

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 777 692 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

01.04.1998 Patentblatt 1998/14

(51) Int Cl.⁶: **C08F 220/18, D21H 17/37**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP95/03232

(21) Anmeldenummer: **95929873.8**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 96/06119 (29.02.1996 Gazette 1996/10)

(22) Anmeldetag: **16.08.1995**

(54) **WÄSSRIGE, LÖSUNGSMITTELFREIE DISPERSIONEN VON KATIONISCHEN POLYMERISATEN ENTHALTENDE PAPIERLEIMUNGSMITTEL UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GELEIMTEM PAPIER UNTER VERWENDUNG DIESER MITTEL**

PAPER-SIZING AGENTS CONTAINING AQUEOUS, SOLVENT-FREE DISPERSIONS OF CATIONIC POLYMERS AND METHOD OF PREPARING SIZED PAPER BY USING THESE AGENTS

PRODUITS DE COLLAGE DE PAPIER, CONTENANT DES DISPERSIONS AQUEUSES SANS SOLVANT DE POLYMERES CATIONIQUES, ET PROCEDE DE FABRICATION DE PAPIER COLLE AU MOYEN DE CES PRODUITS

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
LT LV SI

(30) Priorität: **25.08.1994 DE 4430069**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.06.1997 Patentblatt 1997/24

(73) Patentinhaber: **STOCKHAUSEN GmbH & CO. KG**
47805 Krefeld (DE)

(72) Erfinder:
• **DAHMEN, Kurt**
D-41239 Mönchengladbach (DE)
• **MERTENS, Richard**
D-47803 Krefeld (DE)

• **MÜLLER, Thomas**
D-40476 Düsseldorf (DE)
• **SCHULTE, Johann**
D-26903 Surwold (DE)

(74) Vertreter: **Klöpsch, Gerald, Dr.-Ing. Patentanwalt**
Boehmert & Boehmert
Anwaltssozietät,
Benrather Schlossallee 53
40597 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 464 957 **GB-A- 887 900**
US-A- 4 091 165

• **DATABASE WPI Week 1361, 10. Februar 1989**
Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 3409
'CATIONIC OLIGOMER' & JP,A,63 251 409
(NIPPON SHOKUBAI K.K.CO. LTD.) 18. Oktober 1988

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 777 692 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Mittel für die Masse- und /oder Oberflächenleimung von Papier, die wäßrige, lösungsmittelfreie Dispersionen von kationischen Polymerisaten enthalten sowie ein Verfahren zur Leimung von Papier unter Verwendung dieser Mittel.

Bei der Herstellung von tintenfesten Papieren und Druckpapieren erfolgt eine Leimung der Papiere an der Oberfläche oder in der Masse, um die Benetzbarkeit der Cellulose und die Aufnahme von Wasser oder wäßrigen Flüssigkeiten durch das Kapillarsystem des Papierblattes zu vermindern sowie um die Aufnahme von Druckfarben, die Weiße und die Opazität sowie die mechanischen Eigenschaften des Papierblattes zu verbessern. Der schon bekannte Leimungsprozeß und die hierbei üblicherweise verwendeten Mittel sind in Ullmanns Enzyklopädie, Band 17 (1979) auf den Seiten 585 - 587 sowie auf S. 599 beschrieben.

Auch die Verwendung kationischer Polymerisate beim Leimungsprozeß, die sich durch eine große Substantivität gegenüber den Cellulosefasern auszeichnen, ist bekannt. Die japanische Patentschrift JP-A-04 108 196 beschreibt kationische Leimungsmittel auf der Basis von Kollophonium und kationischen Polymerisaten. Die japanischen Schriften JP-A-04 091 290, JP-A-63 270 893 und JP-A-59 159 198 beschreiben Leimungsmittel die aus Alkylketen-Dimeren und kationischen Polymerisaten gebildet werden.

Aus der DE 37 37 615 C2 sind Leimungsmittel bekannt, die mit Carbonsäuren modifizierte, sogenannte verstärkte Harze darstellen, die durch Anteile von kationischen Copolymerisaten dispergiert werden. Hierbei werden die kationischen Copolymerisate durch Lösungspolymerisation dargestellt und die Herstellung des dispergierten Leimungsmittels aus den anionisch modifizierten Harzen und den kationischen Copolymerisaten geschieht in aufwendiger Verfahrensweise unter destillativer Abtrennung des Lösungsmittels aus dem Copolymerisat, Aufschmelzen des modifizierten Harzes sowie Dispergierung in Wasser unter teilweiser Verwendung von Tensiden. Bei der Anwendung belasten die nicht in der Papiermasse gebundenen Harzanteile das Prozeßwasser und müssen gegebenenfalls unter Einsatz weiterer Hilfsmittel entfernt werden.

In der DE 38 26 825 C2 werden kationische Leimungsmittel beschrieben, die aus Methyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Acrylsäure und 10-30 Gew. %-Anteile N,N Dimethylaminoethyl(meth)acrylat gebildet werden und Isopropanol oder andere organische Lösungsmittel enthalten. Die beschriebenen Leimungsmittel sind bei Lagerung instabil und bei der Anwendung nicht ausreichend wirksam.

