

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Patent
aufrechterhalten nach
§ 12 Abs. 3 ErstrG

(12) **PATENTSCHRIFT**

(11) **DD 267 049**

B5

(51) Int. Cl.⁵: **C08 F 8/32**
D21 H 21/16

DEUTSCHES PATENTAMT

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Aufrechterhaltung kann Einspruch eingelegt werden

(21) Aktenzeichen:	(22) Anmeldetag:	(44) Veröff.-tag der DD-Patentschrift:	(45) Veröff.-tag der Aufrechterhaltung:
DD C 08 F / 309 979 0	05. 12. 87	19. 04. 89	08. 09. 94

(30) Unionspriorität:

(72) Erfinder: Gaikowski, Manfred, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat., 06618 Naumburg, DE; Friedrich, Harald, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat., 06217 Merseburg, DE; Baumann, Hans-Joachim, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat., 06122 Halle, DE; Wendt, Hans-Dietrich, Dipl.-Chem., 06193 Gutenberg, DE; Ulrich, Jürgen, 06667 Weißenfels, DE; Schermaul, Dieter, Dipl.-Chem., 06122 Halle, DE

(73) Patentinhaber: Leuna-Werke GmbH, Am Haupttor, 06236 Leuna, DE

(54) **Verfahren zur Herstellung eines Oberflächenleimungsmittels**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DD 224 855

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines Oberflächenleimungsmittels für Papier und Karton durch Modifizierung von 1,0 Mol-Teile Anhydridgruppen enthaltenden alternierend aufgebauten alpha-Methylstyren-Maleinsäureanhydrid-Copolymer mit 0,7 bis 1,0 Mol-Teilen eines aliphatischenamins und 0,9 bis 1,2 Mol-Teilen Ammoniak, **dadurch gekennzeichnet**, daß man in einem Rührwerk 11 bis 33 Mol-Teile Wasser vorlegt und bei 10 bis 80°C eine 20- bis 60%ige acetonische Lösung von alpha-Methylstyren-Copolymer, wie sie nach der radikalischen Polymerisation molarer Mengen von alpha-Methylstyren und Maleinsäureanhydrid in Aceton anfällt, einrührt, im Anschluß daran das Aceton abdestilliert, danach das aliphatische Amin und Ammoniak als Gemisch zusetzt und nach dem Lösen des Polymeren das noch im Polymeren eingeschlossen gewesene Aceton abtreibt und daran anschließend in an sich bekannter Weise den Leim mit Ammoniakwasser auf einen pH-Wert von 9,5 bis 10 und mit Wasser auf die gewünschte Leimkonzentration einstellt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß 16 bis 22 Mol-Teile Wasser im Rührwerk vorgelegt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die acetonische Lösung des Copolymeren bei 20 bis 30°C in das Wasser eingerührt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 und 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als aliphatisches Amin n-Butylamin eingesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Oberflächenleimungsmittel auf der Basis von modifizierten alpha-Methylstyren-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisaten.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, daß modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymerisate zur Herstellung von Papierleimungsmitteln verwendet werden. Die Überführung der Anhydridgruppe im Copolymeren in das Halbamid ist verfahrensseltig nicht ganz einfach. Geht man von einer acetonischen Copolymerlösung aus und versetzt diese mit einem Amin oder einer wäßrigen Aminlösung, so fällt das Polymere als eine klebrige Masse aus, die sich beim Rühren zusammenballt.

Nach DD 224855 wird dieser Verfahrensschritt so gelöst, daß man zunächst das Polymerisationslösungsmittel aus dem Copolymeren entfernt und das erhaltene Copolymerpulver in einem Gemisch aus Wasser und Amin suspendiert. Unter 303K ist die Suspension stabil. Beim Überschreiten der Temperatur ballt sich die Suspension zu einem Klumpen zusammen. Da bei der Amidierung eine erhebliche Reaktionswärme frei wird, muß die Amidierung sehr langsam und unter Abführung der Reaktionswärme erfolgen. Nach erfolgter Amidierung wird das Halbamid mit Ammoniakwasser in das Ammoniumsalz überführt.

