind Gewichtsteile.

Beispiel 1

50 Teile eines mit Maleinsäureanhydrid verstärkten geschmolzenen Kolophoniums der Säurezahl 200 wird mit einer Lösung von 7.5 Teilen kationischer Stärke und 1 Teil Naphthalinsulfonsäure-formaldehyd-kondensats in 199 Teilen Wasser bei 100 °C versetzt. Diese Mischung wird einer hohen Scherung unterworfen und anschließend mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 30 Prozent eingestellt.

Beispiel 2

40 Teile eines mit Maleinsäureanhydrid verstärkten geschmolzenen Kolophoniums der Säurezahl 200 und 10 Teile Stearinsäure werden mit einer Lösung von 7.5 Teilen kationischer Stärke und 1 Teil Naphthalinsulfonsäurekondensat in 199 Teilen Wasser bei 100 °C versetzt. Diese Mischung wird einer hohen Scherung unterworfen und anschließend mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 30 Prozent eingestellt.

Beispiel 3

40 Teile eines mit Maleinsäureanhydrid verstärkten geschmolzenen Kolophoniums der Säurezahl 200 und 10 Teile Paraffin werden mit einer Lösung von 7.5 Teilen kationischer Stärke und 1 Teil Naphthalinsulfonsäurekondensat in 199 Teilen Wasser bei 100 °C versetzt. Diese Mischung wird einer hohen Scherung unterworfen und anschließend mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 30 Prozent eingestellt.

Beispiel 4

50 Teile eines mit Maleinsäureanhydrid und Fumarsäure und anschließend mit Triethanolamin veresterten verstärkten geschmolzenen Kolophoniums der Säurezahl 190 wird mit einer Lösung von 7.5 Teilen kationischer Stärke und 1 Teil Naphthalinsulfonsäurekondensat in 199 Teilen Wasser bei 100 °C versetzt. Diese Mischung wird einer hohen Scherung unterworfen und anschließend mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 30 Prozent eingestellt.

In allen Fällen ist das erhaltene Leimungsmittel ohne besondere zusätzliche Maßnahmen über lange Zeit lagerstabil und ergibt ausgezeichnete Leimungsergebnisse im Neutralbereich

Beispiel 5

40 Teile eines Harzes aus Beispiel 4 werden mit 10 Teilen Fettsäure versetzt und auf 200 °C erhitzt. Die Mischung wird mit einer Lösung von 12.2 Teilen kat. Stärke und 1 Teil Naphthalinsulfonsäurekondensat in 74.8 Teilen Wasser versetzt und einer hohen Scherung unterworfen. Die erhaltene Dispersion wird

nachfolgend mit 17,5 Teilen Aluminiumsulfat in 122,5 Teilen Wasser verdünnt. Dieses Produkt ist ohne weitere Fixiermittel wie Aluminiumsulfat, Polyaluminiumchlorid etc. zur Papierleimung geeignet. Das Produkt unterscheidet sich in der Viskosität nicht von der aluminiumsalzfreien Einstellung und ist auch bei Temperatureinwirkung stabil.

5

Beispiel 6

Durch Erhitzen eines Gemischs aus 91 Teilen des Harzes aus Beispiel 1 und 9 Teilen Glycol auf 200 ° C und Abkühlen nach vollständiger Umsetzung wurde ein verstärktes, mit Glycol verestertes Harz hergestellt. Nach dem Verfahren von Beispiel 1 wurde hieraus eine Dispersion mit 30 % Feststoffgehalt hergestellt.

10

Beispiel 7

40 Teile eines mit Maleinsäureanhydrid verstärkten Kolophoniums der Säurezahl 200 werden mit 10 Teilen Paraffin zusammengeschmolzen und mit einer Lösung von 7,5 Teilen kationischer Stärke und 1 Teil Naphtalinsulfonsäurekondensat in 199 Teilen Wasser bei 100 ° C versetzt. Diese Mischung wird einer hohen Scherung unterworfen und anschließend mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 30 % eingestellt.

15

Beispiel 8

40 Teile eines mit Maleinsäureanhydrid verstärkten geschmolzenen Kolophoniums der Säurezahl 200 und 10 Teile Fettsäure werden mit einer Lösung von 10 Teilen Kartoffelstärke und 1 Teil Naphtalinsulfonsäurekondensat in 199 Teilen Wasser bei 100 ° C versetzt. Diese Mischung wird einer hohen Scherung unterworfen und anschließend mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 30 % eingestellt.

