

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Juni 2006 (08.06.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/058711 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation:
D21H 21/16 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/012750
- (22) Internationales Anmeldedatum:
29. November 2005 (29.11.2005)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
60/631,171 29. November 2004 (29.11.2004) US
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHMID, Markus** [DE/DE]; Rieslingweg 2, 67146 Deidesheim (DE). **ETTL, Roland** [DE/DE]; Berlinerstrasse 23, 68775 Ketsch (DE). **LORENZ, Klaus** [DE/DE]; Ludwig-Uhland-Str.16, 67549 Worms (DE). **DYLLICK-BREZZINGER, Rainer** [DE/DE]; Carl-Goerdeler-Strasse 16, 67346 Speyer (DE). **BROCKMEYER, Andreas** [DE/DE]; Am Hartenauer Feld 10, 64404 Bickenbach (DE).
- (74) Anwalt: **REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER (Gbr)**; Sternwartstrasse 4, 81679 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PAPER SIZING AGENT

(54) Bezeichnung: PAPIERLEIMUNGSMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to a paper sizing agent comprising a stable aqueous dispersion of a reactive sizing agent, 5 to 100 % by weight, with regard to the reactive sizing agent, of an essentially linear nitrogen-containing polymer with at least 3 mmol/g of basic nitrogen atoms, and 1 to 50 % by weight of cationic starch with a degree of substitution of at least 0.05. The paper sizing agent exhibits a good sizing effect and has a constant viscosity.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Papierleimungsmittel, das eine stabile wässrige Dispersion eines Reaktivleimungsmittels, 5 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Reaktivleimungsmittel, eines im Wesentlichen linearen stickstoffhaltigen Polymers mit wenigstens 3 mmol/g basischen Stickstoffatomen, und 1 bis 50 Gew.-% kationische Stärke mit einem Substitutionsgrad von wenigstens 0,05 umfasst. Das Papierleimungsmittel zeigt eine gute Leimungswirkung und ist viskositätsstabil.

WO 2006/058711 A2

Papierleimungsmittel

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Papierleimungsmittel, das eine stabile wässrige Dispersion eines Reaktivleimungsmittels umfasst, ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung zur Leimung von Papier, Pappe und Karton.

10 Reaktivleimungsmittel wie Alkylketendimere werden in großem Umfang zur Masseleimung von Papier, Pappe und Karton verwendet. Die Reaktivleimungsmittel kommen meist als gebrauchsfertige Dispersionen in den Handel. Sie enthalten in der Regel kationische Polymere, wie kationische Stärke oder synthetische kationische Polymere, die den Reaktivleimungsmitteln Substantivität gegenüber Cellulose verleihen und/oder als Schutzkolloide wirken.

15 Damit die Leimungsmitteldispersionen gebrauchstauglich sind, müssen sie ausreichend viskositätsstabil sein, so dass sie bis zu ihrer Zugabe in die Papiermaschine pumpfähig und verdünnbar bleiben. Praktisch müssen die Dispersionen oft mehrere Wochen bei Temperaturen bis zu 40 °C dünnflüssig bleiben. Diese Anforderungen sind
20 aufgrund der inhärenten Instabilität kolloidaler Systeme nur schwer zu erfüllen. Vielfach nimmt die Viskosität der Dispersionen stark zu, bis man sie nicht mehr pumpen kann, oder die Dispersionen koagulieren. Die Probleme sind umso ausgeprägter, je höher der Gehalt der Dispersionen an Reaktivleimungsmittel ist.

- 25 Aus der US-A-3,223,544 sind Alkyldiketen (AKD)-Dispersionen mit kationischer Stärke als Schutzkolloid und einem anionischen Dispergiermittel als Stabilisator bekannt.

Aus der WO-A-96/26318 sind AKD-Dispersionen bekannt, die ein Schutzkolloid in Form eines Copolymerisats aus N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylimidazol oder eines Kondensationsprodukts auf Basis von Polyethylenimin enthalten.
30

Aus der WO 2004/022847 ist die Verwendung von Polyvinylaminen als Promoter für die Masseleimung in stärkehaltigen AKD-Dispersionen bekannt.

- 35 Aus der WO-A-98/41565 sind AKD-Dispersionen bekannt, die als Schutzkolloid Umsetzungsprodukte von Aminogruppen enthaltenden Polymeren aus der Gruppe der Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate, Polyamidoamine und mit Polyethylenimin gepfropfte Polymidoamine mit Diketenen im Gewichtsverhältnis von Polymer zu Diketen von 10 000 : 1 bis 1 : 3 enthalten.

40 Die ältere deutsche Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen DE 102004010447.6 offenbart die Verwendung von Polyvinylaminen als Schutzkolloide in wässrigen Dispersi-

onen von Reaktivleimungsmitteln. Die Dispersionen sollen vorzugsweise frei von kationischer Stärke sein.

5 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Papierleimungsmittel auf der Basis wässriger Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln zur Verfügung zu stellen, die eine gute Leimungswirkung und ausreichende Viskositätsstabilität aufweisen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Papierleimungsmittel, das umfasst:

10

- (a) eine stabile wässrige Dispersion eines Reaktivleimungsmittels,
- (b) 5 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 100 Gew.-%, insbesondere 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Reaktivleimungsmittel, eines im Wesentlichen linearen stickstoffhaltigen Polymers mit wenigstens 5 mmol/g basischen Stickstoffatomen,
- 15 (c) 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 25 Gew.-%, insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Reaktivleimungsmittel, kationische Stärke mit einem Substitutionsgrad von wenigstens 0,05, vorzugsweise 0,05 bis 0,5, insbesondere 0,08 bis 0,3 und am meisten bevorzugt 0,1 bis 0,2.

20 Üblicherweise enthalten die erfindungsgemäßen Papierleimungsmittel 1 bis 50 Gew.-% Reaktivleimungsmittel, bezogen auf das Gesamtgewicht des Papierleimungsmittels.

Der Begriff "stabile Dispersion" soll bedeuten, dass die Dispersion bei Lagerung über 4 Wochen bei 40 °C flüssig bleibt und nicht koaguliert.

25

Unter "linearem Polymer" wird ein Polymer verstanden, das im Wesentlichen frei ist von Verzweigungen und Vernetzungen. Polyalkylenimine, wie insbesondere Polyethylenimine, werden aufgrund ihrer über tertiäre Aminogruppen verzweigten Struktur nicht als "lineare Polymere" angesehen.

30

Unter "basischen Stickstoffatomen" werden solche Stickstoffatome verstanden, die in wässriger Lösung durch eine Brönstedt-Säure protoniert werden können. Basische Stickstoffatome sind insbesondere primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen, wovon primäre Aminogruppen bevorzugt sind. Die basischen Stickstoffatome in dem stickstoffhaltigen Polymer sind vorzugsweise zu wenigstens 90 mol-%, insbesondere im Wesentlichen quantitativ protoniert. Die Protonierung kann durch Umsetzung mit einer Mineralsäure, wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, erfolgen, erfolgt aber vorzugsweise durch Umsetzung mit einer Carbonsäure. Geeignete Carbonsäuren sind vor allem Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure und dergleichen. Eine im Wesentlichen quantitative Protonierung wird erhalten, wenn das stickstoffhaltige Polymer mit der gewählten Säure auf einen pH von weniger als 5 eingestellt wird.

