



Republik  
Österreich  
Patentamt

(11) Nummer: **AT 398 980 B**

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1417/89

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> : **C09F 1/04**

(22) Anmeldetag: 8. 6.1989

(42) Beginn der Patentedauer: 15. 7.1994

(45) Ausgabetag: 27. 2.1995

(56) Entgegenhaltungen:

US-PS3463768 US-PS3658891

(73) Patentinhaber:

KREMS CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT  
A-3500 KREMS/DONAU, NIEDERÖSTERREICH (AT).

(72) Erfinder:

FALLMANN JOHANNES DR.  
KREMS, NIEDERÖSTERREICH (AT).  
RÖNGE HELMUT DR.  
KREMS, NIEDERÖSTERREICH (AT).  
STREICHER WOLFGANG DR.  
WIEN (AT).

(54) MODIFIZIERTE KOLOPHONIUMHARZE UND IHRE VERWENDUNG

(57) Kolophoniumharze sind mit alpha,beta-ungesättigten Carbonylverbindungen verstärkt und teilweise oder zur Gänze mit wasserabspaltenden Mitteln in die entsprechenden Harzsäureanhydride übergeführt. Aus diesen können Papierleimungsmittel hergestellt werden.

AT 398 980 B

Die vorliegende Erfindung betrifft auf spezielle Weise modifizierte Kolophoniumharze, die mit  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen verstärkt und durch wasserabspaltende Mittel in die entsprechenden Harzsäureanhydride übergeführt sind, sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Papierleimungsmitteln.

Die Verwendung von wäßrigen, Kolophoniumharze enthaltenden Dispersionen zur Leimung von Papieren ist seit langem bekannt und wird z.B. in Casey; Pulp and Paper, 2.Auflage, Band II: Papermaking, Seiten 1043 - 1066, Interscience Publishers, New York, 1961, beschrieben. Die Kolophoniumharze, z.B. Wurzelharz, Balsamharz, Tallharz und ähnliche werden dabei üblicherweise verstärkt, d.h. mit  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen oder Formaldehyd umgesetzt, bevor sie zu Dispersionen verarbeitet werden. Diese Verstärkung soll die Ergiebigkeit des Leimungsmittels steigern und, im Falle des Formaldehyds, eine gegebenenfalls vorhandene Kristallisationsneigung vermindern. Die Umsetzung der Kolophoniumharze mit  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen, beispielsweise mit Acrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure oder deren zugänglichen Anhydriden, beruht auf einer Adduktbildung nach Diels-Alder mit im Kolophoniumharz enthaltenen Harzsäuren geeigneter Struktur, beispielsweise mit Lävopimarsäure.

Sämtliche bisher bekannten Papierleime, die in der genannten Weise verstärkte Harze enthalten, werden bei der technischen Papierherstellung im sauren Bereich angewendet, im allgemeinen bei pH-Werten unterhalb 6. Bei höheren pH-Werten, z.B. noch bei pH-Werten zwischen 6 und 7, treten erhebliche Probleme auf, vor allem, wenn man Kreide als preisgünstigen Füllstoff oder kreidehaltigen Streichereiausschuß verwenden will. So kann es zu beträchtlichen Qualitätsunterschieden in der Papierbahn kommen, die von variablen kreidehaltigen Ausschußmengen herrühren, die auf unterschiedliche Aluminiumsulfat-Zusätze zurückgehen, die ihrerseits zur Konstanthaltung des pH-Wertes notwendig sind. Verringerte Korrosionsgefahr und die Einsparung von Mahlungsenergie, wie im alkalischen pH-Bereich, kommen im pH-Intervall zwischen 6 und 7 noch nicht voll zum Tragen.

