

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 658 228 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
10.07.1996 Patentblatt 1996/28

(51) Int Cl.⁶: **D21H 17/29**, D21H 17/17,
D21H 21/16

(21) Anmeldenummer: **93919142.5**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP93/02259

(22) Anmeldetag: **23.08.1993**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 94/05855 (17.03.1994 Gazette 1994/07)

(54) PAPIERLEIMUNGSMITTELMISCHUNGEN

MIXTURES OF PAPER SIZING AGENTS

MELANGES D'AGENTS POUR PAPIER

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR NL SE

(30) Priorität: **01.09.1992 DE 4229142**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.06.1995 Patentblatt 1995/25

(73) Patentinhaber: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**
D-67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
• **DE CLERCQ, Arnold**
D-6716 Dirmstein (DE)

- **ETTL, Roland**
D-67454 Hassloch (DE)
- **GONCALVES, Carlos Alberto**
D-6700 Ludwigshafen (DE)
- **HOEHR, Lothar**
D-6520 Worms 1 (DE)
- **HOHMANN, Andreas**
D-6700 Ludwigshafen (DE)
- **RIEBELING, Ulrich**
D-6707 Schifferstadt (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 327 215 EP-A- 0 353 212
EP-A- 0 437 764 FR-A- 2 280 696
US-A- 3 006 806

EP 0 658 228 B1

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).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Papierleimungsmittelmischungen aus C_{14} - bis C_{22} -Alkyldiketenemulsionen und leimend wirkenden feinteiligen, wäßrigen Polymerdispersionen sowie die Verwendung der Papierleimungsmittelmischungen als Masse- und Oberflächenleimungsmittel für Papier.

Aus der US-A-3 130 118 ist bekannt, daß man Alkyldiketene mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen im Molekül in Gegenwart von kationischer Stärke in Wasser emulgieren kann. Die so erhältlichen relativ niedrig konzentrierten Alkyldiketenemulsionen werden als Masseleimungsmittel für Papier verwendet. Papiere, die mit diesen Emulsionen in der Masse geleimt sind, entwickeln die volle Leimung nicht direkt nach dem Papiertrocknungsprozeß, sondern erst nach einer ein- oder mehrtägigen Lagerung der Papiere bei Raumtemperatur. In der Praxis werden jedoch Leimungsmittel gefordert, die die volle Leimungswirkung unmittelbar nach dem Trocknen des geleimten Papiers vollständig ausbilden.

Aus der DE-A-3 000 502 ist bekannt, wäßrige Emulsionen von Fettalkyldiketenen in Mischung mit kationischen Kondensaten als Leimungsmittel zu verwenden. Geeignete kationische Kondensate sind beispielsweise mit Epichlorhydrin vernetzte Umsetzungsprodukte von Kondensaten aus Dicyandiamid oder Cyanamid und einem Bisaminopropylpiperazin oder Kondensationsprodukte aus Epichlorhydrin und Bisaminopropylpiperazin. Die kationischen Kondensate bewirken zwar eine beschleunigte Ausbildung der Leimung von Fettalkyldiketenen, jedoch haben sie den Nachteil, daß sie die Papierweiße nachteilig beeinflussen.

Aus der DE-A-3 316 179 ist bekannt, Emulsionen von Fettalkyldiketenen zusammen mit Polyethylenimin und/oder wasserlöslichen Kondensationsprodukten auf Basis wasserlöslicher mit Ethylenimin gepfropfter und anschließend mit Epichlorhydrin vernetzter Polyamidoamine als Leimungsmittel für Papier zu verwenden. Auch bei Verwendung dieser Leimungsmittelmischungen bildet sich die Diketenleimung innerhalb kurzer Zeit aus. Die kationischen Leimungsmittelbeschleuniger für Fettalkyldiketene reagieren jedoch sehr empfindlich auf Störstoffe, die sich bei dem Papierherstellungsprozeß in den Papierfabriken aufgrund der teilweise oder vollständig geschlossenen Wasserkreisläufe anreichern. Zudem haben sie einen nachteiligen Einfluß auf die Papierweiße.