35

40

Das erfindungsgemäß verwendete stickstoffhaltige Polymer enthält wenigstens 3 mmol/g, vorzugsweise wenigstens 5 mmol/g basische Stickstoffatome, insbesondere 7,5 bis 23 mmol/g, und am meisten bevorzugt 12 bis 18 mmol/g. Der Gehalt ρ eines
5 Polymers an basischen Stickstoffatomen lässt sich nach der folgenden Gleichung berechnen:

$$\rho = x_N / (x_N M_N + x_O M_O)$$

10 worin x_N für den molaren Anteil eines Monomers mit basischem Stickstoffatom (wie Vinylamin), x_O für den molaren Anteil eines Monomers ohne (basische) Stickstoffatome (wie Vinylformamid), M_N für das Molekulargewicht des Monomers mit basischem Stickstoffatom und M_O für das Molekulargewicht des Monomers ohne (basische) Stickstoffatome steht. Der Begriff "molarer Anteil" bezieht sich hierbei auf die Monomer-
15 Zusammensetzung des Polymers.

Das mittlere Molekulargewicht M_w des stickstoffhaltigen Polymers beträgt z.B. 500 bis 10 Millionen, vorzugsweise 750 bis 5 Millionen und besonders bevorzugt 1 000 bis 2 Millionen (bestimmt durch Lichtstreuung). Dieser Molmassenbereich entspricht bei-
20 spielsweise K-Werten von 30 bis 150, vorzugsweise 60 bis 90 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 %iger wässriger Kochsalzlösung bei 25 °C, einen pH-Wert von 7 und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%).

Zu den geeigneten stickstoffhaltigen Polymeren zählen Hydrolyseprodukte von Homo- und Copolymeren von N-Vinylcarbonsäureamiden und/oder N-Vinylcarbonsäureimiden.
25 Bei der Hydrolyse wird von einem Teil oder allen der einpolymerisierten N-Vinylcarbonsäureamid- oder N-Vinylcarbonsäureimid-Einheiten die Acylgruppe(n) durch Einwirkung von Säuren, Basen oder Enzymen unter Bildung von Vinylamineinheiten abgespalten.

30 Als N-Vinylcarbonsäureamide kommen grundsätzlich offenkettige und cyclische N-Vinylcarbonsäureamide in Betracht. Bevorzugte N-Vinylcarbonsäureamide sind offenkettige N-Vinylcarbonsäureamide, insbesondere solche offenkettige N-Vinylcarbonsäureamide, deren Hydrolyse ein primäres Amin liefert. Beispiele für besonders geeignete N-Vinylcarbonsäureamide sind N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid und N-Vinylpropionamid, insbesondere N-Vinylformamid. Beispiele für geeignete N-Vinylimide sind N-Vinylsuccinimid und N-Vinylphthalimid. Die genannten Monomeren können entweder
35 allein oder in Mischung untereinander oder zusammen mit anderen Monomeren poly-
40 merisiert werden.

Vinylamineinheiten enthaltende Polymere sind z. B. aus der US-A-4,421,602, US-A 5,334,287, EP-A 0 216 387, US-A 5,981,689, WO-A 00/63295 und US-A 6,121,409 bekannt.

- 5 Als monoethylenisch ungesättigte Monomere, die mit den N-Vinylcarbonsäureamiden copolymerisiert werden, kommen alle damit copolymerisierbaren Verbindungen in Betracht. Beispiele hierfür sind Vinylester von gesättigten Carbonsäuren von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen wie Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat und Vinyl-
10 ether wie C₁- bis C₆-Alkylvinylether, z.B. Methyl- oder Ethylvinylether. Weitere geeignete Comonomere sind Ester, Amide und Nitrile von ethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-
Carbonsäuren, beispielsweise Methacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und E-
thylmethacrylat, Acrylamid und Methacrylamid sowie Acrylnitril und Methacrylnitril.

Weitere geeignete Carbonsäureester leiten sich von Glykolen oder bzw. Polyalky-
15 lenglykolen ab, wobei jeweils nur eine OH-Gruppe verestert ist, z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat sowie Acrylsäuremonoester von Polyalky-
lenglykolen einer Molmasse von 500 bis 10 000.

20 Weitere geeignete Comonomere sind Amide ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren wie Acrylamid, Methacrylamid sowie N-Alkylmono- und Diamide von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Alkylresten von 1 bis 6 C-Atomen, z.B. N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Propyl-
acrylamid und tert-Butylacrylamid.

25 Weiterhin sind als Comonomere geeignet N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylimidazol sowie substituierte N-Vinylimidazole wie z.B. N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, N-Vinyl-5-methylimidazol, N-Vinyl-2-ethylimidazol und N-Vinylimidazoline wie N-Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazo-
30 lin und N-Vinyl-2-ethylimidazolin.

Solche Copolymerisate enthalten vorzugsweise wenigstens 50 mol-%, mindestens eines N-Vinylcarbonsäureamids in einpolymerisierter Form. Die Comonomeren sind vorzugsweise frei von Säuregruppen.

35 Um geeignete Polyvinylamine herzustellen, geht man vorzugsweise von N-Vinylformamid-Homopolymeren oder von N-Vinylformamid-Copolymeren, z.B. mit Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylnitril, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylharnstoff, N-Vinylpyrrolidon oder C₁- bis C₆-Alkylvinylethern aus, deren N-Vinylformamideinheiten
40 dann bis zu einem Hydrolysegrad von vorzugsweise 25 bis 100 mol-%, besonders bevorzugt 50 bis 100 mol-% und insbesondere bevorzugt 70 bis 100 mol-% zu N-Vinylamineinheiten hydrolysiert werden. Die Hydrolyse der oben beschriebenen Poly-

merisate erfolgt nach bekannten Verfahren durch Einwirkung von Säuren, Basen oder Enzymen. Bei Verwendung von Säuren als Hydrolysemittel liegen die Vinylamineinheiten der Polymerisate als Ammoniumsalz vor, während bei der Hydrolyse mit Basen die freie Aminogruppen entstehen.

5

Die Vinylaminpolymere werden vorzugsweise in salzfreier Form eingesetzt. Salzfreie wässrige Lösungen können beispielsweise aus den oben beschriebenen salzhaltigen Polymerlösungen mit Hilfe einer Ultrafiltration an geeigneten Membranen bei Trenngrenzen von beispielsweise 1 000 bis 500 000 Dalton, vorzugsweise 10 000 bis

10

300 000 Dalton hergestellt werden.