Die Arbeitsweise im stärker sauren Bereich ist in Anwesenheit von Kreide überhaupt mit erheblichen Nachteilen verbunden. So können dort durch Reaktion von Kalziumcarbonat mit Aluminiumsulfat scharfkantige Gipskristalle gebildet werden, die das fertige Papier durch Raketstreifen oder Schnitte unbrauchbar machen und die polierten Zylinder der Papiermaschine beschädigen können. Außerdem kann sich im sauren Bereich Kalziumcarbonat in lösliches Kalziumhydrogencarbonat verwandeln, was zu einer Erhöhung des Härtegrades im Kreislaufwasser der Papiermaschine führt. Daher kann im sauren Bereich als Füllstoff nur das relativ teure Kaolin, nicht jedoch die preisgünstigere Kreide oder kreidehaltige Ausschußprodukte aus Streidhereien verwendet werden. Der Hauptnachteil der Leimung im sauren Bereich ist jedoch wie z.B. J. Kaltenbach in "Die neuzeitliche Papierleimung", 2.Auflage (1974), Verlag Dr. Martin Sändig GmbH, Walluf, Seite 219, ausführt, die begrenzte Alterungsbeständigkeit des geleimten Papiers, da Säurereste zum Vergilben und Brüchigwerden des Papiers führen.

Durch eine sogenannte Neutralleimung, d.h. eine Leimung im pH-Bereich um oder oberhalb 7, können diese Nachteile vermieden werden, jedoch kann dann der Großteil bisher bekannter Harzleime nicht mehr eingesetzt werden. Für die Neutralleimung im technischen Maßstab werden bisher vorwiegend synthetisch hergestellte Leimungsmittel eingesetzt, beispielsweise Dispersionen, die langkettige dimere Alkylketene enthalten.

Wie W. Kamutzki und Th. Krause im "Wochenblatt für Papierfabrikationen", Heft 7 (1983), Seiten 215 bis 222 anmerken, weisen solche Leimungsmittel jedoch den schwerwiegenden Nachteil auf, daß sie mit dem in Papierfabriken für vielfältige Zwecke eingesetzten Aluminiumsulfat nicht verträglich sind. Außerdem können Teileimungen mit solchen Leimungsmitteln nur mit großen Schwierigkeiten durchgeführt werden.

Es sind einige Beispiele von Harzleimung im quasi neutralen oder alkalischen Bereich, z.B. bei pH-Werten von 6 bis 9, bekannt geworden, wobei in einem Patent der Anmelderin (EP-B-0 150 754) als erstes ein solches Leimungssystem mit besten Ergebnissen genannt wird. Diesem Papierleimungsmittel liegt ein modifiziertes Kolophoniumharz zu Grunde, das mit Formaldehyd und/oder  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen verstärkt und gleichzeitig mit 2,5 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Aminoalkohole, bezogen auf das Ausgangsharz, verestert ist. Die DE-PS 3 630 268 zitiert ein ähnliches Prinzip unter Verwendung spezieller Emulgatorsysteme. Die chemische Grundlage ist in beiden Fällen eine Senkung der Säurezahl des vormodifizierten Leimharzes durch Veresterung vorzugsweise mit Aminoalkoholen. Eine analoge Methode ist in der DE-PS 3 708 854 beschrieben, die auf Veresterung mit mehrwertigen Alkoholen, im speziellen mit Glycerin, basiert.

Es wurden nun modifizierte Kolophoniumharze gefunden, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie mit  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen verstärkt und zusätzlich teilweise oder zur Gänze zu den entsprechenden Harzsäureanhydriden dehydratisiert sind. Letzteres erfolgt vorzugsweise durch Umsetzung mit Essigsäureanhydrid. Die Herstellung von Harzsäureanhydriden durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und deren Anwendung in Dispersionsleimen ist bereits in der US-PS 3 582 464 beschrieben. Diese Patentschrift beschränkt sich jedoch explizit auf Kolophoniumharze (Wurzelharz, Balsamharz und Tallharz in

verschiedenen Reinheiten), sowie auf hydrierte, polymerisierte oder mit Formaldehyd behandelte Harze. Die Verwendung von Addukten der genannten Harztypen mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen ist nicht angeführt.

Das wesentliche Merkmal der vorliegenden Erfindung ist, daß zusätzlich zu einer Verstärkung mit  
5  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen eine Anhydridbildung des Kolophoniumharzes erfolgt. Die Adduktbildung nach Diels-Alder kann dabei vor oder nach der Dehydratisierungsstufe angesetzt werden.

Wie aus den Beispielen ersichtlich ist, führt nur die Kombination beider Reaktionsschritte zu besten Leimungsergebnissen.