Aus der EP-A-0 437 764 sind stabilisierte wäßrige Alkyldiketenemulsionen bekannt, die bis zu 60 Gew.-% Alkyldiketen emulgiert enthalten können und die als Stabilisator langkettige Fettsäureester und/oder Urethane enthalten.

Aus der JP-A-58/115 196 ist ein Papierhilfsmittel bekannt, daß die Festigkeit von Papier erhöht und gleichzeitig das Papier leimt. Dieses Papierhilfsmittel beruht auf einer Dispersion eines Pfcopolymerisates von Styrol mit Alkylacrylaten auf Stärke. Die Pfcopolymerisate werden dadurch erhalten, daß man Styrol und einen Acrylester in wäßrigem Medium bei Temperaturen von 20 bis 100°C unter Bildung einer wäßrigen Dispersion polymerisiert.

Aus der EP-B-0 257 412 sowie der EP-B-0 267 770 sind Leimungsmittel für Papier auf Basis feinteiliger, wäßriger Dispersionen von Copolymerisaten bekannt, die durch Copolymerisieren von

(a) 20 bis 65 Gew.-% Acrylnitril und/oder Methacrylnitril,

(b) 80 bis 35 Gew.-% eines Acrylsäureesters eines einwertigen, gesättigten C_3 - bis C_8 -Alkohols und

(c) 0 bis 10 Gew.-% anderen monoethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren

nach Art einer Emulsionspolymerisation in einer wäßrigen Lösung, die eine abgebaute Stärke enthält, in Gegenwart von Peroxidgruppen enthaltenden Initiatoren erhältlich sind. Die abgebauten Stärken haben Viskositäten η_i von 0,04 - 0,50 dl/g.

Aus der EP-B-0 051 144 sind feinteilige, wäßrige Polymerdispersionen bekannt, die ein Leimungsmittel für Papier sind und durch eine 2-stufige Polymerisation hergestellt werden. In der 1. Stufe der Polymerisation wird zunächst ein niedrigmolekulares Vorpolymerisat aus einem stickstoffhaltigen Monomeren, einem nichtionischen, hydrophoben ethylenisch ungesättigten Monomeren und einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder Maleinsäureanhydrid hergestellt. Dieses Vorpolymerisat dient als Schutzkolloide für die nachfolgende 2. Stufe der Polymerisation, in der man nichtionische hydrophobe ethylenisch ungesättigte Monomere nach Art einer Emulsionspolymerisation in Gegenwart üblicher Mengen wasserlöslicher Polymerisationsinitiatoren polymerisiert.

Aus der EP-A-0 058 313 und der EP-A-0 150 003 sind kationische Leimungsmittel für Papier bekannt, die durch Copolymerisieren von Acrylnitril und Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureestern oder von Monomergemischen aus Styrol, Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureestern und ggf. Acrylnitril und/oder Methacrylnitril in einer wäßrigen Lösung eines kationischen Copolymerisats als Emulgator erhalten werden. Der kationische Emulgator ist dabei ein Terpolymerisat aus N,N-Dimethylaminoethylacrylat und/oder -methacrylat, Styrol und Acrylnitril.

Die oben beschriebene feinteiligen, wäßrigen Polymerdispersionen haben bei Verwendung als Leimungsmittel zwar eine ausgezeichnete Sofortleimung, jedoch sind die erforderlichen anzuwendenden Mengen für eine Volleimung des Papiers erheblich höher als bei Leimungsmitteln, die aus Fettalkyldiketenemulsionen bestehen oder Fettalkyldi-

ketene in emulgierter Form enthalten.