Bevorzugt in Betracht kommende Vinylaminpolymere sind Vinylamin-Homopolymere mit einem Hydrolysegrad von 25 bis 100 mol-%, sowie zu 25 bis 100 mol-% hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylformamid und Vinylacetat, Vinylalkohol, Vinylpyrrolidon oder Acrylamid jeweils mit K-Werten von 30 bis 150, insbesondere 60 bis 90.

15

Alternativ kann man als stickstoffhaltiges Polymer Polymere verwenden, die einpolymerisierte Einheiten von Monomeren mit basische Stickstoffatome umfassenden Seitengruppen enthalten oder deren Copolymere mit Monomeren ohne (basische) Stickstoffatome in einem geeigneten Verhältnis.

20

Geeignete Monomere mit basische Stickstoffatome umfassenden Seitengruppen sind z.B. Allylamin, basische Acrylate, wie z.B. Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Dimethylaminobutylacrylat und Diethylaminobutylacrylat; basische (Meth)acrylamide, wie z.B. Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Diethylaminoethylacrylamid, Diethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Diethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid und Diethylaminopropylmethacrylamid.

25

30

Geeignete Monomere ohne (basische) Stickstoffatome sind die oben genannten.

Die Begriffe "kationische Stärke" und "kationisch modifizierte Stärke" werden vorliegend synonym verwendet. Geeignete kationische Stärken sind im Handel erhältlich. Bei der Ausgangsstärke kann es sich um eine beliebige Stärkesorte handeln, wie z. B. Kartoffelstärke, Maisstärke, Weizenstärke, Wachsmaisstärke und Tapiokastärke. Stärken mit einem Amylopektingehalt von mehr als 50 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 100 Gew.-% sind dabei bevorzugt, wobei solche mit einem Amylopektingehalt von wenigstens 90 Gew.-% besonders bevorzugt sind.

35

40

An einen Teil der freien Hydroxylgruppen der Stärke werden mit Hilfe einer chemischen Reaktion protonierbare oder kationisch geladene Gruppen gekoppelt, wie insbesondere Dialkylamino- oder Trialkylammoniumgruppen. Als Kationisierungsmittel eignen sich vor allem Dialkylaminoalkylepoxide und Dialkylaminoalkylhalogenide. Anstelle der Alkylgruppen können die Kationisierungsmittel auch Arylgruppen enthalten.

Bevorzugte Kationisierungsmittel sind beispielsweise N,N-Dimethylaminoethylchlorid, N,N-Diethylaminoethylchlorid, N,N-Dimethylaminopropylchlorid, 3-Dibutylamino-1,2-epoxypropan, 2-Brom-5-diethylaminopentan-hydrobromid, N-(2,3-Epoxypropyl)-piperidin, 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid und N,N-(2,3-Epoxypropyl)-methylanilin. Anstelle der freien Amine können auch salzsaure oder andere Salze benutzt werden.

Die Reaktion zwischen Ausgangsstärke und Kationisierungsreagenz wird vorzugsweise im alkalischen Medium durchgeführt. Der anzuwendende Anteil an Reagenz hängt vom gewünschten Substitutionsgrad ab. Der Substitutionsgrad ist das Verhältnis von kationischer Gruppe zu Kohlehydrat-Einheit (d.h. Glucose-Einheit). Er kann einen Maximalwert von 3 annehmen.

Geeignete Reaktivleimungsmittel für die erfindungsgemäßen Papierleimungsmittel sind beispielsweise C₁₂- bis C₂₂-Alkylketendimere, C₅- bis C₂₂-Alkyl- oder C₅- bis C₂₂-Alkenylbernsteinsäureanhydride, C₁₂- bis C₃₆-Alkylisocyanate und/oder organische Isocyanate wie Dodecylisocyanat, Octadecylisocyanat, Tetradecylisocyanat, Hexadecylisocyanat, Eicosylisocyanat und Decylisocyanat. Bevorzugt eingesetzte Masseleimungsmittel sind Alkylketendimere und langkettige Alkyl- bzw. Alkenylbernsteinsäureanhydride.

Beispiele für Alkylketendimere sind Tetradecyldiketen, Stearyldiketen, Lauryldiketen, Palmityldiketen, Oleyldiketen, Behenyldiketen oder deren Gemische. Außerdem eignen sich Alkyldiketene mit unterschiedlichen Alkylgruppen wie Stearylalmityldiketen, Behenylstearyldiketen, Behenyloleyldiketen oder Palmitylbehenyldiketen. Vorzugsweise verwendet man Stearyldiketen, Palmityldiketen, Behenyldiketen oder Mischungen aus Behenyldiketen und Stearyldiketen. Als Reaktivleimungsmittel geeignete substituierte Bernsteinsäureanhydride sind beispielsweise Decenylbernsteinsäureanhydrid, n-Octadecenylbernsteinsäureanhydrid, Dodecenylbernsteinsäureanhydrid und n-Hexadecenylbernsteinsäureanhydrid.

Üblicherweise haben die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen einen Gehalt an Reaktivleimungsmitteln von 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion. Beispielsweise haben die Dispersionen einen Gehalt von 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, an C₁₂- bis C₂₂-Alkyldiketenen. Bei Verwendung von C₅- bis C₂₂-Alkyl- oder C₅- bis C₂₂-Alkenyl-

bernsteinsäureanhydriden beträgt deren Gehalt beispielsweise 1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion.

5 Um die dispergierten Reaktivleimungsmittel in der wässrigen Phase zu stabilisieren, enthalten die erfindungsgemäßen Papierleimungsmittel in der Regel ein anionisches Dispergiermittel. Der Gehalt an anionischen Dispergiermitteln in der wässrigen Dispersion beträgt beispielsweise 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 2,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Reaktivleimungsmittel.

10 Bevorzugte anionische Dispergiermittel sind ausgewählt unter Kondensationsprodukten aus

(a) Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd

15 (b) Phenol, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd,

(c) Naphthalinsulfonsäure, Formaldehyd und Harnstoff sowie

(d) Phenol, Phenolsulfonsäure, Formaldehyd und Harnstoff.