In EP 416 427 B1 werden Leimungsmittel auf der Basis von wäßrigen, kationischen Polymerisatdispersionen beschrieben, deren Polymerisatanteil zwar nur aus 2-20 Gew. % eines salzbildenden, wasserlöslichen Monomeren mit Alkylammonium-, Alkylsulfonium- oder Alkylphosphoniumgruppen gebildet werden, die jedoch zusätzlich immer mit kationischen Polymerisaten, wie Retentionsmitteln und Schutzkolloiden (Poly-DADMAC) verwendet werden, so daß diese Polymerisate insgesamt in doch größerer Menge eingesetzt werden. Weiterhin enthalten die beschriebenen Dispersionen auch Emulgatoren und insbesondere nichtionogene Tenside, die neben den wasserlöslichen Retentionsmitteln im Papier die Leimungswirkung beeinträchtigen und die Prozeßwässer belasten können.

Aufgabe der Erfindung war es daher, die bekannten kationischen Leimungsmittel unter Vermeidung ihrer Nachteile zu verbessern, insbesondere Leimungsmittel bereitzustellen, die sich wirtschaftlicher und umweltfreundlicher herstellen lassen, lagerstabil sind und ohne die Verwendung weiterer Komponenten allein als Leimungsmittel verwendbar sind sowie darüber hinaus eine verbesserte Wirkung aufweisen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung von wäßrigen, lösungsmittelfreien Dispersionen von kationischen Polymerisaten als Leimungsmittel, wobei die kationischen Polymerisate durch radikalische Polymerisation in Lösung oder Dispersion, vorzugsweise in Substanz aus

a) 30 - 70 Mol% wenigstens eines Monomeren der allgemeinen Formel



in der

$\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3$

$\text{R}^2 = \text{eine } \text{C}_2 - \text{C}_4\text{-Alkylengruppe}$

$\text{R}^3 = \text{H}, \text{eine } \text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkylgruppe und}$

$\text{X} = \text{O}, \text{NH}$ bedeuten

mit

b) 70 - 30 Mol % wenigstens eines Monomeren der Formel



in der

R^1 und X die bei Verbindung I genannte Bedeutung haben und
 R^4 = eine C_8 - C_{30} -Alkylgruppe bedeuten

sowie gegebenenfalls

c) 0 - 20 Mol% wenigstens eines C_8 - C_{30} -Monoolefins
 und

d) 0 - 10 Mol% wenigstens eines weiteren, mit a), b) und ggf. c) copolymerisierbaren Monomeren,

anschließender Neutralisation und gegebenenfalls Quaternierung der Copolymerisate sowie Dispergierung in Wasser oder wäßrigen Flüssigkeiten erhalten werden, wobei die Summe der Monomeren a), b), c) und d) 100 Mol% beträgt.

Die Monomeren der Gruppe a) umfassen Acryl- und/oder Methacrylderivate mit einer Aminfunktion. Sie sind einerseits für die Fixierung an die Cellulosefaser erforderlich und sorgen andererseits in ihrer teilweise oder vollständig neutralisierten Form für die Dispergierbarkeit des Polymeren in Wasser. Als geeignete Monomere seien genannt

N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat,
 N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid und
 N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid. Bevorzugt Verwendung finden
 N,N-Dimethylaminoethylacrylat und N,N-Dimethylaminopropylacrylamid.

Die Monomeren der Gruppe a) sind in einer Menge von 30 - 70 mol% im Copolymerisat vorhanden. Bei Unterschreitung dieser Grenzen erhält man in der Regel instabile Dispersionen, während ein Anteil von mehr als 70 mol % den Leimungseffekt erheblich verschlechtert. Bevorzugt verwendet wird ein Anteil von 40 - 60 mol % dieser Monomeren im Copolymerisat.

Bei den Monomeren der Gruppe b) handelt es sich um hydrophobe Ester oder Amide der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure. Sie sorgen im wesentlichen für den Leimungseffekt. Geeignete Monomere sind zum Beispiel 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, n-Octyl(meth)acrylat, Isononyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Isotridecyl(meth)acrylat, Myristyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, C_{18-22} (meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylamid, n-Octyl(meth)acrylamid, Isononyl(meth)acrylamid, Decyl(meth)acrylamid, Lauryl(meth)acrylamid, Isotridecyl(meth)acrylamid, Myristyl(meth)acrylanrid, Stearyl(meth)acrylamid und C_{18-22} (meth)acrylamid. Die Monomeren werden in bekannter Weise aus den hydrophoben Alkoholen oder Aminen und der (Meth)acrylsäure bzw. reaktiven Derivaten hiervon hergestellt. Viele dieser Monomere sind kommerziell erhältlich. Bevorzugt Verwendung findet aus dieser Gruppe Stearyl-methacrylat.