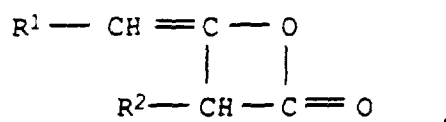
Aus der DE-A-3 235 529 sind Papierleimungsmittelmischungen bekannt, die aus Emulsionen aus C₁₄- bis C₂₀-Dialkylketenen und feinteiligen, stickstoffhaltigen Monomere einpolymerisiert enthaltenden Polymerdispersionen bestehen, die aus der obengenannten EP-B-0 051 144 bekannt sind. Diese Leimungsmittelmischungen werden durch Vereinigen einer Fettalkyldiketenemulsion mit der wäßrigen feinteiligen Polymerdispersion hergestellt oder erst im Papierstoff vor der Blattbildung dadurch gebildet, daß man das emulgierte Fettalkyldiketen und die feinteilige wäßrige Dispersion gleichzeitig zum Papierstoff zugibt und das System gut durchmischt. Bloße Mischungen aus Fettalkyldiketenemulsionen und den kationischen feinteiligen wäßrigen Polymerdispersionen sind nicht ausreichend lagerstabil.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Papierleimungsmittel mit einem Gehalt an Fettalkyldiketen zur Verfügung zu stellen, das bei der Anwendung als Masseleimungsmittel eine ausreichende Sofortleimung ergibt und das nicht zu einer Beeinträchtigung der Weiße des Papiers führt.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß mit Papierleimungsmittelmischungen gelöst, wenn man sie herstellt durch Mischen einer wäßrigen Suspension einer aufgeschlossenen kationischen Stärke mit feinteiligen, wäßrigen Polymerdispersionen, die ein Leimungsmittel für Papier sind und Emulgieren von C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketen in dieser Mischung bei Temperaturen von mindestens 70°C. Das Emulgieren der Alkyldiketene kann ggf. zusätzlich noch in Gegenwart von Fettsäureestern und Urethanen erfolgen, die Stabilisatoren für Alkyldiketenemulsionen sind.

Alkyldiketene sind bekannt und im Handel erhältlich. Sie werden beispielsweise aus den entsprechenden Carbonsäurechloriden durch Abspaltung von Chlorwasserstoff mit tertiären Aminen hergestellt.

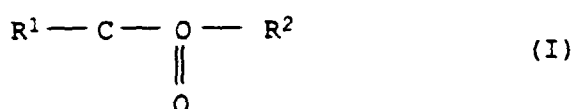
Die Fettalkyldiketene können beispielsweise mit Hilfe folgender Formel charakterisiert werden:



in der die Substituenten R¹ und R² für C₄- bis C₂₀-Alkyl stehen.

Um Papierleimungsmittelmischungen gemäß Erfindung herzustellen, werden die obenbeschriebenen Alkyldiketene oder Mischungen der Alkyldiketene in einer Mischung emulgiert, die aus einer wäßrigen Suspension einer aufgeschlossenen kationischen Stärke und feinteiligen wäßrigen Polymerdispersionen besteht, die üblicherweise allein als Leimungsmittel für Papier verwendet werden. Geeignete kationische Stärken sind im Handel erhältlich und werden üblicherweise als Schutzkolloid für das Emulgieren von Alkyldiketen verwendet. Geeignete kationische Stärken sind beispielsweise aus der obenangegebenen US-A-3 130 118 bekannt. Bezogen auf Fettalkyldiketen benötigt man üblicherweise 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 7 Gew.-% an Schutzkolloid, vorzugsweise kationischer Stärke.

Um besonders hoch konzentrierte Alkyldiketenemulsionen in der Mischung aus Stärke und feinteiligen, wäßrigen Polymerdispersionen, die Leimungsmittel für Papier sind, herzustellen, führt man das Emulgieren der Alkyldiketene zusätzlich in Gegenwart von Stabilisatoren durch. Geeignete Stabilisatoren sind aus der EP-A-0 437 764 bekannt. Hierbei handelt es sich beispielsweise um Ester der Formel



in der R¹ und R²

(1) C₁₄- bis C₂₂-Alkyl bedeuten, wobei sich R¹ und R² um mindestens 4 C-Atome in der Alkylkette unterscheiden,

(2)

R¹ = C₁₄- bis C₂₂-Alkyl

R² = C₁₄- bis C₂₂-Akenyl

(3)

R¹ = C₁₄- bis C₂₂-Alkenyl

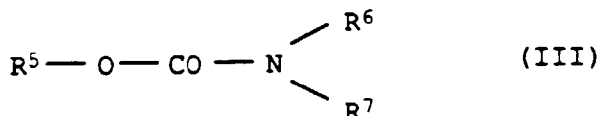
R² = C₁₄- bis C₂₂-Alkyl oder

(4) R¹ und R² gleiche oder verschiedene C₁₄- bis C₂₂-Alkenyl bedeuten.