20

Die anionischen Dispergiermittel können sowohl in Form der freien Säuren, der Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und/oder der Ammoniumsalze vorliegen. Die Ammoniumsalze können sich sowohl von Ammoniak als auch von primären, sekundären und tertiären Aminen ableiten, z.B. eignen sich die Ammoniumsalze von Dimethylamin, Trimethylamin, Hexylamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Ethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin. Die oben beschriebenen Kondensationsprodukte sind bekannt und im Handel erhältlich. Sie werden durch Kondensieren der genannten Bestandteile hergestellt, wobei man anstelle der freien Säuren auch die entsprechenden Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze einsetzen kann. Als Katalysator bei der Kondensation eignen sich beispielsweise Säuren wie Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure und Phosphorsäure. Naphthalinsulfonsäure oder deren Alkalimetallsalze werden mit Formaldehyd vorzugsweise im Molverhältnis 1 : 0,1 bis 1 : 2 und meistens im Molverhältnis 1 : 0,5 bis 1 : 1 kondensiert. Das Molverhältnis für die Herstellung von Kondensaten aus Phenol, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd liegt ebenfalls in dem oben angegebenen Bereich, wobei man beliebige Mischungen von Phenol und Phenolsulfonsäure anstelle von Naphthalinsulfonsäure bei der Kondensation mit Formaldehyd einsetzt. Anstelle von Phenolsulfonsäure kann man auch die Alkalimetall- und Ammoniumsalze der Phenolsulfonsäure verwenden. Die Kondensation der oben angegebenen Ausgangsstoffe kann gegebenenfalls zusätzlich in Gegenwart von Harnstoff durchgeführt werden. Beispielsweise verwendet man, bezogen auf Naphthalinsulfonsäure oder auf die Mischung von Phenol und Phenolsulfonsäure 0,1 bis 5 mol Harn-

25
30
35
40

stoff pro mol Naphthalinsulfonsäure beziehungsweise pro mol der Mischung aus Phenol und Phenolsulfonsäure.

Die Kondensationsprodukte haben beispielsweise Molmassen in dem Bereich von 800 bis 100 000, vorzugsweise 1 000 bis 30 000 und insbesondere von 4 000 bis 25 000. Vorzugsweise setzt man als anionische Dispergiermittel Salze ein, die man beispielsweise durch Neutralisieren der Kondensationsprodukte mit Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Ammoniak erhält. Der pH-Wert der Salze liegt beispielsweise in dem Bereich von 7 bis 10.

10

Weiterhin kommen als anionische Dispergiermittel Ligninsulfonsäure und deren Alkali-
metall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze in Betracht.

Als anionische Dispergiermittel eignen sich außerdem amphiphile Copolymerisate aus

15

- (i) hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren und
- (ii) hydrophilen Monomeren mit einer anionischen Gruppe wie monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Phosphonsäuren oder deren Mischungen.

20

Geeignete hydrophobe monoethylenisch ungesättigte Monomere

- (a) sind beispielsweise Olefine mit 2 bis 150 C-Atomen, Styrol, α -Methylstyrol, Ethylstyrol, 4-Methylstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Ester aus monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Carbonsäuren und einwertigen Alkoholen, Amide der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit C₁- bis C₂₄-Alkylaminen, Vinylester von gesättigten Monocarbonsäuren mit 2 bis 24 C-Atomen, Diester der Maleinsäure oder Fumarsäure mit einwertigen C₁- bis C₂₄-Alkoholen, Vinylether von Alkoholen mit 3 bis 24 C-Atomen oder Mischungen der genannten Verbindungen.

25

30

Die amphiphilen Copolymerisate enthalten als hydrophile Monomere (b) z.B. C₃- bis C₁₀- monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren oder deren Anhydride, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Salze der genannten Monomeren oder deren Mischungen als hydrophile Monomere mit einer anionischen Gruppe einpolymerisiert.

35

Besonders bevorzugt sind wässrige Leimungsmittel-Dispersionen, die als anionisches Dispergiermittel amphiphile Copolymerisate aus

40

- (a) α -Olefinen mit 4 bis 12 C-Atomen, Styrol oder deren Mischungen als hydrophobe Monomere und
- (b) Maleinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Halbester aus Maleinsäure und Alkoholen mit 1 bis 25 C-Atomen oder Alkoxylierungsprodukten solcher Alkohole, Halbamide der Maleinsäure, Salze der genannten Monomeren oder Mischungen dieser Verbindungen als hydrophile Monomere mit einer anionischen Gruppe
- 10 einpolymerisiert enthalten und eine Molmasse M_w von 1 500 bis 100 000 haben.

Bevorzugt werden als anionische Dispergiermittel Copolymerisate aus Maleinsäureanhydrid mit C_4 - bis C_{12} -Olefinen, besonders bevorzugt C_8 -Olefine wie Octen-1 und Diisobuten. Ganz besonders bevorzugt ist Diisobuten. Das molare Verhältnis zwischen

15 Maleinsäureanhydrid und Olefin liegt z.B. im Bereich 0,9 : 1 bis 3 : 1, bevorzugt von 0,95 : 1 bis 1,5 : 1. Diese Copolymerisate werden bevorzugt in hydrolysierte Form als wässrige Lösung oder Dispersionen eingesetzt, wobei die Anhydridgruppe geöffnet vorliegt und die Carboxylgruppen vorzugsweise zum Teil oder ganz neutralisiert sind. Zur Neutralisation werden folgende Basen eingesetzt: Alkalimetallbasen, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Erdalkalisalze wie Calciumhydroxid, Calciumcarbonat, Magnesiumhydroxid, Ammoniak, primäre, sekundäre

20 oder tertiäre Amine wie Triethylamin, Triethanolamin, Diethanolamin, Ethanolamin, Morpholin etc.

25 Sofern die amphiphilen Copolymerisate in Form der freien Säure nicht ausreichend wasserlöslich sind, werden sie in Form von wasserlöslichen Salzen eingesetzt, z.B. verwendet man die entsprechenden Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalze. Die Molmasse M_w der amphiphilen Copolymerisate beträgt beispielsweise 800 bis 250 000, meistens 1 000 bis 100 000 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 3 000

30 bis 20 000, insbesondere von 1 500 bis 10 000. Die Säurezahlen der amphiphilen Copolymerisate betragen beispielsweise 50 bis 500, vorzugsweise 150 bis 300 mg KOH/g Polymer.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen können weitere Komponenten enthalten, wie beispielsweise nicht Cellulose-reaktive hydrophobe Substanzen, die zur Verbesserung der Stabilität beitragen und zum Beispiel in EP-A-437 764 und

35 EP-A-658 228 beschrieben sind. Als nicht Cellulose-reaktive Substanzen kommen beispielsweise Fettsäuren, -amide und ester sowie Wachse in Betracht. Beispiele dafür ohne Anspruch auf Vollständigkeit sind Stearinsäurebehenylester, Myristinsäurestearyl-ester, Stearinsäureisododecylester, Kohlensäuredioleylester, Kohlensäureoleylstearyl-ester, Oleyl-N,N-distearylurethan, Paraffin, Di-Ölsäureglycerinester, Tris-Ölsäureglycerinester und Tris-Stearinsäureglycerinester.