Ein Teil der Monomeren der Gruppe b) kann durch langkettige Monoolefine ersetzt werden. Geeignet für diesen Zweck sind beispielsweise Octen-1, Decen-1, Dodecen-1, Tetradecen-1, Hexadecen-1, Octadecen-1, Eicosen-1 sowie C_{20-24} bzw. C_{30+} -alpha-Olefin-Schnitte. Auch diese Monomeren sind kommerziell zugänglich. Sie können im Verhältnis zur Monomerengruppe b) in einer Menge von 0,001 bis 1 : 1 eingesetzt werden. Bevorzugt verwendet werden Octadecen-1 sowie C_{20-24} -alpha-Olefinmischungen.

Gegebenenfalls können zur Erzielung spezieller Eigenschaften im Polymerisationsansatz bis zu 10 mol % weitere, mit den Monomeren der Gruppen a), b) und ggf. c) copolymerisierbare alpha,beta-ungesättigte Monomere vorliegen. Bedingung für ihre Verwendung ist, daß sie sich mit den vorgenannten Monomeren zu einer homogenen Mischung gegebenfalls bei höherer Temperatur verarbeiten lassen. Geeignet sind beispielsweise Styrole, Vinylester, Vinyl-ether, (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylamid.

Die erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten Leimungsmittel enthalten Copolymerisate, die unter Ausschluß von organischen Lösungsmitteln durch Substanzpolymerisation in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

Die Polymerisation wird bei Temperaturen von 20 bis 200°C, bevorzugt 60 bis 160°C durchgeführt. Sie wird thermisch, photochemisch oder redoxkatalytisch initiiert, vorzugsweise unter Zuhilfenahme von Peroxo- und/oder Azoverbindungen. Aufgrund der überwiegend hydrophoben Natur der Monomeren sind öllösliche Initiatoren wie beispielsweise 2,2'-Azobis(isobutyronitril) (AIBN), 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 4,4'-Azo(4-cyanopentansäure), 2,2'-Azobis

(2,4-dimethylvaleronitril), Di-tert-Butylperoxid, Dibenzoylperoxid oder tert-Butylperoxy-2-ethylhexanoat bevorzugt.

Das Zahlenmittel der Molmasse der Copolymerisate beträgt 1000 bis 100.000 g/mol. Die Regelung der Molmasse erfolgt vorzugsweise durch Einsatz bekannter Regler wie beispielsweise Mercaptoethanol oder Dodecylmercaptan.

In weiter bevorzugten Ausführungsformen wird ein Teil oder die gesamte Menge der Monomeren vorgelegt, bei einer geeigneten Temperatur der Initiator ganz oder in Teilmengen zur Polymerisationsmischung gegeben und die weitere Reaktion unter adiabatischen Bedingungen vorgenommen, wobei die entstehende Polymerisationswärme den Reaktionsansatz erwärmt.

Nach der Polymerisation wird das Copolymerisat direkt mit verdünnter Säure neutralisiert und in Wasser emulgiert. Die Menge an Säure wird hierbei so gewählt, daß sich im Endprodukt ein pH-Wert von 8 bis 3 einstellt. Zur Neutralisation sind sowohl anorganische Säuren, wie Salzsäure oder Schwefelsäure, als auch organische Säuren insbesondere Carbonsäuren, wie Ameisensäure oder Essigsäure geeignet.

Sofern erforderlich kann nach der Neutralisation oder Emulgierung eine erneute Initiatorzugabe zur Reduzierung des Restmonomergehaltes vorgenommen werden. Hierzu eignen sich dann sowohl öllösliche als auch wasserlösliche Initiatorsysteme.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden Copolymerisate verwendet, deren Aminogruppen teilweise oder vollständig mit einem geeigneten Quaternierungsmittel umgesetzt werden. Beispiele für geeignete Quaternierungsmittel sind Methylchlorid, Benzylchlorid, Dimethylsulfat und/oder Epichlorhydrin. Die Menge des Quaternierungsmittels wird so gewählt, daß sich ein Quaternierungsgrad von 1 - 100 mol %, bevorzugt 5 bis 50 mol% einstellt.

Die Umsetzung erfolgt dabei im Molverhältnis von Aminogruppe zu Quaternierungsmittel von 100:1 bis 1:1, oder aber in einem Molverhältnis von Aminogruppe zu Epichlorhydrin von 50 : 1 bis 1 : 1.

Der Feststoffgehalt der erfindungsgemäß zu verwendenden Polymerisatdispersionen beträgt 10 - 60 Gew.%, vorzugsweise 20 - 50 Gew.%, besonders bevorzugt 30 - 40 Gew.%.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymerisatdispersionen zeichnen sich überraschenderweise trotz ihrer Herstellung ohne weitere Hilfsmittel durch eine gute Dispersionsstabilität aus, sodaß selbst nach mehreren Wochen der Lagerung bei 50°C keine Auftrennung bzw. Koagulation von Polymerisat zu beobachten ist. Weiterhin zeichnen sie sich in an sich nicht zu erwartender Weise durch eine gute Leimungswirkung aus und sind daher zur hydrophobierenden Leimung von Papieren, insbesondere von Schreib- und Druckpapieren geeignet. Hierbei können sie sowohl bei der Masseleimung als auch als Oberflächenleimungsmittel eingesetzt werden.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Papierleimung unter Verwendung der erfindungsgemäßen Mittel, und zwar sowohl zur Masse- als auch zur Oberflächenleimung.