Die Verbindungen der Formel I sind bekannt. Beispiele für geeignete Verbindungen der Formel I mit der oben unter (1) angegebenen Bedeutung für R¹ und R² sind Stearinsäurebehenylester, Behensäurestearylester, Myristinsäurestearylester, Myristinsäurebehenylester, Palmitinsäurebehenylester und Stearinsäurisdodecylester.

Als Stabilisatoren eignen sich außerdem Verbindungen der Formel R³-O-CO-R⁴ (II). Die Substituenten R³ und R⁴ bedeuten entweder gleiche oder verschiedene Alkyl- oder Alkenylreste, wobei mindestens einer der Substituenten R³ und R⁴ mindestens 6 C-Atome aufweist. Diese Substituenten können 2 bis 22 C-Atome enthalten. Sofern die Substituenten R³ und R⁴ Alkenyl bedeuten, enthält die Alkenylgruppe vorzugsweise mindestens 6 C-Atome. Beispiele für Verbindungen der Formel II sind Kohlensäureoleylstearylester, Kohlensäurebehenyloylester, Kohlensäureethyloley-lester, Kohlensäuredioylester, Kohlensäurebehenylstearylester und Kohlensäure-(2-hexyldecanyl)-oley-lester.

Auch die Verbindungen der Formel



sind bekannte Stoffe. Die Substituenten R⁵, R⁶ und R⁷ sind entweder gleich oder verschieden. Sie können 2 bis 22 C-Atome aufweisen und stehen für eine Alkyl- oder Alkenylgruppe, wobei mindestens einer der Substituenten R⁵, R⁶ und R⁷ mindestens 12 C-Atome enthält. Sofern diese Substituenten für Alkenylgruppen stehen, beträgt die Anzahl der C-Atome der Alkenylgruppen im allgemeinen mindestens 12. Beispiele für Verbindungen der Formel III sind Oleyl-N, N-distearylurethan, Palmityl-N,N-distearylurethan, Oleyl-N-palmityl-N-stearylurethan und Behenyl-N,N-distearylurethan.

Die Stabilisatoren werden, bezogen auf Fettalkyldiken in Mengen von 0,1 bis 20, vorzugsweise 3 bis 6 Gew.-% eingesetzt.

Feinteilige, wäßrige Polymerdispersionen, die ein Leimungsmittel für Papier sind, sind beispielsweise aus der EP-B-0 051 144, der 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,

(b) Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureester von C₁- bis C₁₈-Alkoholen und/oder Vinylester von gesättigtem C₂- bis C₄-Carbonsäuren und ggf.

(c) anderen monoethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren

in wäßriger Lösung in Gegenwart von 1 Gew.-Teil eines Lösungscopolymerisats aus

(1) Di-C₁- bis C₄-Alkylamino-C₂- bis C₄-Alkyl(meth)acrylaten, die ggf. protoniert oder quaterniert sein können,

(2) nichtionischen, hydrophoben, ethylenisch ungesättigten Monomeren, bei diesen Monomeren, wenn sie für sich alleine polymerisiert werden, hydrophobe Polymerisate bilden und ggf.

(3) monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Carbonsäuren oder ihren Anhydriden, wobei das Molverhältnis von (1) : (2) : (3) = 1 : 2,5 bis 10 : 0 bis 1,5 beträgt, copolymerisiert.