40

Weiterhin können zusätzlich in den erfindungsgemäßen Dispersionen feinteilige, wässrige Polymerdispersionen, die ein Leimungsmittel für Papier sind, enthalten sein. Solche Polymerdispersionen sind beispielsweise aus der EP-B-0 051 144, der
5 EP-B-0 257 412, der EP-B-0 276 770, der EP-B-0 058 313 und der EP-B-0 150 003 bekannt. Solche als Papierleimungsmittel wirkenden Polymerdispersionen sind beispielsweise dadurch erhältlich, dass man 1 bis 32 Gew.-Teile einer Mischung aus

- (a) Styrol, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril,
10
(b) Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureester von C₁- bis C₁₈-Alkoholen und/oder Vinylester von gesättigtem C₂- bis C₄-Carbonsäuren und gegebenenfalls
(c) anderen monoethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren
15

in wässriger Lösung in Gegenwart von 1 Gew.-Teil eines Lösungscopolymerisats wie in der WO-A-96/31650 und der darin zitierten Literatur beschrieben polymerisiert.

Als Monomere der Gruppe (a) kommen Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril oder Mischungen aus Styrol und Acrylnitril oder aus Styrol und Methacrylnitril in Betracht. Als Monomere der Gruppe (b) verwendet man Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureester von C₁- bis C₁₈-Alkoholen und/oder Vinylester von gesättigten C₂- bis C₄-Carbonsäuren. Vorzugsweise verwendet man als Monomer der Gruppe (b) Acrylsäurebutylester und Methacrylsäurebutylester, z.B. Acrylsäureisobutylacrylat, Acrylsäure-n-butylacrylat und
25 Methacrylsäureisobutylacrylat. Monomere der Gruppe (c) sind beispielsweise Butadien, Isopren, C₃- bis C₅-monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Natriumvinylsulfonat, Vinylimidazol, N-Vinylformamid, Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylimidazolin und kationische Polymere wie Dimethylaminopropylmethacrylamid oder Dimethylaminoethylacrylat-Methochlorid. Pro 1 Gew.-Teil des Copolymerisates verwendet man 1 bis 32 Gew.-Teile einer Monomermischung aus den
30 Komponenten (a) bis (c). Die Monomeren der Komponenten (a) und (b) können dabei in einem beliebigen Verhältnis copolymerisiert werden, z.B. im Molverhältnis 0,1 : 1 bis 1 : 0,1. Die Monomeren der Gruppe (c) werden im Bedarfsfalls zur Modifizierung der Eigenschaften der Copolymerisate verwendet. Details zur Herstellung dieser zusätzlichen Polymerdispersionen finden sich in der WO-A-96/31650 und der dort zitierten
35 Literatur.

Falls diese Polymerdispersionen in den erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln eingesetzt werden, sind solche bevorzugt, die kationische Polymere wie Dimethylaminopropylmethacrylamid und/oder Dimethylaminoethylacrylat
40 in Kombination mit Styrol, Acrylnitril, Butadien und/oder Acrylsäureester enthalten.

Bei Einsatz solcher Polymerdispersionen beträgt deren Gehalt in der Regel 25 bis 300 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 250 Gew.-% und besonders bevorzugt 75 bis 200 Gew.-% bezogen auf das Reaktivleimungsmittel.

- 5 Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln.

Zur Herstellung von Leimungsmittel-Dispersionen werden die Reaktivleimungsmittel üblicherweise auf eine Temperatur oberhalb ihres Schmelzpunkts erhitzt und in geschmolzener Form in Wasser unter Einwirkung von Scherkräften emulgiert. Das flüssige Alkenylbernsteinsäureanhydrid kann bereits bei Raumtemperatur emulgiert werden. Durch Zugabe lipophiler Substanzen wie Fettsäuren, Wachse, Harzsäuren und Harze, Fettsäureamide oder -ester, kann der Schmelzpunkt des Reaktivleimungsmittels gegebenenfalls herabgesetzt werden, wodurch die Stabilität der erhaltenen Dispersion verbessert wird.

Dabei kann man beispielsweise eine wässrige Lösung der kationischen Stärke und des anionischen Dispergiemittels vorlegen, dann das Leimungsmittel und das stickstoffhaltige Polymer in beliebiger Reihenfolge zugeben und das erhaltene Gemisch einem Dispergierschritt unterziehen. Der Dispergierschritt erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von beispielsweise 20 bis 100, vorzugsweise 40 bis 90 °C. Das Leimungsmittel wird dabei vorzugsweise in Form einer Schmelze zugegeben. Es hat sich nicht bewährt, das stickstoffhaltige Polymer vorzulegen und mit einem anionischen Dispergiemittel zu versetzen. Beim Dispergierschritt verwendet man dem Fachmann bekannte Apparate, wie beispielsweise Hochdruckhomogenisatoren, Kolloidmühlen und Ultraschall-Dispergatoren. Die entstehende Dispersion wird jeweils gekühlt.

Das erfindungsgemäße Papierleimungsmittel hat eine Viskosität z.B. im Bereich von 20 bis 1 000 mPas, vorzugsweise 100 bis 500 mPas (gemessen mit einem Brookfield Viskosimeter und einer Temperatur von 22°C). Die Viskosität nimmt während 4 Wochen Lagerung bei 40°C vorzugsweise maximal auf weniger als den zweifachen Wert der Anfangsviskosität unmittelbar nach der Herstellung zu. Bei der Herstellung der wässrigen Dispersionen liegt der pH-Wert vorzugsweise in dem Bereich von 3 bis 4. Man erhält in der Regel wässrige Leimungsmittel-Dispersionen mit einer mittleren Teilchengröße der Leimungsmittel in dem Bereich von 100 bis 3 000 nm, vorzugsweise 250 bis 2 000 nm.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen werden als Masseleimungsmittel bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton eingesetzt. Die Herstellung von Papier, Pappe und Karton erfolgt üblicherweise durch Entwässern einer Aufschlämmung von Cellulosefasern. Als Cellulosefasern kommen sämtliche dafür gängigen Typen in Betracht, z.B. Cellulosefasern aus Holzstoff und allen Einjahrespflanzen gewonnenen Fasern in Be-

tracht. Zu Holzstoff gehören beispielsweise Holzschliff, thermomechanischer Stoff (TMP), chemothermomechanischer Stoff (CTMP), Druckschliff, Halbzellstoff, Hochofenzellstoff und Refiner Mechanical Pulp (RMP) sowie Altpapier. Außerdem eignen sich Zellstoffe, die in gebleichter oder ungebleichter Form verwendet werden können.

- 5 Beispiele hierfür sind Sulfat-, Sulfit- und Natronzellstoff. Vorzugsweise verwendet man ungebleichte Zellstoffe, die auch als ungebleichter Kraftzellstoff bezeichnet werden. Die genannten Faserstoffe können allein oder in Mischung verwendet werden.

- 10 Der pH-Wert der Cellulosefaseraufschlämmung beträgt beispielsweise 4 bis 8, vorzugsweise 6 bis 8. Die Entwässerung des Papierstoffs kann diskontinuierlich oder kontinuierlich auf einer Papiermaschine vorgenommen werden.

- 15 Nach dem Entwässern des Papierstoffs und Trocknen des Papierprodukts erhält man in der Masse geleimte Papierprodukte wie Papier, Pappe oder Karton mit einem Flächengewicht von z.B. 20 bis 400 g/m², vorzugsweise 40 bis 220 g/m².