Aus der US-PS 3 463 768 ist eine Dehydratisierung von mit Formaldehyd und Dicarbonsäureanhydri-  
10 den verstärkten Naturharzen bekannt; diese mit starken Säuren induzierte Wasserabspaltung führt aber zu intermolekularen Esterstrukturen. Eine Bildung von Harzsäure-Harzsäureanhydriden, wie sie in der vorliegenden Erfindung zwingend vorgesehen ist, tritt nicht auf. Ein anschaulicher Nachweis dieser Unterschiede ist anhand der typischen Carbonylbanden im IR-Spektrum möglich. Mit definierten Referenzsubstanzen lassen sich Substanzklassen (im speziellen Fall Ester und Anhydride) eindeutig zuordnen.

Ferner wird in der US-PS 3 658 891 ein Verfahren zur Herstellung von Maleopimarsäure, also einer mit  
15 Maleinsäureanhydrid mittels der Diels-Alder-Reaktion verstärkten Primarsäure beschrieben. Derartige Umsetzungen führen üblicherweise zu unreinen Endprodukten. Aus diesem Grunde wird nach der Lehre der US-PS die Umsetzung in Essigsäure, gegebenenfalls unter Zusatz von Wasser, durchgeführt. Als Komplex mit Essigsäure kann das gewünschte Produkt rein (kristallin) isoliert werden. Unter den in der US-  
20 Patentschrift genannten Bedingungen kann jedoch eine Dehydratisierung zu einem intermolekularen Anhydrid keinesfalls stattfinden; eine derartige Reaktion wird in dieser US-Patentschrift weder beschrieben noch beansprucht.

Die erfindungsgemäß modifizierten Kolophoniumharze können sich von den üblichen Kolophoniumhar-  
zen, z.B. von Wurzelharz, Balsamharz, Tallharz oder beliebigen Mischungen solcher Harze ableiten. Diese  
25 Kolophoniumharze können auch vorbehandelt worden sein, z.B. einer Disproportionierung oder einer Behandlung mit Formaldehyd unterworfen worden sein. Ferner können den Ausgangsharzen übliche Streckmittel, beispielsweise Wachse und/oder minderwertige Tallölderivate bis etwa 10 Gew.-%, bezogen auf das Ausgangsharz, beigemischt sein.

Die Verstärkung mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen kann auf übliche Weise durchge-  
30 führt worden sein, beispielsweise mit Fumarsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid oder Mischungen davon. Beispielsweise kann man von 3 bis 12 Gew.-%  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Verbindungen, bezogen auf das Ausgangsharz, einsetzen. Geeignete Reaktionstemperaturen für die Verstärkung sind beispielsweise solche im Bereich von 170 bis 250 °C. Wenn eine zusätzliche Behandlung mit Formaldehyd vorgenommen wird, gelangen z.B. 0,5 bis 2 Gew.-% Formaldehyd, bezogen auf das Ausgangsharz, zum Einsatz.

Die vorerwähnten üblichen Streckmittel können nicht nur dem Ausgangsharz zugefügt sein, sondern  
35 auch zu einem beliebigen Zeitpunkt, beispielsweise nach der Verstärkung und/oder nach der Anhydridbildung zugefügt werden. Der Zusatz von Streckmitteln kann auch unterbleiben.

Die Herstellung des Anhydrides wird mit wasserabspaltenden Mitteln durchgeführt werden und erfolgt  
vorzugsweise mit Essigsäureanhydrid. Die dabei entstehende Essigsäure wird zweckmäßigerweise aus dem  
40 Reaktionsgemisch abdestilliert.

Essigsäureanhydrid kann beispielsweise in einer Menge von 3 bis 62 Gew.-%, bezogen auf das  
Ausgangsharz, eingesetzt werden. Bevorzugt beträgt diese Menge 15 bis 20 Gew.-%; die Harzsäuren liegen damit teilweise oder zur Gänze als Anhydride vor.

Geeignete Umsetzungstemperaturen für die Anhydridbildung sind beispielsweise solche im Bereich von  
45 100 bis 140 °C, vorzugsweise im Bereich von 120 bis 140 °C. Die Dehydratisierung wird vorzugsweise solange durchgeführt, bis die Säurezahl des Reaktionsgemisches nach Abtrennen der Essigsäure konstant bleibt.