Man stellt zunächst ein Lösungscopolymerisat her, in dem man die Monomeren der Gruppen (1) und (2) sowie ggf. (3) in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösemittel copolymerisiert. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise C₁- bis C₃-Carbonsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure oder C₁- bis C₄-Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol oder Isopropanol und Ketone wie Aceton. Als Monomere der Gruppe (1) verwendet man vorzugsweise Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat und Dimethylaminopropylacrylat. Die Monomeren der Gruppe (1) werden vorzugsweise in protonierter oder in quaternierter Form eingesetzt. Geeignete Quaternierungsmittel sind beispielsweise Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Benzylchlorid.

Als Monomere der Gruppe (2) verwendet man nichtionische, hydrophobe, ethylenisch ungesättigte Verbindungen, die, wenn sie für sich alleine polymerisiert werden, hydrophobe Polymerisate bilden.

Hierzu gehören beispielsweise Styrol, Methylstyrol, C₁- bis C₁₈-Alkylester von Acrylsäure oder Methacrylsäure,

beispielsweise Methylacrylat, Ethylacrylat, N-Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, tert. Butylacrylat und Isobutylacrylat sowie Isobutylmethacrylat, n-Butylmethacrylat und tert. Butylmethacrylat. Außerdem eignen sich Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat. Man kann auch Mischungen der Monomeren der Gruppe 2 bei der Copolymerisation einsetzen, z.B. Mischungen aus Styrol und Isobutylacrylat. Die als Emulgator dienenden Lösungscopolymerisate können ggf. noch Monomeren der Gruppe (3) einpolymerisiert enthalten, z.B. monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₅-Carbonsäuren oder ihre Anhydride, z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itakonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid oder Itakonsäureanhydrid. Das Molverhältnis von (1) : (2) : (3) beträgt 1 : 2,5 bis 10 : 0 bis 1,5. Die so erhaltenen Copolymerisatlösungen werden mit Wasser verdünnt und dienen in dieser Form als Schutzkolloid für die Polymerisation der oben angegebenen Monomermischungen aus den Komponenten (a) und (b) und ggf. (c).

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. Diese Gruppe von Monomeren entspricht den Monomeren der Gruppe (2), die oben bereits beschrieben wurde. Vorzugsweise verwendet man als Monomer der Gruppe (b) Acrylsäurebutylester und Methacrylsäurebutylester, z.B. Acrylsäureisobutylacrylat, Acrylsäure-n-butylacrylat und Methacrylsäureisobutylacrylat. Monomere der Gruppe (c) sind beispielsweise C₃- bis C₅-monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Natriumvinylsulfonat, Vinylimidazol, N-Vinylformamid, Acrylamid, Methacrylamid und N-Vinylimidazolin. Pro 1 Gew.-Teil des Copolymerisates verwendet man 1 bis 32 Gew.-Teile einer Monomermischung aus den 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.

Vorzugsweise werden die als Leimungsmittel für Papier beschriebenen feinteiligen, wäßrigen Dispersionen eingesetzt, die aus der EP-0 257 412 und der EP-B-0 276 770 bekannt sind. Diese Dispersionen werden durch Copolymerisieren von

(a) 20 bis 65 Gew.-% Styrol, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril,

(b) 80 bis 35 Gew.-% Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureestern von einwertigen gesättigten C₃- bis C₈-Alkoholen und

(c) 0 bis 10 Gew.-% anderen monoethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren

in Gegenwart von Radikale bildenden Initiatoren nach Art einer Emulsionspolymerisation in einer wäßrigen Lösung einer abgebauten Stärke als Schutzkolloid hergestellt. Die abgebaute Stärke hat vorzugsweise Viskositäten $\eta_i = 0,04$ bis 0,50 dl/g. Diese Stärken sind einem oxidativen, thermischen, azidolytischen oder einem enzymatischen Abbau unterworfen worden. Für diesen Abbau können sämtliche nativen Stärken eingesetzt werden, z.B. Stärken aus Kartoffeln, Weizen, Reis, Tapioka und Mais. Außerdem sind chemisch modifizierte Stärken einsetzbar, wie Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder quaternisierter Aminoalkylgruppen enthaltende Stärken mit Viskositäten in dem oben angegebenen Bereich. Besonders geeignet sind oxidativ abgebaute Kartoffelstärken, kationisierte, abgebaute Kartoffelstärken oder Hydroxyethylstärke. Die Mischung aus leimend wirkender Copolymerisatdispersion und einer nicht aufgeschlossenen Stärke wird vorzugsweise mindestens 10 Minuten bei 85°C gerührt. Dadurch wird die Stärke aufgeschlossen.