- 20 Das Entwässern des Papierstoffs erfolgt vorzugsweise zusätzlich in Gegenwart eines Retentionsmittels. Neben anionischen Retentionsmitteln oder nichtionischen Retentionsmitteln wie Polyacrylamiden werden bevorzugt kationische Polymere als Retentions- und als Entwässerungshilfsmittel eingesetzt. Dadurch wird eine signifikante Verbesserung der Runnability der Papiermaschinen erreicht.

- 25 Als kationische Retentionsmittel kann man sämtliche dafür im Handel erhältlichen Produkte verwenden. Hierbei handelt es sich beispielsweise um kationische Polyacrylamide, Polydiallyldimethylammoniumchloride, hochmolekulare Polyvinylamine, hochmolekulare Polyvinylamine mit K-Werten von mehr als 150, Polyethylenimine, Polyamine mit einer Molmasse von mehr als 50 000, modifizierte Polyamine, die mit Ethylenimin gepropft und gegebenenfalls vernetzt sind, Polyetheramide, Polyvinylimidazole, Polyvinylpyrrolidine, Polyvinylimidazoline, Polyvinyltetrahydropyrine, Poly(dialkylaminoalkylvinylether), Poly(dialkylaminoalkyl(meth)acrylate) in protonierter oder in quaternierter Form sowie um Polyamidoamine aus einer Dicarbonsäure wie Adipinsäure und Polyalkylenpolyaminen wie Diethylentriaminamin, die mit Ethylenimin gepropft und mit Polyethylenglykoldichlorhydrinethern gemäß der Lehre der DE-B-24 34 816 vernetzt sind oder um Polyamidoamine, die mit Epichlorhydrin zu wasserlöslichen Kondensationsprodukten umgesetzt sind sowie um Copolymerisate von Acrylamid oder Methacrylamid und Dialkylaminoethylacrylaten oder -methacrylaten, beispielsweise Copolymerisate aus Acrylamid und Dimethylaminoethylacrylat in Form des Salzes mit Salzsäure oder in mit Methylchlorid quaternierter Form. Weitere geeignete Retentionsmittel sind sogenannte Micropartikelsysteme aus kationischen Polymeren wie kationischer Stärke
- 35 und feinteiliger Kieselsäure oder aus kationischen Polymeren wie kationischem Polyacrylamid und Bentonit.
- 40

Die kationischen Polymerisate, die als Retentionsmittel eingesetzt werden, haben beispielsweise K-Werte nach Fikentscher von mehr als 150 (bestimmt in 5 %iger wässriger Kochsalzlösung bei einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%, einer Temperatur von 25 °C und einem pH-Wert von 7). Sie werden vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf trockene Cellulosefasern, eingesetzt.

Falls nötig, können weitere Hilfsmittel wie sie dem Fachmann aus der Literatur bekannt sind, dem Papierstoff vor der Blattbildung zugesetzt werden. Dabei handelt es sich beispielsweise um Fixiermittel, Verfestiger und Entschäumer.

10

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des erfindungsgemäßen Papierleimungsmittels als Masseleimungsmittel zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton.

15 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie jedoch einzuschränken.

Falls sich aus dem Zusammenhang nichts anderes ergibt, bedeuten die Prozentangaben in den Beispielen Gewichtsprozent. Die K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Bd. 13, 58-64 und 71-74 (1932) in 5 %iger wässriger Kochsalzlösung bei einer Temperatur von 25 °C und einem pH-Wert von 7 bei einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-% bestimmt. Der mittlere Teilchendurchmesser der dispergierten Teilchen der Polymerdispersionen wurde sowohl durch Fraunhofer-Beugung mit einem Coulter-Gerät vom Typ LS 230 mit einem small volume module als auch durch Elektronen-Mikroskopie bestimmt. Die Viskositäten wurden mit einem Brookfield-Viskosimeter bei einer Temperatur von 22 °C bestimmt.

25

Beispiele

30 Tintenschwimmdauer

Die Tintenschwimmdauer (gemessen in Minuten) ist diejenige Zeit, die eine Prüftinte nach DIN 53 126 bis zum 50 %igen Durchschlag durch ein Testblatt benötigt.

35 Cobb-Wert

Die Bestimmung erfolgte nach DIN 53 132 durch Lagerung der Papierblätter für einen Zeitraum von 60 Sekunden in Wasser. Die Wasseraufnahme wird in g/m² angegeben.

40 Kantenpenetration

Das Papierblatt wird von beiden Seiten mit einem Klebeband streifenfrei beschichtet. Dann werden daraus Streifen mit den Maßen 25 x 75 mm geschnitten. Diese Teststreifen werden in ein 30 %iges Wasserstoffperoxid-Bad bei 70 °C bzw. in ein 3 %iges Milchsäure-Bad bei 25 °C getaucht. Die Kantenpenetration wird durch Differenzwägung der trockenen Teststreifen und der in das Bad getauchten Teststreifen ermittelt.

Polyvinylamin 1

Kationisches Polymer, das durch Hydrolyse von Poly-N-Vinylformamid mit einem K-Wert von 50 bis zu einem Hydrolysegrad von 95 mol-% erhalten wurde, d. h. es handelte sich um ein Polymerisat, das etwa 95 mol-% Vinylamin-Einheiten und etwa 5 mol-% Vinylformamid-Einheiten enthält. Das Polymer wurde mit Ameisensäure auf pH 3,7 eingestellt.

15 Polyvinylamin 2

Kationisches Polymer, das durch Hydrolyse von Poly-N-Vinylformamid mit einem K-Wert von 45 bis zu einem Hydrolysegrad von 75 mol-% erhalten wurde, d. h. es handelte sich um ein Polymerisat, das etwa 75 mol-% Vinylamin-Einheiten und etwa 25 mol-% Vinylformamid-Einheiten enthält). Das Polymer wurde mit Ameisensäure auf pH 3,7 eingestellt.

Beispiel 1

Man erwärmte 30 Gew.-Teile einer 5 Gew.-%igen Lösung einer kationischen Stärke (mit N,N-Dimethylaminoethylchlorid modifizierte Stärke, DS 0,1) auf 95 °C, rührte 5,7 Gew.-Teile einer 5 Gew.-%igen Lösung von Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-kondensat-Natriumsalz ein, mischte mit 19,3 Gew.-Teilen Wasser und versetzte anschließend mit 20 Gew.-Teilen einer Schmelze von C₁₆-C₁₈-Alkylketendimer mit einer Temperatur von 90 °C. Zu der erhaltenen Emulsion gab man bei 90 °C 25 Gew.-Teile einer 12 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Polyvinylamin 1.

Man homogenisierte das Gemisch mittels eines Hochdruckhomogenisators bei 100 bar und 75 °C in zwei Durchgängen und kühlte rasch mit Eis.