Die Abtrennung der entstandenen Essigsäure kann durch Destillation erfolgen und kann unter Vakuum  
oder bei Normaldruck durchgeführt werden. Als vorteilhaft erweist sich Einblasen von Stickstoff, um  
50 Restessigsäure vollständig aus dem Harz auszutreiben. Die Sumpftemperaturen können dabei im Bereich von 200 bis 250 °C liegen.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der vorstehend beschriebenen speziell  
modifizierten Kolophoniumharze zur Herstellung von Papierleimungsmitteln. Die Papierleimungsmittel kön-  
nen dabei auf an sich bekannte Weise hergestellt werden, lediglich mit dem Unterschied, daß an Stelle der  
55 bekannten Harze die vorstehend beschriebenen verwendet werden, die mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen verstärkt und zusätzlich mit wasserabspaltenden Mitteln teilweise oder zur Gänze in die entsprechenden Anhydride übergeführt sind.

Die Herstellung der Papierleimungsmittel kann auf an sich bekannte Weise erfolgen, beispielsweise nach dem sogenannten Inversionsverfahren. Bei diesem wird das Harz bei Temperaturen von beispielsweise 120 bis 180 °C unter kräftigem Rühren und unter Zusatz von wässrigem Alkali, beispielsweise Natronlauge, Kalilauge und/oder wässriger Boraxlösung und/oder Emulgatoren zunächst in eine Wasser-in-Öl-Emulsion überführt, die dann durch Zugabe von Wasser invertiert, d.h. in eine Öl-in-Wasser-Emulsion umgewandelt wird. Dabei sollte eine zu starke thermische Behandlung des Harzes in Kontakt mit Wasser vermieden werden, da ansonsten bereits eine Hydrolyse des Anhydrides eintreten kann, wodurch die Leimungseffektivität sinken kann.

Als alternatives Verfahren kann eine Dispergierung nach Lösen in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel und dessen anschließende destillative Abtrennung angewandt werden. Eine ausführliche Beschreibung anwendbarer Emulgiermethoden und Emulgatorsysteme ist in der US-PS 3 582 464 enthalten.

Die erfindungsgemäß modifizierten Kolophoniumharze und diese enthaltenden Papierleimungsmittel haben eine Reihe von überraschenden Vorteilen. Sie können für Leimungen im sauren, neutralen und alkalischen Bereich, z.B. in einem pH-Bereich von 4 bis 9, vorzugsweise 6 bis 9 und besonders bevorzugt von 6,5 bis 8 eingesetzt werden und zeichnen sich vor allem im höheren Temperaturbereich durch gute Leimungsergebnisse aus. Die erfindungsgemäß modifizierten Harze können sowohl für Voll- als auch für Teilleimungen in der Masse verwendet werden. Sie vereinigen die Vorteile von Harzleimen, z.B. deren Verträglichkeit mit Aluminiumsulfat, mit der Möglichkeit, die Leimung im neutralen bis schwach alkalischen Bereich durchzuführen, bei der das teure Kaolin durch billigere Kreide oder kreidehaltigen Ausschuss aus Streichereien ersetzt werden kann, und bei der keine Gipsbildung aus Kreide und Aluminiumsulfat, sowie keine Bildung von Kalziumhydrogencarbonat erfolgt und vor allem die Alterungsbeständigkeit des Papiers durch Zurückdrängung der Vergilbung und des Bruchigwerdens stark erhöht wird. Für Leimungen im pH-Bereich von 6 bis 9 unter Verwendung der erfindungsgemäß modifizierten Harze kann Aluminiumsulfat als alleiniges Fällungsmittel eingesetzt werden. Ferner kann auftretenden Schwierigkeiten, wie z.B. schädlichem Harz, das sind zellstoffbedingte Harzablagerungen an Gautsch- oder Trockenzylindern - sogenannte Schälstoffe - durch Leimung im sauren Bereich und Erhöhung des Aluminiumsulfat-Zusatzes begegnet werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung, ohne sie in irgendeiner Weise zu beschränken:

#### BEISPIEL 1:

100 Gewichtsteile Tallharz mit einer Säurezahl von 170 wurden auf 210 °C erhitzt und 10 Gewichtsteile Fumarsäure zugesetzt. Es wurde eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten und schließlich auf 140 °C abgekühlt. Nach Zugabe von 32 Gewichtsteilen Essigsäureanhydrid wurde 5 Stunden bei 140 °C dehydratisiert und anschließend entstandene Essigsäure im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Das so modifizierte Harz hatte eine Säurezahl von 82 und einen Erweichungspunkt von 74 °C.