Die abgebauten Stärken wirken als Emulgatoren bei der Copolymerisation der Monomeren (a) bis (c) in wäßrigem Medium nach Art einer Emulsionspolymerisation. Die Monomeren werden in einer wäßrigen Lösung copolymerisiert, die 1 bis 21, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-% abgebaute Stärke enthält. In 100 Gew.-Teilen einer solchen Lösung polymerisiert man üblicherweise 10 bis 140, vorzugsweise 40 bis 100 Gew.-Teile der Monomermischung aus (a) und (b) und ggf. (c). Der Durchmesser der dispergierten Polymerteilchen beträgt 50 bis 350, vorzugsweise 100 bis 250 nm. Als Monomer der Gruppe (b) kommen außerdem noch Vinylester von C₂- bis C₄-gesättigten Carbonsäuren in Betracht. Geeignete Monomere der Gruppe (c) sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, Palmitylacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itakonsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylamidpropansulfonsäure und Acrylsäure- und Methacrylsäureester von Aminoalkoholen, z.B. Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat und Dimethylaminomethacrylat.

Die erfindungsgemäßen Papierleimungsmittelmischungen werden dadurch hergestellt, daß man zunächst eine wäßrige Suspension einer aufgeschlossenen kationischen Stärke mit mindestens einer der obengenannten feinteiligen, wäßrigen Polymerdispersion, die ein Leimungsmittel für Papier ist, mischt. Man kann beispielsweise von einer 0,5 bis 5-gew.-%igen wäßrigen Suspension einer kationischen Stärke ausgehen, die in bekannter Weise in eine in Wasser lösliche Form überführt wird, z.B. durch Erhitzen auf die Verkleisterungstemperatur oder durch Erhitzen in Gegenwart einer Säure, z.B. Schwefelsäure. Die dabei erhaltene wäßrige Lösung wird dann mit der feinteiligen

wäßrigen Polymerdispersion oder auch einer Mischung solcher Dispersionen gemischt und auf eine Temperatur von mindestens 70°C erhitzt. Die Temperatur der Mischung kann bis zum Siedepunkt der Mischung gesteigert werden. In die auf mindestens 70°C erhitzte Mischung aus aufgeschlossener kationischer Stärke und feinteiliger wäßriger Polymersuspension werden dann C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketene einemulgiert. Die Alkyldiketene werden in geschmolzender Form zu der Mischung aus aufgeschlossener Stärke und wäßrigen Polymerdispersionen zudosiert und unter Einwirkung von Scherkräften emulgiert, z.B. erfolgt das Emulgieren in sogenannten Homogenisatoren, die nach dem Hochdruckkessensprinzip arbeiten.

Erfindungsgemäß erhält man dann besonders lagerstabile Leimungsmittelmischungen, wenn man das feste Fettalkyldiketen und einen der oben angegebenen Stabilisatoren, z.B. Stearinsäurebehenylester oder Behenylsäureoleylester, mischt und in Form einer Schmelze zu einer auf 75 bis 95°C erwärmten feinteiligen, wäßrigen Polymerdispersion zugibt, die ein Leimungsmittel für Papier ist und die eine aufgeschlossene kationische Stärke enthält, und diese Mischung unter Einwirkung von Scherkräften homogenisiert. Nach dem Homogenisierschritt wird die erhaltene Papierleimungsmittelmischung auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Der pH-Wert der Alkyldiketenemulsion/Polymersuspension-Mischung liegt üblicherweise in dem Bereich von 2,0 bis 4,0 und beträgt vorzugsweise 3,0. Bei der Herstellung dieser Mischung kann man ggf. noch weitere Hilfsstoffe, wie Ligninsulfonat, Formalin oder Propionsäure zusetzen.