Die erhaltene Dispersion wies eine Viskosität von 80 mPas (22 °C) und eine mittlere Teilchengröße von 1,3 µm auf. Nach 4 Wochen Lagerung bei 40 °C hatte die Dispersion eine Viskosität von 120 mPas.

40

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei man jedoch zur vorgelegten Lösung der kationischen Stärke zuerst die Lösung des Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensat-Natriumsalzes und dann des Polyvinylamins 1 gab. Man versetzte das Gemisch mit der Schmelze des Alkylketendimers.

5

Danach emulgierte man mit einem schnelldrehenden Rührer und homogenisierte in zwei Durchgängen im Hochdruckhomogenisator wie beschrieben.

Die erhaltene Dispersion wies eine Viskosität von 100 mPas (22 °C) und eine mittlere Teilchengröße von 1,5 µm auf. Nach 4 Wochen Lagerung bei 40 °C hatte die Dispersion eine Viskosität von 180 mPas.

10

Vergleichsbeispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei man jedoch zur vorgelegten Lösung der kationischen Stärke zuerst die Lösung des Polyvinylamins 1 und dann des Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensat-Natriumsalzes gab. Man versetzte das Gemisch mit der Schmelze des Alkylketendimers.

15

Danach emulgierte man mit einem schnelldrehenden Rührer und homogenisierte in zwei Durchgängen im Hochdruckhomogenisator wie beschrieben.

20

Die erhaltene Dispersion wies eine Viskosität von 250 mPas (22 °C) und eine mittlere Teilchengröße von 2,5 µm auf. Nach 4 Wochen Lagerung bei 40 °C war die Dispersion koaguliert und fest.

25

Beispiel 4

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei man jedoch 22 Gew.-Teile einer 18 Gew.-%igen Lösung des Polyvinylamins 2 an Stelle des Polyvinylamins 1 verwendete.

30

Die erhaltene Dispersion wies eine Viskosität von 150 mPas (22 °C) und eine mittlere Teilchengröße von 1,4 µm auf. Nach 4 Wochen Lagerung bei 40 °C hatte die Dispersion eine Viskosität von 300 mPas.

35

Vergleichsbeispiel 5

Beispiel 4 wurde wiederholt, wobei man jedoch die Lösung des Polyvinylamins 2 nach dem Homogenisieren und Abkühlen zugab.

40

Die erhaltene Dispersion wies eine Viskosität von 250 mPas (22 °C) und eine mittlere Teilchengröße von 2,8 µm auf. Nach 4 Wochen Lagerung bei 40 °C war die Dispersion fest.

5

Vergleichsbeispiel 6

Man erwärmte 50 Gew.-Teile einer 5 Gew.-%igen Lösung einer kationischen Stärke (DS 0,1) auf 95 °C, rührte 5,7 Gew.-Teile einer 5 Gew.-%igen Lösung von Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensat-Natriumsalz ein, mischte mit 24,3 Gew.-Teilen Wasser und versetzte anschließend mit 20 Gew.-Teilen einer Schmelze von C₁₆-C₁₈-Alkylketendimer mit einer Temperatur von 90 °C und emulgierte mit einem schnelldrehenden Rührer.

15 Man homogenisierte das Gemisch mittels eines Hochdruckhomogenisators bei 100 bar und 75 °C in zwei Durchgängen und kühlte rasch mit Eis.

Die erhaltene Dispersion wies eine Viskosität von 50 mPas (22 °C) und eine mittlere Teilchengröße von 1,4 µm auf. Nach 4 Wochen Lagerung bei 40 °C hatte die Dispersion eine Viskosität von 130 mPas.

20

Vergleichsbeispiel 7

25 Man erwärmte 52,3 Gew.-Teile entionisiertes Wasser auf 90 °C, rührte 5,7 Gew.-Teile einer 5 Gew.-%igen Lösung von Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensat-Natriumsalz ein und versetzte anschließend mit 22 Gew.-Teilen einer 18 Gew.-%igen Lösung von Polyvinylamin 2. In das 90 °C heiße Gemisch gab man 20 Gew.-Teile einer Schmelze von C₁₆-C₁₈-Alkylketendimer mit einer Temperatur von 90 °C und emulgierte mit einem schnelldrehenden Rührer.

30

Man homogenisierte das Gemisch mittels eines Hochdruckhomogenisators bei 100 bar und 75 °C in zwei Durchgängen und kühlte rasch mit Eis.

35 Die erhaltene Dispersion wies eine Viskosität von 40 mPas (22 °C) und eine mittlere Teilchengröße von 0,9 µm auf. Nach 4 Wochen Lagerung bei 40 °C hatte die Dispersion eine Viskosität von 900 mPas.

Die Vergleichsbeispiele 3 und 5 zeigen, dass keine stabile Dispersion erhalten wird, wenn das stickstoffhaltige Polymer vorgelegt wird (Vergleichsbeispiel 3) oder nach dem Dispergierschritt zugegeben wird (Vergleichsbeispiel 5). Die Vergleichsbeispiele 6 und 7 zeigen die Viskositätszunahme von Dispersionen, die kein stickstoffhaltiges Polymer

40

(Vergleichsbeispiel 6) bzw. keine kationische Stärke enthalten (Vergleichsbeispiel 7) bei 4 Wochen Lagerung bei 40 °C.

Anwendungstechnische Beispiele

5

Anwendungsbeispiel 1

Zu einem Papierstoff mit einer Stoffdichte von 8 g/l aus einer vollständig gebleichten Mischung von 70 % Kiefern- und 30 % Birkensulfatzellstoff mit einem Mahlgrad von 10 35 ° (Schopper-Riegler) gab man, jeweils bezogen auf trockenes Cellulosefasergemisch, die in der Tabelle 1 angegebenen Mengen der obigen Dispersionen, 20 Gew.-% Calciumcarbonat, 0,6 Gew.-% einer kationischen Maisstärke und 0,04 Gew.-% eines kationischen Polyacrylamids (Polymin® KE2020) als Retentionsmittel. Der pH-Wert der 15 Mischungen wurde auf 7 eingestellt. Die Mischungen wurden anschließend auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner zu einem Blatt mit einem Flächengewicht von 80 g/m² verarbeitet. Das Blatt wurde dann auf einem mit Dampf beheizten Trockenzylinder bei einer Temperatur von 90 °C auf einen Wassergehalt von 7 % getrocknet. Unmittelbar nach dem Trocknen wurde der Cobb-Wert der Blätter bestimmt. Die Blätter wurden dann 24 20 Stunden bei 25 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % gelagert. Die Messungen wurden anschließend wiederholt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