Bei der Masseleimung werden die Polymerdispersionen dem Dick- oder Dünnstoff mit 0,1 - 3,0% Wirksubstanz (bezogen auf atro Stoff) zugesetzt, während bei der Oberflächenleimung 0,1 - 5,0 g Wirksubstanz pro m² auf das Papier nach der Trockenpartie aufgetragen wird. In den meisten Fällen läßt sich mit den Polymerdispersionen eine Sofortleimung erzielen, das heißt die gewünschte Hydrophobierung des Papiers wird sofort nach dem Herstellungsprozeß erreicht. Der nachteilige Vorgang der Alterung der frisch geleimten Papiere der bei der Verwendung der mit derzeit eingesetzten Leimungsmittel zur Erreichung hydrophober Effekte und der damit verbundenen Papiereigenschaften oft notwendig ist, kann daher weitgehend entfallen.

Weiterhin läßt sich über die Einsatzmenge der kationischen Polymerdispersionen in hervorragender Weise ein abgestufter Leimungsgrad der Papiere einstellen, der sowohl bei der sauren als auch bei der neutralen oder alkalischen Papierherstellung reproduzierbar ist. Weitere Hilfsmittel werden für die Leimung vorteilhafter Weise nicht benötigt.

Allerdings können gegebenenfalls inerte Füllstoffe, Pigmente und andere Farbstoffe zugemischt werden.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen dargestellt.

Allgemeine Herstellvorschrift A

In einem Reaktor mit mechanischem Rührer, Rückflußkühler und Innenthermometer werden die Monomeren und ggf. Regler vorgelegt und 30 Minuten mit Stickstoffgas durchspült. Sodann wird auf die vorgesehene Starttemperatur aufgeheizt. Anschließend gibt man den Initiator zu. Durch die einsetzende Polymerisation kommt es zu einer Temperaturerhöhung. Nach Überschreiten des Temperaturmaximums rührt man noch drei Stunden bei der vorgesehenen Polymerisationstemperatur weiter. Anschließend gibt man verdünnte Säure zur Neutralisation hinzu und rührt weitere 30 Minuten bei 60 - 90°C, gegebenenfalls nach einer eventuellen erneuten Initiatorzugabe. Man läßt unter Rühren auf 30-40°C abkühlen und füllt das Produkt ab.

Allgemeine Herstellvorschrift B:

Im gleichen Reaktor wie in Vorschrift A werden Lösungsmittel und gegebenenfalls Regler vorgelegt und mit Stickstoff begast. Anschließend heizt man auf die vorgesehene Polymerisationstemperatur auf und läßt dann aus verschiedenen Zuläufen gleichzeitig die Monomeren und den Initiator (gegebenenfalls verdünnt mit weiterem Lösungsmittel)

über die vorgesehene Reaktionszeit zulaufen. Nach Beendigung des Zulaufes läßt man 2 Stunden nachreagieren. Anschließend wird das Polymerisat wie in Herstellvorschrift A mit verdünnter Säure neutralisiert und emulgiert. Aus der Emulsion wird das Lösungsmittel weitestgehend abdestilliert.

5 Herstellung der Copolymerisate:

In den folgenden Beispielen sind die nach obigen Vorschriften hergestellten Copolymer-dispersionen aufgeführt. Die angeführten Zahlen bedeuten Gewichtsteile. Die verwendeten Abkürzungen haben folgende Bedeutung:

10	ACP	4,4'-Azo(4-cyanopentansäure)
	AIBN	2,2'-Azobis(isobutyronitril)
	DIMAPA	N,N-Dimethylaminopropylacrylamid
	DM	Dodecylmercaptan
15	DMAEA	N,N-Dimethylaminoethylacrylat
	DMS	Dimethylsulfat
	ECH	Epichlorhydrin
	EHMa	Ethylhexylmethacrylat
	HAc	Essigsäure
20	ME	Mercaptoethanol
	StMA	Stearylmetacrylat
	TS	Trockensubstanz

25 Die Lagerstabilität wurde bei Raumtemperatur und bei 50°C beurteilt. Als stabil gilt eine Dispersion, die wenigstens während 7 Tage Lagerung bei 50°C und während 1 Monat Lagerung bei Raumtemperatur nicht auftrifft. Die Viskositäten wurden jeweils bei Raumtemperatur mit einem Brookfield Rotationsviskosimeter gemessen.