Die fertigen Papierleimungsmittelmischungen enthalten 10 bis 80, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-% an Fettalkyldiketen. Der Gehalt der Papierleimungsmittelmischungen an feinteiligen, wäßrigen Polymerdispersionen beträgt 20 bis 90, vorzugsweise 30 bis 70, jeweils auf die Feststoffe bezogen. Die oben beschriebenen Papierleimungsmittelmischungen werden als Masse und Oberflächenleimungsmittel für Papier verwendet, wobei die Verwendung als Masseleimungsmittel bevorzugt ist. Hierfür werden die wäßrigen Polymerleimungsmittelmischungen durch Zugabe von Wasser auf Konzentrationen von 0,08 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf Alkyldiketen, verdünnt.

Die erfindungsgemäßen Papierleimungsmittelmischungen sind lagerstabil, während Mischungen, die lediglich durch Vereinigen von feinteiligen wäßrigen Polymerdispersionen, die Leimungsmittel für Papier sind, mit Emulsionen von Fettalkyldiketen, die mit Hilfe von aufgeschlossener kationischer Stärke als Schutzkolloid emulgiert wurden, keine ausreichende Stabilität aufweisen. Die zuletzt genannten Mischungen neigen entweder zum Entmischen oder werden nach kurzer Lagerung, z.B. nach 8 Tagen, fest und sind dann nicht mehr für den vorgesehenen Einsatzzweck brauchbar.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Angaben in Prozent beziehen sich jeweils auf das Gewicht der hergestellten Emulsionen. Sie sind so gewählt worden, daß die Alkyldiketen-Zugabemenge bezogen auf atro Stoff konstant ist.

Der Leimungsgrad der Papiere wurde mit Hilfe des Cobb-Wertes nach DIN 53 132 bestimmt. Für die Prüfung der Leimungswirkung wurde folgendes Stoffmodell verwendet:

100 % gebl. Birkensulfat mit Mahlgrad 35°SR (Schopper-Riegler), 40 % Kreide und als Retentionsmittel 0,025 % eines hochmolekularen Polyacrylamids. Gelegentlich wird 1 Gew.-% einer kationischen Stärke dem Papierstoff zugegeben.

Für die Sofortleimung werden die Blätter auf einem dampfbeheizten Trockenzylinder bei 90°C bis zur Restfeuchte von 10-15 % getrocknet; die Prüfung der Endleimung wird 1 Tag nach Herstellung der Blätter und Trocknen bei 90°C bis zur Restfeuchte von ca. 6 % und anschließend Lagern bei 23°C in einer relativen Luftfeuchte von 50 % durchgeführt.

Die hergestellten Papiere haben ein Flächengewicht von 80 g/m² und einen Aschegehalt von ca. 17 %.

Die Weiße der Papiere wurde bestimmt nach DIN 53 145.

In den Beispielen wurden folgende feinteilige wäßrige Polymerdispersionen, die üblicherweise als Leimungsmittel für Papier eingesetzt werden, verwendet:

Polymerdispersion 1

In einem 1 l Vierhalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Dosiervorrichtung und einer Einrichtung zum Arbeiten unter Stickstoffatmosphäre ausgestattet ist, werden 34,0 g Stärke A sowie 8,4 g Stärke B in 148 g Wasser suspendiert und unter Rühren auf 85°C erhitzt.

Stärke A ist eine abgebaute kationische Kartoffelstärke mit einer Viskosität η_i von 0,47 dl/g, einem Substitutionsgrad von 0,015-COOH- und 0,027 N Mol/Mol Glucoseeinheiten und einem Feststoffgehalt von 83 %.

Stärke B ist eine abgebaute, kationische Kartoffelstärke mit einer Viskosität η_i von 1,16, einem Substitutionsgrad von 0,07 N Mol/Mol Glucoseeinheiten und einem Feststoffgehalt von 83 %.