25

| Dispersion | [Gew.-%] Alkyldiketen, bez. auf trockenen Papierstoff | Cobb 60 in g/m ² sofort | Cobb 60 in g/m ² nach 24 h | Tintenschwimm-dauer nach 24 h in min |
|----------------------|---|------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| Beispiel 1 | 0,9 | 32 | 24 | 50 |
| Beispiel 2 | 0,9 | 34 | 23 | 55 |
| Vergleichsbeispiel 3 | 0,9 | 42 | 25 | 55 |
| Beispiel 4 | 0,9 | 30 | 22 | 60 |
| Vergleichsbeispiel 5 | 0,9 | 36 | 24 | 45 |
| Vergleichsbeispiel 6 | 0,9 | 55 | 25 | 42 |
| Vergleichsbeispiel 7 | 0,9 | 35 | 25 | 49 |

Anwendungsbeispiel 2

30

Zu einem Papierstoff mit einer Stoffdichte von 8 g/l aus 100 % Altpapier gab man, jeweils bezogen auf trockenes Cellulosefasergemisch, die in der Tabelle 2 angegebenen Mengen der obigen Dispersionen, 0,6 Gew.-% einer kationischen Maisstärke und 0,04 Gew.-% eines kationischen Polyacrylamids (Polymin® KE2020) als Retentionsmittel. Der pH-Wert der Mischungen wurde auf 7 eingestellt. Die Mischungen wurden anschließend auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner zu einem Blatt mit einem Flächengewicht von 100 g/m² verarbeitet. Das Blatt wurde dann auf einem mit Dampf beheizten Trockenzylinder bei einer Temperatur von 90 °C auf einen Wassergehalt von 7 % getrocknet. Die Blätter wurden dann 24 Stunden bei 25 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % gelagert. Die Messungen wurden anschließend wiederholt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

| Dispersion | [Gew.-%] Alkyldiketen, bez. auf trockenen Papierstoff | Cobb 60 in g/m ² nach 24 h | Tintenschwimmdauer nach 24 h in min |
|----------------------|---|---------------------------------------|-------------------------------------|
| Beispiel 1 | 1,3 | 29 | 55 |
| Beispiel 2 | 1,3 | 30 | 52 |
| Vergleichsbeispiel 3 | 1,3 | 36 | 45 |
| Beispiel 4 | 1,3 | 30 | 53 |
| Vergleichsbeispiel 5 | 1,3 | 35 | 40 |
| Vergleichsbeispiel 6 | 1,3 | 42 | 33 |
| Vergleichsbeispiel 7 | 1,3 | 29 | 47 |

15

Anwendungsbeispiel 3

Zu einem Papierstoff mit einer Stoffdichte von 8 g/l aus einer vollständig gebleichten Mischung von 70 % Kiefern- und 30 % Birkensulfatzellstoff mit einem Mahlgrad von 35 ° (Schopper-Riegler) gab man, jeweils bezogen auf trockenes Cellulosefasergemisch, die in der Tabelle 3 angegebenen Mengen der obigen Dispersionen, 20 Gew.-% Calciumcarbonat, 0,75 Gew.-% einer kationischen Maisstärke und 0,04 Gew.-% eines kationischen Polyacrylamids (Polymin® KE2020) als Retentionsmittel. Der pH-Wert der Mischungen wurde auf 7 eingestellt. Die Mischungen wurden anschließend auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner zu einem Blatt mit einem Flächengewicht von 150 g/m² verarbeitet. Das Blatt wurde dann auf einem mit Dampf beheizten Trockenzylinder bei einer Temperatur von 90 °C auf einen Wassergehalt von 7 % getrocknet. Anschließend wurden die Blätter von beiden Seiten mit einem Klebeband streifenfrei beschichtet. Aus den Blättern wurden Streifen mit den Maßen 25 x 75 mm geschnitten. Die Teststreifen wurden in ein 30 %iges Wasserstoffperoxid-Bad bei 70 °C. Die Kantenpenetration wur-

20
25
30

de durch Differenzwägung ermittelt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 3 angegeben.

5

Tabelle 3

| Dispersion | [Gew.-%] Alkydiken, bez. auf trockenen Papierstoff | Kantenpenetration Peroxid in kg/m ² |
|----------------------|--|--|
| Beispiel 1 | 2,0 | 1,25 |
| Beispiel 2 | 2,0 | 1,30 |
| Vergleichsbeispiel 3 | 2,0 | 1,70 |
| Beispiel 4 | 2,0 | 1,25 |
| Vergleichsbeispiel 5 | 2,0 | 1,51 |
| Vergleichsbeispiel 6 | 2,0 | 2,71 |
| Vergleichsbeispiel 7 | 2,0 | 1,75 |

Patentansprüche

1. Papierleimungsmittel, umfassend
 - a) eine stabile wässrige Dispersion eines Reaktivleimungsmittels,
 - 5 b) 5 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Reaktivleimungsmittel, eines im Wesentlichen linearen stickstoffhaltigen Polymers mit wenigstens 3 mmol/g basischen Stickstoffatomen,
 - c) 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Reaktivleimungsmittel, kationische Stärke mit einem Substitutionsgrad von wenigstens 0,05.
- 10 2. Papierleimungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die basischen Stickstoffatome in dem stickstoffhaltigen Polymer zu wenigstens 90 Mol-% protoniert sind.
- 15 3. Papierleimungsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die basischen Stickstoffatome durch Umsetzung mit einer Carbonsäure protoniert sind.
4. Papierleimungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das stickstoffhaltige Polymer ein Vinylaminpolymer ist.
- 20 5. Papierleimungsmittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Vinylaminpolymer ein Homo- oder Copolymerisat von N-Vinylformamid ist, dessen N-Vinylformamideinheiten zu 25 bis 100 mol-% hydrolysiert sind.
- 25 6. Papierleimungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es außerdem ein anionisches Dispergiermittel umfasst.
7. Papierleimungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktivleimungsmittel unter
 - 30 (i) C₁₂- bis C₂₂-Alkylketendimeren,
 - (ii) C₅- bis C₂₂-Alkyl- oder C₅- bis C₂₂-Alkenylbernsteinsäureanhydriden und
 - (iii) C₁₂- bis C₃₆-Alkylisocyanaten und/oder organischen Isocyanaten ausgewählt ist.
- 35 8. Papierleimungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es 1 bis 50 Gew.-% Reaktivleimungsmittel umfasst.
- 40 9. Verfahren zur Herstellung eines Papierleimungsmittels nach einem der Ansprüche 6 bis 8, bei dem man

- a) eine wässrige Lösung der kationischen Stärke und des anionischen Dispergiermittels vorlegt,
 - b) das Reaktivleimungsmittel und das stickstoffhaltige Polymer in beliebiger Reihenfolge zugibt, und
 - 5 c) das erhaltene Gemisch einem Dispergierschritt unterzieht.
-
10. Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe oder Karton, wobei man zu einer wässrigen Aufschlämmung von Cellulosefasern ein Papierleimungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8 gibt und den Papierstoff entwässert.
 - 10
 11. Verwendung des Papierleimungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als Masseleimungsmittel bei der Herstellung von Papier, Pappe, Karton und Flüssigkeitskarton.