- 30 Copolymerisat A: Methode A, 60 DIMAPA, 100 StMa, 1,5 ME, T_{Start} 80°C, 1,0 AIBN, 1,5 Std. bei 90-150°C, 38,0 HCl (37%), 410 H₂O demin., Helle, stabile Emulsion, TS 30 %, 460 mPas, pH(10% in H₂O) 2,9
- Copolymerisat B: Methode A, 60 DIMAPA, 100 StMa, 7,5 ME, T_{Start} 80°C, 5,0 ACP, 1,5 Std. bei 90-120°C, 35,7 HCl (37%), 127 H₂O demin. Helle, stabile Emulsion, TS 50 %, 900 mPas, pH(10% in H₂O) 3,8
- 35 Copolymerisat C: Methode A, 50 DIMAPA, 100 StMa, 1,5 ME, T_{Start} 80°C, 1,0 AIBN, 1,5 Std. bei 90-150°C, 31,5 HCl (37%), 265 H₂O demin., Nachinitiiierung mit 1,0 H₂O₂ (30%) und 0,1 ME Helle, stabile Emulsion, TS 35 %, 34.000 mPas, pH(10% in H₂O) 3,2
- Copolymerisat D: Methode A, 50 DIMAPA, 110 StMa, 1,5 ME, T_{Start} 80°C, 1,0 AIBN, 90 Min bei 90-150°C, 31,5 HCl (37%), 400 H₂O demin. Nachinitiiierung mit 0,2 ABAH in 5 H₂O demin. Helle, stabile Emulsion, TS 30 %, 740 mPas, pH(10% in H₂O) 3,1
- 40 Copolymerisat E: Methode A, 50 DIMAPA, 110 StMa, 1,5 ME, T_{Start} 80°C, 1,0 AIBN, 2 Std. bei 90-140°C, 31,5 HCl (37%), 400 H₂O demin. Helle, stabile Emulsion, TS 30 %, 1680 mPas, pH(10% in H₂O) 3,1
- 45 Copolymerisat F: Methode A, 50 DIMAPA, 100 StMa, 1,5 ME, T_{Start} 80°C, 1,0 AIBN, 1,5 Std. bei 90-150°C, 18,8 HAc, 500 H₂O demin. Nachbehandlung mit 14,8 ECH, 5 Std. 30°C Helle, stabile Emulsion, TS 26%, 150 mPas, pH(10% in H₂O) 5,7
- 50 Copolymerisat G: wie Copolymerisat F, jedoch Nachbehandlung mit 1,48 ECH, 5 Std. 80°C Helle, stabile Emulsion, TS 26 %, 280 mPas, pH(10% in H₂O) 5,2
- Copolymerisat H: wie Copolymerisat F, jedoch Nachbehandlung mit 20,2 DMS, 5 Std. 80°C Helle, stabile Emulsion, TS 26%, 120 mPas, pH(10% in H₂O) 4,4
- 55 Copolymerisat I: Methode B, 100 Isopropanol, 1,5 ME, 50 DIMAPA, 100 StMa 2,0 ACP in 20 Isopropanol, 1 Std. bei 75-80°C zudosieren, 5 Std. 90°C, 30,0 HCl (37%), 250 H₂O demin., 1 Std. bei 80°C, anschließend Isopropanol abdestilliert Helle, stabile Emulsion, TS 35 %, 250 mPas, pH(10% in

H₂O) 4,3

Copolymerisat J: Methode A, 50 DIMAPA, 95 StMa, 5 EHMa, 1,5 ME, T_{Start} 80°C 1,0 AIBN, 1,5 Std. 80-155°C, 31,5 HCl (37%), 265 H₂O demin., Nachinitiiierung mit 0,2 ABAH in 5 H₂O demin., 1 Std. 90°C Helle, stabile Emulsion, TS 35 %, 750 mPas, pH(10% in H₂O) 5,9

Copolymerisat K: Methode A, 72 DMAEA, 165 StMa, 1,5 ME, 1,0 AIBN, 1,5 Std. 80-135°C, 49,2 HCl (37%), 1030 H₂O demin., Nachinitiiierung mit 0,2 ABAH in 5 H₂O demin., 1 Std. 90°C Helle, stabile Emulsion, TS 20 %, 480 mPas, pH(10% in H₂O) 3,0

Vergleichsprodukt: nach Beispiel 4 aus DE 38 26 825 C2 Weiße Emulsion, schichtet nach 3 Tagen bei Raumtemperatur TS 16 %, 30 mPas, pH(10% in H₂O) 3,2

Zur Prüfung der Leimungswirkung der Polymerdispersionen wurden in einem Rapid-Köthen Blattbildner Papierblätter mit einem Flächengewicht von ca. 100 g/m² hergestellt. Als Rohstoffe wurden ein Kurzfasierzellstoff (Birke-Sulfat) oder ein Altpapier (Zeitungsdruck) oder ein Holzschliff verwendet.

Das zu prüfende Leimungsmittel wurde dem Stoff/Wasser-Gemisch zugegeben und 15 Sekunden vermischt. Anschließend wurde das Blatt im Blattbildner gebildet und im Vakuumtrockner des Rapid-Köthen Gerätes bei 92°C 10 Minuten getrocknet.

Die Leimungswerte, die nach DIN 53132 "Wasseraufnahme nach Cobb" gemessen wurden, wurden direkt nach der Herstellung, nach einer zusätzlichen Trocknung bei 110°C für 10 Minuten sowie nach 24 Stunden bestimmt. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengefaßt.