25

Beispiel 9

40 Teile eines mit Maleinsäureanhydrid verstärkten Kolophoniums der Säurezahl 200 werden mit 10 Teilen Paraffin zusammengeschmolzen und mit einer Lösung von 7,5 Teilen kationischer Stärke und 3 Teil Naphtalinsulfonsäurekondensat in 199 Teilen Wasser bei 100 ° C versetzt. Diese Mischung wird einer hohen Scherung unterworfen und anschließend mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 30 % eingestellt.

30

Beispiel 10

40 Teile eines mit Maleinsäureanhydrid verstärkten geschmolzenen Kolophoniums der Säurezahl 200 und 10 Teile Fettsäure werden mit einer Lösung von 10 Teilen einer veresterten Kartoffelstärke und 1 Teil Naphtalinsulfonsäurekondensat in 199 Teilen Wasser bei 100 ° C versetzt. Diese Mischung wird einer hohen Scherung unterworfen und anschließend mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 30 % eingestellt.

35

40

Beispiel 11

30 Teile eines mit Maleinsäureanhydrid und Fumarsäure und anschließend mit Triethanolamin veresterten verstärkten Kolophoniums der Säurezahl 190 werden mit 10 Teilen Alkylketendimer und 10 Teilen Paraffin zusammengeschmolzen und mit einer Lösung von 7,5 Teilen kationischer Stärke und 1 Teil Naphtalinsulfonsäurekondensat in 199 Teilen Wasser bei 100 ° C versetzt. Diese Mischung wird einer hohen Scherung unterworfen und anschließend mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 30 % eingestellt.

45

Beispiel 12

25 Teile eines Harzes aus Beispiel 4 werden mit 25 Teilen Paraffin versetzt und auf 200 ° C erhitzt. Diese Mischung wird mit einer Lösung von 12,2 Teilen kationischer Stärke und 1 Teil Naphtalinsulfonsäurekondensat in 74,8 Teilen Wasser versetzt und einer hohen Scherung unterworfen. Die erhaltene Dispersion wird nachfolgend mit 17,5 Teilen Aluminiumsulfat in 122,5 Teilen Wasser verdünnt. Dieses Produkt ist ohne weitere Fixiermittel wie Aluminiumsulfat, Polyaluminiumchlorid usw. zur Papierleimung geeignet. Das Produkt unterscheidet sich in der Viskosität nicht von der aluminiumsalzfreien Einstellung und ist auch bei Temperatureinwirkung stabil.

50

55

Beispiel 13

5 Teile eines Harzes aus Beispiel 4 werden mit 45 Teilen Paraffin versetzt und auf 200° C erhitzt. Diese Mischung wird mit einer Lösung von 12,2 Teilen kationischer Stärke und 1 Teil Naphtalinsulfonsäurekondensat in 74,8 Teilen Wasser versetzt und einer hohen Scherung unterworfen. Die erhaltene Dispersion wird nachfolgend mit 17,5 Teilen Aluminiumsulfat in 122,5 Teilen Wasser verdünnt. Dieses Produkt ist ohne weitere Fixiermittel wie Aluminiumsulfat, Polyaluminiumchlorid usw. zur Papierleimung geeignet. Das Produkt unterscheidet sich in der Viskosität nicht von der aluminiumsalzfreien Einstellung und ist auch bei Temperatureinwirkung stabil.

Beispiel 14

25 Teile eines Harzes aus Beispiel 4 werden mit 25 Teilen Paraffin versetzt und auf 200° C erhitzt. Diese Mischung wird mit einer Lösung von 12,2 Teilen kationischer Stärke und 1 Teil Naphtalinsulfonsäurekondensat in 74,8 Teilen Wasser versetzt und einer hohen Scherung unterworfen. Die erhaltene Dispersion wird nachfolgend mit 17,5 Teilen Aluminiumsulfat in 122,5 Teilen Wasser verdünnt. Zusätzlich werden noch 20 Teile eines 12,5 %igen Epichlorhydrinharzes zugesetzt. Das Produkt leimt ohne weitere Fixiermittel und ist lagerstabil.

Beispiel 15

40 Teile eines mit Acrylsäure verstärkten Kolophoniums der Säurezahl 200 werden mit 10 Teilen Paraffin zusammengeschmolzen und mit einer Lösung von 7,5 Teilen kationischer Stärke und 1 Teil Naphtalinsulfonsäurekondensat in 199 Teilen Wasser bei 100° C versetzt. Diese Mischung wird einer hohen Scherung unterworfen und anschließend mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 30 % eingestellt.

Beispiel 16

40 Teile eines mit Acrylsäure verstärkten Kolophoniums der Säurezahl 180 werden mit 10 Teilen Paraffin zusammengeschmolzen und mit einer Lösung von 7,5 Teilen kationischer Stärke und 1 Teil Naphtalinsulfonsäurekondensat in 199 Teilen Wasser bei 100° C versetzt. Diese Mischung wird einer hohen Scherung unterworfen und anschließend mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 30 % eingestellt.