Versuche haben ergeben, daß im Amidierungsschritt maximal 50% des zugesetzten Amins zum Amid reagieren und der Rest als Salz gebunden wird. Bei der Zugabe von NH_4OH erfolgt dann mit den nicht umgesetzten Anhydridgruppen im Polymeren eine Amidbildung zum NH_2 -Amid. Hierdurch entsteht ein Leim mit inhomogener Zusammensetzung.

Eine weitere Unzulänglichkeit stellt die erforderliche Abtrennung des Polymeren aus der Polymerlösung dar.

Die Gewinnung des Polymerpulvers erfolgt über aufwendige Abtrennungs- und Trocknungsprozesse. Technisch setzt dies einen hohen Apparate- und Bedienungsaufwand voraus und führt damit zu einer Verschlechterung der Ökonomie des Gesamtverfahrens der Papierleimherstellung.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Oberflächenleimungsmittels für Papier und Karton auf der Basis von alpha-Methylstyren-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren unter Umgehung einer aufwendigen Feststoffisolierung und Feststofftrocknung ohne Verminderung der Leimqualität.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, alternierend aufgebaute alpha-Methylstyren-Maleinsäureanhydrid-Copolymere durch Umsetzung mit einem aliphatischen Amin zu amidieren und mit Ammoniak in die Ammoniumsalze zu überführen, ohne das Ausgangspolymere zu isolieren und daraus ein wirksames Oberflächenleimungsmittel für Karton und Papier herzustellen. Die Aufgabe wird durch Modifizierung von 1,0 Mol-Teile Anhydridgruppen enthaltendem alternierend aufgebautem alpha-Methylstyren-Maleinsäureanhydrid-Copolymer mit 0,7 bis 1,0 Mol-Teilen eines aliphatischen Amins und 0,9 bis 1,2 Mol-Teilen Ammoniak gelöst, indem man erfindungsgemäß in einem Rührwerk 11 bis 33 Mol-Teile, vorzugsweise 16 bis 22 Mol-Teile, Wasser vorlegt und bei 10 bis 80°C, vorzugsweise 20 bis 30°C, eine 20- bis 60%ige acetonische Lösung von alpha-Methylstyren-Copolymer, wie sie nach der radikalischen Polymerisation molarer Mengen von alpha-Methylstyren und Maleinsäureanhydrid in

Aceton anfällt, einrührt, im Anschluß daran das Aceton abdestilliert, danach das aliphatische Amin und Ammoniak als Gemisch zusetzt und nach dem Lösen des Polymeren das noch im Polymeren eingeschlossen gewesene Aceton abtreibt und daran anschließend in an sich bekannter Weise den Leim mit Ammoniakwasser auf einen pH-Wert von 9,5 bis 10 und mit Wasser auf die gewünschte Leimkonzentration einstellt.

Als aliphatisches Amin wird vorteilhafterweise n-Butylamin eingesetzt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die langwierige und aufwendige Feststoffisolierung und Feststofftrocknung vermieden und ein homogenes Oberflächenleimungsmittel von hoher Qualität erhalten.

Ausführungsbeispiele

Als alpha-Methylstyren-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisat wurde eine 50%ige acetonische Lösung verwendet, die durch radikalische Polymerisation molarer Mengen von alpha-Methylstyren und Maleinsäureanhydrid in Aceton hergestellt wurde. Das mittlere Molekulargewicht lag bei 30000.

Beispiel 1

400 g Wasser werden in einem Rührgefäß vorgelegt und auf 25°C temperiert. Unter Rühren werden 240 g einer 50%igen acetonischen Lösung von alpha-Methylstyren-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren zudosiert, wobei eine Polymersuspension entsteht. Bei einem Vakuum von 53,33 kPa und einer Sumpftemperatur von 70 bis 80°C wird das Aceton aus der wäßrigen Phase abdestilliert. Danach wird der Ansatz auf 45 bis 50°C abgekühlt und zu der wäßrigen Suspension ein Gemisch aus 41 g n-Butylamin und 50 ml NH₄OH (25%ig) gegeben. Nach dem Lösen des Polymeren wird bei einem Vakuum von 53,33 kPa und einer Sumpftemperatur von 70 bis 80°C der Restacetongehalt aus der Leimlösung abdestilliert.