Tabelle 1

Beispiel	Copolymerisat	Menge ¹⁾ in %	Papierstoff	Cobb-Wert (g/m ²)		
				nach Herstellung	nach Zusatz Trocknung	nach 24 h
1	A	2,0	Zellstoff	36	31	26
2	B	2,0	Zellstoff	88	28	18
3	C	2,0	Zellstoff	28	21	20
4	D	2,0	Zellstoff	53	30	28
5	E	2,0	Zellstoff	68	25	19
6	H	2,0	Zellstoff	28	25	23
7	I	2,0	Zellstoff	n.b.	61	36
8	J	2,0	Zellstoff	86	21	19
9	K	2,0	Zellstoff	n.b.	58	34
Vergl.-Beisp. 1	Vergl.-Prod.	2,0	Zellstoff	155	54	51

1) % TS Polymer bezogen auf atro Papierstoff

Die Tabelle 1 zeigt, daß mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymerisaten eine sehr gute Sofortleimung erzielt werden kann. Das Vergleichsbeispiel zeigt keine Sofortleimung und ergibt auch nach 24 Stunden deutlich schlechtere Werte als die erfindungsgemäßen Beispiele.

Tabelle 2

	Copolymerisat	Menge ¹⁾ in %	Papierstoff	Cobb-Wert (g/m ²)		
				nach Herstellung	nach Zusatz Trocknung	nach 24 h
10	B	0,50	Zellstoff	-	211	49
		1,00	Zellstoff	175	34	18
11	C	0,50	Zellstoff	-	126	40
		1,00	Zellstoff	114	38	22

1) % TS Polymer bezogen auf atro Papierstoff

EP 0 777 692 B1

Tabelle 2 (fortgesetzt)

	Copolymerisat	Menge ¹⁾ in %	Papierstoff	Cobb-Wert (g/m ²)		
				nach Herstellung	nach Zusatztrocknung	nach 24 h
12	F	0,25	Zellstoff	-	110	101
		0,50	Zellstoff	91	19	19
13	G	0,50	Zellstoff	n.b.	50	43
		1,00	Zellstoff	58	24	22
14	H	1,00	Zellstoff	66	38	33
Vergl.- Beisp. 2	Vergl.- Prod.	0,50	Zellstoff	-	169	112
		1,00	Zellstoff	157	75	65

1) % TS Polymer bezogen auf atro Papierstoff

Die Tabelle 2 verdeutlicht, daß bei erfindungsgemäßer Verwendung der Copolymerisate auch bei niedrigeren Einsatzkonzentrationen ein Vorteil gegenüber bekannten Lösungsmitteln festzustellen ist.

Tabelle 3

Beispiel	Copolymerisat	Menge in %	Papierstoff	Cobb-Wert (g/m ²)		
				nach Herstellung	nach Zusatztrocknung	nach 24 h
15	F	0,5	Holzschliff	-	109	88
		1,0	Holzschliff	186	37	24
		2,0	Holzschliff	33	26	17
16	G	1,0	Holzschliff	n.b.	69	61
		2,0	Holzschliff	48	39	31
17	H	1,0	Holzschliff	-	-	62
		2,0	Holzschliff	-	44	31

Tabelle 4

Beispiel	Copolymerisat	Menge ¹⁾ in %	Papierstoff	Cobb-Wert (g/m ²)		
				nach Herstellung	nach Zusatztrocknung	nach 24 h
18	B	2,0	Altpapier	-	171	81
19	D	2,0	Altpapier	-	172	95
20	F	0,5	Altpapier	-	142	141
		1,0	Altpapier	-	54	38
		2,0	Altpapier	89	23	18
21	G	2,0	Altpapier	112	48	42
Vergl.- Beisp. 3	Vergl.- Prod.	1,0	Altpapier	-	166	157
		2,0	Altpapier	-	116	109

1) % TS Polymer bezogen auf atro Papierstoff

Die in Tab. 4 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß auch bei nur sehr schwierig zu hydrophobierendem Altpapier erfindungsgemäß gegenüber dem Vergleichsprodukt eine deutlich verbesserte Sofortleimung erreicht wird, die nach 24 h Lagerung weiter verbessert ist.

Patentansprüche

1. Kationische, wäßrige, lösungsmittelfreie Dispersionen von kationischen Polymerisaten enthaltende Papierleimungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an kationischen Polymerisaten, die durch radikalische Polymerisation in Lösung oder Dispersion, vorzugsweise in Substanz aus

a) 30 - 70 Mol% wenigstens eines Monomeren der allgemeinen Formel



in der

$\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3$

$\text{R}^2 =$ eine C_2 - C_4 -Alkylengruppe

$\text{R}^3 = \text{H}$, eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe und

$\text{X} = \text{O}$, NH bedeuten

mit

b) 70 - 30 Mol % wenigstens eines Monomeren der Formel



in der

R^1 und X die bei Verbindung (I) genannte Bedeutung haben und

$\text{R}^4 =$ eine C_8 - C_{30} -Alkylgruppe bedeutet

sowie gegebenenfalls

c) 0 - 20 Mol% wenigstens eines C_8 - C_{30} -Monoolefins

und

d) 0 - 10 Mol% wenigstens eines weiteren, mit a), b) und ggf. c) copolymerisierbaren Monomeren,

anschließender Neutralisation und gegebenenfalls Quaternierung der Copolymerisate sowie Dispergierung in Wasser oder wäßrigen Flüssigkeiten erhalten werden, wobei die Summe der Monomeren a), b), c) und d) 100 Mol% beträgt.

2. Papierleimungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrigen Copolymerisat-Dispersionen als Monomere der Gruppe a) N,N-Dimethylaminopropyl(meth)-acrylamid und/oder N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, vorzugsweise N,N-Dimethylaminopropylacrylamid und/oder N,N-Dimethylaminoethylacrylat und als Monomeres der Gruppe b) Stearyl(meth)acrylat enthalten.

3. Papierleimungsmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem Copolymerisat, welches nach der Polymerisation mit anorganischen und/oder organischen Säuren, vorzugsweise Carbonsäuren neutralisiert und mit Wasser emulgiert wird, wobei der pH-Wert im Endprodukt im Bereich von 3,0 - 8,0 liegt und gegebenenfalls die Aminogruppen aus den Monomeren der Gruppe a) mit einem Quaternierungsmittel im Molverhältnis von Aminogruppen zu Quaternierungsmitteln von 100 : 1 bis 1 : 1 umgesetzt werden.

4. Papierleimungsmittel nach einem der Ansprüche 1 - 3, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem mit Epichlorhydrin im Molverhältnis von Aminogruppen zu Epichlorhydrin von 50 : 1 bis 1 : 1 quaternierten Copolymerisat.

5. Papierleimungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch einen Feststoffgehalt von 10 - 60 Gew.-% an Polymerisat.

6. Papierleimungsmittel nach Anspruch 5, gekennzeichnet durch einen Feststoffgehalt von 20 - 50 Gew.-% an Polymerisat.
7. Papierleimungsmittel nach Anspruch 6, gekennzeichnet durch einen Feststoffgehalt von 30 - 40 Gew.-% an Polymerisat.
8. Verfahren zur Herstellung von in der Masse geleimtem Papier unter Verwendung einer kationischen Copolymerisat-Dispersion, dadurch gekennzeichnet, daß als Masseleimungsmittel eine wässrige Copolymerisat-Dispersion nach den Ansprüchen 1 - 7 verwendet wird, die dem Dickstoff oder Dünnstoff in einer Menge von 0,1 % bis 3,0 % Copolymerisat, bezogen auf atro Stoff, unter intensivem Rühren, gegebenenfalls zusammen mit inerten Füllstoffen, Pigmenten und anderen Farbstoffen sowie anderen Hilfsmitteln zugemischt wird und das geleimte Papier isoliert und getrocknet wird.
9. Verfahren zur Herstellung von auf der Oberfläche geleimten Papier unter Verwendung einer kationischen Copolymerisat-Dispersion, dadurch gekennzeichnet, daß als Oberflächenleimungsmittel eine wässrige Copolymerisat-Dispersion nach den Ansprüchen 1 - 7 verwendet wird, wobei 0,1 - 5,0 g Copolymerisat pro m² Papier nach der Trockenpartie aufgetragen werden.

Claims

1. Cationic, aqueous, solvent-free dispersions of paper sizing agents containing cationic polymerizates, characterized by a content of cationic polymerizates, obtained by free-radical polymerization in solution or dispersion, preferably in substance, using

a) 30-70 mole-% of at least one monomer of general formula



wherein

R¹ represents H, CH₃,
R² represents a C₂-C₄ alkylene group,
R³ represents H, a C₁-C₄ alkyl group, and
X represents O, NH,

with

b) 70-30 mole-% of at least one monomer of formula



wherein

R¹ and X have the meanings indicated for compound (I), and R⁴ represents a C₈-C₃₀ alkyl group,

and optionally

c) 0-20 mole-% of at least one C₈-C₃₀ monoolefin,
and

d) 0-10 mole-% of at least one further monomer copolymerizable with a), b) and optionally c),

subsequent neutralization and optionally quaternization of the copolymerizates, and dispersion in water or aqueous liquids, the sum of monomers a), b), c), and d) being 100 mole-%.