#### BEISPIEL 2:

100 Gewichtsteile Tallharz mit einer Säurezahl von 170 wurden auf 210 °C erhitzt und 10 Gewichtsteile Fumarsäure zugesetzt. Es wurde eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten und anschließend auf 140 °C abgekühlt. Nach Zugabe von 15,5 Gewichtsteilen Essigsäureanhydrid wurde 5 Stunden bei 140 °C dehydratisiert und anschließend entstandene Essigsäure unter Normaldruck abdestilliert. Um letzte Reste an Essigsäure aus dem Harz zu entfernen, wurde gegen Ende der Destillation mit Schutzgas (N<sub>2</sub>) gespült. Das so modifizierte Harz hatte eine Säurezahl von 147 und einen Erweichungspunkt von 78 °C.

#### BEISPIEL 3:

100 Gewichtsteile Tallharz mit einer Säurezahl von 170 wurden auf 140 °C erhitzt und mit 32 Gewichtsteilen Essigsäureanhydrid 5 Stunden bei dieser Temperatur dehydratisiert. Nach Abdestillieren entstandener Essigsäure im Wasserstrahlvakuum erhielt man ein Harz mit einer Säurezahl von 51 und einem Erweichungspunkt von 41 °C. Diese wurde auf 210 °C erhitzt, 9,2 Gewichtsteile Maleinsäureanhydrid zugesetzt und eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Das erhaltene Harz hatte eine Säurezahl von 85 und einen Erweichungspunkt von 69 °C.

BEISPIEL 4:

100 Gewichtsteile Tallharz mit einer Säurezahl von 170 wurden auf 210 °C erhitzt und 8,5 Gewichtsteile Maleinsäureanhydrid zugesetzt. Es wurde eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten und schließlich auf 140 °C abgekühlt. Nach Zugabe von 15,5 Gewichtsteilen Essigsäureanhydrid wurde 5 Stunden bei 140 °C dehydratisiert und anschließend die entstandene Essigsäure unter Normaldruck und Schutzgasspülung abdestilliert. Das so modifizierte Harz hatte eine Säurezahl von 93 und einen Erweichungspunkt von 73 °C.

BEISPIEL 5:

Es wurde verfahren wie im Beispiel 4, jedoch wurden 18,5 Gewichtsteile Essigsäureanhydrid eingesetzt. Das erhaltene Harz hatte eine Säurezahl von 81 und einen Erweichungspunkt von 76 °C.

BEISPIEL 6:

Es wurde verfahren wie im Beispiel 4, jedoch wurden 23 Gewichtsteile Essigsäureanhydrid eingesetzt. Das modifizierte Harz hatte eine Säurezahl von 73 und einen Erweichungspunkt von 66 °C.

BEISPIEL 7:

Es wurde verfahren wie im Beispiel 4, jedoch wurden 32 Gewichtsteile Essigsäureanhydrid eingesetzt. Das so modifizierte Harze hatte eine Säurezahl von 60 und einen Erweichungspunkt von 69 °C.

BEISPIEL 8:

Es wurde verfahren wie im Beispiel 4, jedoch wurden 23 Gewichtsteile Essigsäureanhydrid eingesetzt und 2 Stunden bei 140 °C dehydratisiert. Das erhaltene Harze hatte eine Säurezahl von 67 und einen Erweichungspunkt von 68 °C.

BEISPIEL 9:

Es wurde verfahren wie im Beispiel 4, jedoch wurden 23 Gewichtsteile Essigsäureanhydrid eingesetzt und eine Stunde bei 140 °C dehydratisiert. Das erhaltene Harze hatte eine Säurezahl von 75 und einen Erweichungspunkt von 73 °C.

BEISPIEL 10:

Es wurde verfahren wie im Beispiel 9, mit dem Unterschied, daß an Stelle von Tallharz Balsamharz mit einer Säurezahl von 153 eingesetzt wurde. Nach Verstärkung und Dehydratisierung wurde ein Harz mit einer Säurezahl von 80 und einem Erweichungspunkt von 98 °C erhalten.