In allen Fällen wurden mit den hergestellten Leimungsmitteln eine ausgezeichnete Oberflächen- und Masseleimung im Neutralbereich erzielt. Die Produkte waren ohne weitere Maßnahmen lagerstabil und zeigten auch keine Neigung zur Thixotropie.

Beispiel 17

50 Teile eines mit Maleinsäureanhydrid und Fumarsäure verstärkten Harzes der Säurezahl 190 werden mit einer Lösung von 8,5 Teilen kationischer Stärke, 0,3 Teilen Ameisensäure und einem Teil Naphthalinsulfonsäurekondensat in 70 Teilen Wasser bei 100° C versetzt. Diese Mischung wird einer hohen Scherung unterworfen und anschließend mit Wasser auf 30% Feststoff eingestellt.

Beispiel 18

50 Teile eines mit Maleinsäureanhydrid und Fumarsäure verstärkten Harzes der Säurezahl 190 werden mit einer Lösung von 8,5 Teilen kationischer Stärke, 0,5 Teilen Zitronensäure und einem Teil Naphthalinsulfonsäurekondensat in 70 Teilen Wasser bei 100° C versetzt. Diese Mischung wird einer hohen Scherung unterworfen und anschließend mit Wasser auf 30% Feststoff eingestellt.

Beispiel 19

50 Teile eines mit Maleinsäureanhydrid und Fumarsäure verstärkten Harzes der Säurezahl 190 werden mit einer Lösung von 8,5 Teilen kationischer Stärke, 0,2 Teilen konzentrierter Salzsäure und einem Teil Naphthalinsulfonsäurekondensat in 70 Teilen Wasser bei 100° C versetzt. Diese Mischung wird einer hohen Scherung unterworfen und anschließend mit Wasser auf 30% Feststoff eingestellt.

Beispiel 20

50 Teile eines mit Maleinsäureanhydrid und Fumarsäure verstärkten Harzes der Säurezahl 190 werden mit einer Lösung von 8,5 Teilen kationischer Stärke, 0,4 Teilen Essigsäure und einem Teil Naphthalinsulfonsäurekondensat in 70 Teilen Wasser bei 100 °C versetzt. Diese Mischung wird einer hohen Scherung unterworfen und anschließend mit Wasser auf 30% Feststoff eingestellt.

Patentansprüche

- 10 1. Leimungsmittel für die Oberflächen- und Masseleimung, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einer wässrigen Dispersion von Kolophoniumharz, das keine modifizierende Epoxy-Komponente enthält, mit Stärke und einem Naphtalinsulfonsäure-formaldehyd-kondensat besteht.
- 15 2. Leimungsmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Harz unverstärktes, disproportioniertes, verstärktes oder verestertes Harz, dessen Basisharz Tallharz, Balsamharz oder Wurzelharz sein kann, oder Mischungen solcher Harze ist.
- 20 3. Leimungsmittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß 0,5-99,5 % des Harzes durch Alkylketendimer und/oder Alkylbernsteinsäureanhydrid ersetzt sind.
- 25 4. Leimungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß 1-99 % des Harzes durch Wachse, Fettsäuren, Paraffine, Bitumen oder deren Gemische ersetzt sind.
5. Leimungsmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärke anionisch, kationisch, nativ oder ein Gemisch solcher Stärken ist.
- 30 6. Leimungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärke mit anorganischen oder organischen Säuren aufgeschlossen wird.
- 35 7. Leimungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es 5 - 50, vorzugsweise 10 - 30 Gew.-% Stärke und 0,5 - 10, vorzugsweise 1 - 3 Gew.-% Naphtalinsulfonsäure-formaldehyd-kondensat, jeweils bezogen auf das Gewicht des Harzes und der Harzersatzstoffe, enthält.
8. Leimungsmittel gemäß der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich das Fällungsmittel in Form eines Aluminiumsalzes oder eines Aluminiumsalzgemisches enthält.
9. Leimungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine kationische Verbindung enthält.
- 40 10. Verfahren zur Herstellung des Leimungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Kolophoniumharz mit den übrigen Bestandteilen unter hoher Scherung gemischt wird.
- 45 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischen in einem Hochdruckhomogenisator erfolgt.
- 50 12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischen durch Rühren mit mindestens 2000 Upm erfolgt.

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 11 6771

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DD-A-156 433 (GRANICH KLAUS ET AL) * Ansprüche 1-4 * -----	1,2,5	D21H17/62 D21H17/48 D21H17/28
			RECHERCHIERTESACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			D21H
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 1. März 1995	Prüfer Fouquier, J-P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, 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			