2. The paper sizing agents according to claim 1, characterized in that the aqueous copolymerizate dispersions contain N,N-dimethylaminopropyl(meth)acrylamide and/or N,N-dimethylaminoethyl (meth)acrylate, preferably N,N-dimethylaminopropylacrylamide and/or N,N-dimethylaminoethyl acrylate as group a) monomers, and stearyl (meth)acrylate as group b) monomer.
3. The paper sizing agents according to one of claims 1 or 2, characterized by a content of a copolymerizate which, following polymerization, is neutralized with inorganic and/or organic acids, preferably carboxylic acids, and emulsified with water, the pH value in the final product ranging from 3.0 to 8.0 and optionally, the amino groups of the group a) monomers being reacted with a quaternizing agent at a molar ratio of amino groups to quaternizing agents of from 100:1 to 1:1.
4. The paper sizing agents according to one of claims 1 to 3, characterized by a content of copolymerizate quaternized with epichlorohydrin at a molar ratio of amino groups to epichlorohydrin of from 50:1 to 1:1.
5. The paper sizing agents according to one of claims 1 to 4, characterized by a solids content of from 10 to 60 wt.-% of polymerizate.
6. The paper sizing agents according to claim 5, characterized by a solids content of from 20 to 50 wt.-% of polymerizate.
7. The paper sizing agents according to claim 6, characterized by a solids content of from 30 to 40 wt.-% of polymerizate.
8. A process for the production of pulp-sized paper using a cationic copolymerizate dispersion, characterized in that an aqueous copolymerizate dispersion according to claims 1-7 is used as pulp sizing agent, which is mixed with intense stirring into the thick matter or the thin matter using an amount of from 0.1% to 3.0% of copolymerizate relative to abs. dry matter, optionally together with inert fillers, pigments and other colorants, and other auxiliary agents, and the sized paper is isolated and dried.
9. A process for the production of surface-sized paper, wherein a cationic copolymerizate dispersion is used, characterized in that an aqueous copolymerizate dispersion according to claims 1-7 is used as surfacesizing agent, with 0.1 - 5.0 g of copolymerizate per m² of paper being applied after the drying section.

Revendications

1. Dispersions cationiques, aqueuses, dépourvues de solvant, de polymères cationiques, qui contiennent un agent d'encollage du papier, qui se caractérisent par une teneur en polymères cationiques, que l'on a obtenus par la polymérisation radicalaire en solution en dispersion, de préférence, dans la masse, à partir de

a) 30 à 70% molaires d'au moins un monomère de la formule générale



dans laquelle

$\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3$

$\text{R}^2 = \text{un radical alkylène en } \text{C}_2 \text{ à } \text{C}_4$

$\text{R}^3 = \text{H}, \text{un radical alkyle en } \text{C}_1 \text{ à } \text{C}_4 \text{ et}$

$\text{N} = \text{O}, \text{NH},$

avec

b) 70 à 30% molaires d'au moins un monomère de la formule



dans laquelle R¹ et X possèdent les significations qui leur ont été attribuées à propos de la définition du composé (I) et

R⁴ représente un radical alkyle en C₈ à C₃₀.

ainsi que, éventuellement,

c) 0 à 20% molaires d'au moins une monooléfine en C₈ à C₃₀ et

d) 0 à 10% molaires d'au moins un autre monomère copolymérisable avec

a), b) et éventuellement c),

neutralisation subséquente et éventuellement quaternisation des copolymères, ainsi que dispersion dans l'eau ou des liquides aqueux, où la somme des monomères a), b), c) et d) totalise 100% molaires.

2. Agent d'encollage du papier suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les dispersions aqueuses de copolymères contiennent, à titre de monomères du groupe a), du N,N-diméthylaminopropyl(méth)acrylamide et/ou du (méth)acrylate de N,N-diméthylaminoéthyle, de préférence, du N,N-diméthylaminopropylacrylamide et/ou de l'acrylate de N,N-diméthylaminoéthyle et, à titre de monomère du groupe b), du (méth)acrylate de stéaryle.

3. Agent d'encollage du papier suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé par une teneur en un copolymère qui est neutralisé après la polymérisation avec des acides inorganiques et/ou organiques, de préférence, des acides carboxyliques et qui est émulsionné avec de l'eau, où la valeur du pH dans le produit final varie de 3,0 à 8,0 et, éventuellement, on fait réagir les radicaux amino des monomères du groupe a) avec un agent de quaternisation dans le rapport molaire des radicaux amino aux agents de quaternisation de 100: 1 à 1:1.

4. Agent d'encollage du papier suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par une teneur en un copolymère quaternisé avec de l'épichlorhydrine dans le rapport molaire des radicaux amino à l'épichlorhydrine de 50:1 à 1:1.

5. Agent d'encollage suivant l'une quelconques des revendications 1 à 4, caractérisé par une teneur en solides de 10 à 60% en poids en polymère.

6. Agent d'encollage suivant la revendication 5, caractérisé par une teneur en solides de 20 à 50% en poids en polymère.

7. Agent d'encollage suivant la revendication 6, caractérisé par une teneur en solides de 30 à 40% en poids en polymère.

8. Procédé de fabrication de papier encollé dans la masse en recourant à l'emploi d'une dispersion de copolymère cationique, caractérisé en ce que l'on utilise, à titre d'agent d'encollage dans la masse, une dispersion d'un copolymère aqueux suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, que l'on mélange à la pâte épaisse ou à la pâte liquide en une proportion de 0,1% à 3,0% de copolymère, par rapport à la pâte de siccité absolue, sous agitation intensive, éventuellement en même temps qu'avec des charges inertes, des pigments et d'autres colorants, comme aussi d'autres adjuvants et on isole le papier encollé et on le sèche.

9. Procédé de fabrication de papier encollé en surface, en recourant à l'emploi d'une dispersion de copolymère cationique, caractérisé en ce que l'on utilise, à titre d'agent d'encollage en surface, une dispersion aqueuse de copolymère suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, où on applique de 0,1 à 5,0 g de copolymère par m² de papier après la sécherie.