BEISPIEL 11:

100 Gewichtsteile Tallharz mit einer Säurezahl von 170 wurden auf 210 °C erhitzt und 10 Gewichtsteile Maleinsäureanhydrid zugesetzt. Es wurde eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten und schließlich auf 140 °C abgekühlt. Nach Zugabe von 23 Gewichtsteilen Essigsäureanhydrid wurde eine Stunde bei 140 °C dehydratisiert und anschließend entstandene Essigsäure unter Normaldruck abdestilliert. Um letzte Reste an Essigsäure aus dem Harz zu entfernen, wurde während der Destillation mit Schutzgas (N<sub>2</sub>) gespült. Das so modifizierte Harz hatte eine Säurezahl von 88 und einen Erweichungspunkt von 66 °C.

BEISPIEL 12:

Es wurde verfahren wie im Beispiel 11, jedoch wurden 12 Gewichtsteile Maleinsäureanhydrid eingesetzt. Das erhaltene Harz hatte eine Säurezahl von 95 und einen Erweichungspunkt von 69 °C.

BEISPIEL 13:

Es wurde verfahren wie im Beispiel 11, jedoch wurden 12 Gewichtsteile Maleinsäureanhydrid eingesetzt und 3 Stunden bei 140 °C dehydratisiert. Das erhaltene Harze hatte eine Säurezahl von 90 und einen Erweichungspunkt von 78 °C.

BEISPIEL 14:

Es wurde verfahren wie im Beispiel 11, jedoch wurden 14 Gewichtsteile Maleinsäureanhydrid eingesetzt. Des erhaltene Harze hatte eine Säurezahl von 101 und einen Erweichungspunkt von 77 °C.

BEISPIEL 15:

Es wurde verfahren wie im Beispiel 11, jedoch wurden 6 Gewichtsteile Maleinsäureanhydrid eingesetzt. Des erhaltene Harze hatte eine Säurezahl von 60 und einen Erweichungspunkt von 61 °C.

BEISPIEL 16 zum Vergleich:

Harz nach US-PS 3 582 464

100 Gewichtsteile eines Tallharzes mit einer Säurezahl von 170 wurden 5 Stunden bei 140 °C mit 23 Gewichtsteilen Essigsäureanhydrid dehydratisiert. Anschließend wurde entstandene Essigsäure unter Normaldruck mit Schutzgasspülung (N<sub>2</sub>) abdestilliert. Das so modifizierte Harz hatte eine Säurezahl von 22 und einen Erweichungspunkt von 52 °C.

BEISPIEL 17:

Jeweils 100 Gewichtsteile der gemäß den Beispielen 1 bis 16 hergestellten Harze wurden bei Raumtemperatur mit 50 Gewichtsteilen Toluol versetzt und unter Rühren und leichtem Erhitzen (max. 80 °C) gelöst. Nach Eintragen von 5 Gewichtsteilen Emulgator (Derivate von Phenolpolyglycolethern) wurden mit jeweils 250 Teilen Wasser unter heftigem Rühren Voremulsionen hergestellt und im Druckdispergator bei 300 bis 400 bar homogenisiert. Durch azeotropes Ausschleppen von Wasser und Toluol im Vakuum wurden stabile Leimdispersionen mit Feststoffgehalten von 30 % erhalten.

BEISPIEL 18:

100 Gewichtsteile des gemäß dem Beispiel 6 hergestellten Harzes wurden bei 130 °C in einer Bewoidmühle aufgeschmolzen und unter heftigem Rühren mit 8 Gewichtsteilen Emulgator (Derivate von Phenolpolyglycolethern) versetzt. Durch dosierte Zugabe von insgesamt 210 Gewichtsteilen Wasser wurde die anfänglich gebildete Wasser in Öl-Emulsion schließlich in eine Öl in Wasser-Emulsion invertiert. Die so erhaltene wäßrige Dispersion war stabil und hatte einen Feststoffgehalt von 30 bis 31 Gew.-%.