Im Anschluß daran werden 15 ml NH₄OH (25%ige) und 80 g Wasser zugesetzt. Man erhält 645 g Leimlösung.

Leimkennwerte	
Feststoffgehalt	25,2 %
Dichte	1,057 g/cm ³
Viskosität	152 cP
pH-Wert	9,5
Jodfarbzahl	4
Acetongehalt	0,04 %
Butylamidgehalt	79 Mol-%
Leimungsgrad (f)	1,2

Beispiel 2

300 g Wasser werden in einem Rührwerk vorgelegt und auf 25 bis 30°C temperiert. Unter Rühren werden 240 g einer 50%igen acetonischen alpha-Methylstyren-Maleinsäureanhydrid-Copolymerlösung zudosiert. Bei einem Vakuum von 53,33 kPa und einer Sumpftemperatur von 80°C wird das in Wasser gelöste Aceton abgetrieben. Nach beendeter Destillation wird der Ansatz auf 40 bis 45°C abgekühlt und ein Gemisch aus 28 g n-Butylamin und 65 ml Ammoniakwasser (25%ig) zugesetzt. Unter Erwärmung auf ca. 60°C löst sich das Polymere auf. Nach dem Auflösen des Polymeren wird der Restacetongehalt bei 53,33 kPa und 80°C Sumpftemperatur abdestilliert. Im Anschluß an die Destillation werden 15 ml Ammoniakwasser (25%ig) und 70 ml Wasser zugesetzt. Man erhält 645 g Leimlösung.

Leimkennwerte	
Feststoffgehalt	22,5 %
Dichte	1,062 g/cm ³
Viskosität	62,5 cP
pH-Wert	9,65
Jodfarbzahl	4
Acetongehalt	0,07 %
Butylamidgehalt	62 Mol-%
Leimungsgrad (f)	1,3

Vergleichsbeispiel

Pulverbereitung

240 g der 50%igen acetonischen alpha-Methylstyren-Maleinsäureanhydrid-Copolymer-Lösung werden in einer dünnen Schicht auf Bleche aufgetragen und 10 Stunden im Vakuumtrockenschrank bei 100°C getrocknet. Auf den Blechen verbleibt ein pulverförmiges alpha-Methylstyren-Maleinsäureanhydrid-Copolymeres, das etwa 0,5% Aceton enthält.

Leimherstellung

424 g Wasser und 41 g n-Butylamin werden in einem Rührgefäß vorgelegt. Bei 25 bis 30°C werden innerhalb von 90 Minuten 120 g alpha-Methylstyren-Maleinsäureanhydrid-Copolymer-Pulver zudosiert, wobei durch Kühlung die Reaktionstemperatur auf Werte unter 35°C gehalten wird. Im Anschluß an die Pulverdosisierung wird 2 Stunden bei 30 bis 35°C gerührt. Danach werden 62 ml NH₄OH (25%ig) zudosiert und der Kolbeninhalt 2 Stunden bei 60°C gerührt.

Leimkennwerte	
Feststoffgehalt	25 %
Dichte	1,059 g/cm ³
Viskosität	160 cP
pH-Wert	9,8
Jodfarbzahl	4
Acetongehalt	0,06
Butylamidgehalt	78 Mol-%
Leimungsgrad (f)	1,3

Leimungsgrad (f)

Die Bestimmung des Leimungsgrades (f) erfolgte nach Albrecht (R. Korn und F. Burgstaller, Papier- und Zellstoffprüfung, Springer Verlag 1953).

Für die Prüfung des Leimungsgrades wurde ein holzfreies Standardpapier mit einer Flächenmasse von 80g/m² verwendet. Die Leimungskonzentration wurde mit 0,3 Masseanteilen in % festgelegt.

Einschätzung des Leimungsgrades

Nach Albrecht wird eine gute Leimung bei einem Leimungsgrad von $f = 1$ bis 10 angesehen, wobei der Feststoffauftrag 0,1 bis 1 g/ m² Papierfläche betragen soll.