BEISPIEL 19:

Zur Überprüfung der Qualität der gemäß den Beispielen 17 und 18 hergestellten Dispersionen wurden kreisrunde Papierprüfblätter von 20 cm Durchmesser auf einer Blattbildeanlage der Firma Gockel, München, Typ G 8 E, hergestellt. Die Fertigung der Prüfblätter wurde bei pH 7,3 mit verschiedener Leimmenge, gerechnet als Festharz auf atropapier unter Verwendung von Kreide als Füllstoff, durchgeführt. Der eingesetzte Zellstoff bestand aus einem Verhältnis Fichte:Buche von 70:30 und wies einen Mahlgrad von 30° SR auf. Einer 0,25 Gew.-%igen Suspension des Zellstoffes in Wasser mit Kreide als Füllstoff wurde die notwendige Leimmenge und gegebenenfalls ein Retentionsmittel zugesetzt. Dann erfolgte der Zusatz einer Aluminiumsulfatlösung in einer Menge von 1 Gew.-% Aluminiumsulfat fest auf atropapier, um den pH-Wert auf 7,2 bis 7,4 einzustellen. Nach dem Absaugen des Verdünnungswassers wurde das Faservlies bei 70 °C auf einen Feuchtigkeitsgehalt von ca. 40 % vorgetrocknet und anschließend am Trockenzylinder bei 115 °C fertig getrocknet. Die fertigen Prüfblätter wurden einem Cobb-Test 60 unterworfen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

TABELLE 1:

Wasseraufnahmevermögen in g pro m<sup>2</sup> (Cobb-Wert)

Zur Leimung wurden die gemäß den Beispielen 17 und 18  
hergestellten Dispersionen verwendet.

Aluminiumsulfat/Papier: 1 %  
pH-Wert: : 7,3

| Dispersion nach<br>Bsp.17 aus Harz gem.Bsp. | 0,8 % Leim atro |      |      | 0,6 % Leim atro |      |      | 0,4 % Leim atro |      |      |
|---|-----------------|------|------|-----------------|------|------|-----------------|------|------|
|   | 20°C            | 45°C | 50°C | 20°C            | 45°C | 50°C | 20°C            | 45°C | 50°C |
| 1   | 19,2            | 22,9 | 24,3 | 25,6            | 22,9 | 29,6 | 57,4            | 52,8 | 54,4 |
| 2   |                 |      |      | 17,5            | 21,5 | 34,9 | —               | —    | 83,7 |
| 3   | 21,7            | 24   |      |                 |      |      |                 |      |      |
| 4   |                 |      |      |                 | 21,2 | 27,6 | 27,0            | 29,2 | 41,7 |
| 5   |                 |      |      | 21,9            | 23,1 | 28,7 | 28,2            | 34,0 | 33,8 |
| 6   |                 |      |      | 19,8            | 21,8 | 23,1 | 25,7            | 26,2 | 27,8 |
| 7   |                 |      |      | 20,0            | 23,9 | 23,1 | 28,6            | 25,8 | 27,8 |
| 8   |                 |      |      | —               | 21,6 | 22,8 | 23,9            | 25,4 | 26,5 |
| 9   |                 |      |      | 22,1            | 25,6 | 25,5 | 29,0            | 28,6 | 30,5 |
| 10  |                 |      |      | 24,8            | 28,2 | 35,5 | 31,1            | 39,6 | 46,8 |
| 11  |                 |      |      | 18,9            | 20,9 | 24,7 | 28,4            | 25,0 | 26,3 |
| 12  |                 |      |      | 20,5            | 21,8 | 22,8 | 23,5            | 25,7 | 25,8 |
| 13  |                 |      |      | 19,6            | 21,6 | 22,8 | 22,8            | 24,6 | 26,8 |
| 14  |                 |      |      | 19,3            | 22,5 | 21,9 | 24,2            | 23,5 | 28,2 |
| 15  |                 |      |      | 21,9            | 23,7 | 22,6 | 27,3            | 27,5 | 28,6 |
| 16  | 43,0            | 73,5 | —    |                 |      |      |                 |      |      |

Dispersion nach Bsp.18  
aus Harz gem.Bsp.6

28,7 23,7

49,1 32,0 36,6

Die Dispersion des Harzes aus Beispiel 16 ist nicht erfindungsgemäß.

#### Patentansprüche

1. Modifizierte Kolophoniumharze, **dadurch gekennzeichnet**, daß Kolophoniumharze mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen verstärkt und zusätzlich teilweise oder zur Gänze zu den entsprechenden Harzsäureanhydriden dehydratisiert sind.
2. Verwendung der modifizierten Kolophoniumharze gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Papierleimungsmitteln.