Nach 30 Minuten bei 85°C werden 2,6 g einer wäßrigen 10%igen Calciumacetatlösung und 10 g einer 1%igen Enzymlösung (α -Amylase A) zugefügt. Nach weiteren 20 Minuten bei 85°C wird der enzymatische Stärkeabbau durch Zugabe von 1,5 g Eisessig abgestoppt. Anschließend werden 16,5 g einer 1%igen Eisen(II)sulfatlösung und 1,75 g 30%iges Wasserstoffperoxid zugesetzt. Nach 20 Minuten ist das Wasserstoffperoxid zersetzt und der oxidative Stärkeabbau beendet. Die Intrinsic-Viskosität der Stärkemischung beträgt dann 0,08 dl/g. Dann gibt man 1,8 g 30%iges Wasserstoffperoxid zu und beginnt sofort damit, eine Emulsion, die aus 93,7 g Acrylnitril, 76,4 g n-Butylacrylat und

einer Lösung von 0,2 g Na-C₁₄-alkylsulfonat in 50 g Wasser besteht, gleichmäßig innerhalb von 1 Stunde sowie gleichzeitig separat davon 50 g einer 3,12 %igen Wasserstoffperoxidlösung innerhalb von 1,75 Stunden zuzufügen. Während dieser Zeit und noch 60 Minuten nach dem Ende der Monomerdosierung wird die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 85°C gehalten. Man erhält eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 41,0 % und einem Teilchendurchmesser (ohne Stärkehülle) von 100 - 150 nm. Die Dispersion wird durch Zugabe von Wasser auf einen Feststoffgehalt von 33 % verdünnt.

Polymerdispersion 2

Eine Mischung aus 20 Teilen (1,92 Mol) Styrol, 7 Teilen (0,41 Mol) Dimethylaminopropylmethacrylamid, 3,5 Teilen (0,486 Mol) Acrylsäure und 10 Teilen Essigsäure wurde innerhalb von 1 Stunde mit Hilfe einer Pumpe in einen auf 90°C erhitzten Kessel gepumpt. Gleichzeitig und ebenfalls innerhalb 1 Stunde fügte man mit Hilfe einer anderen Dosiervorrichtung 2 Teile Azoisobuttersäuredinitril und 10 Teile Essigsäure zu. Das Gemisch wurde 30 min auf eine Temperatur von 90°C erhitzt und danach in 180 Teilen Wasser gelöst. Dann setzte man 0,01 Teile Eisensulfat zu und polymerisierte bei einer Temperatur von 85°C darin eine Mischung von 32 Teilen Styrol und 32 Teilen Isobutylacrylat. Separat davon gab man 33 Teile einer 6%igen Wasserstoffperoxidlösung kontinuierlich innerhalb von 2 Stunden zum Vorpolymerisat zu. Nach 1stündiger Nachpolymerisation bei einer Temperatur von 85°C resultierte eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 31,4 % und einem Teilchendurchmesser von 150 - 250 nm. Die Dispersion wird durch Zugabe von Wasser auf einen Feststoffgehalt von 20 % verdünnt.

Beispiel 1

Man stellt eine 2,36-%ige wäßrige Suspension einer handelsüblichen kationischen Stärke her (Substitutionsgrad 0,02), indem man die erforderliche Menge an Stärke in Wasser suspendiert und danach soviel Schwefelsäure zusetzt, daß der pH-Wert 2,5 beträgt. Danach erhitzt man die Stärkesuspension innerhalb von 1 Stunde auf eine Temperatur von 95°C, rührt das Reaktionsgemisch 1 Stunde bei dieser Temperatur und läßt die so erhaltene wäßrige Lösung abkühlen.

Zu 90 Teilen der obenbeschriebenen 2,36-%igen wäßrigen Stärkesuspension, die eine Temperatur von 85°C hat, gibt man 10 Teile der Polymerdispersion 1 zu. Diese Mischung wird 10 Minuten bei 85°C gerührt.

Zu 94 Teilen dieser Mischung aus Stärke und Polymerdispersion 1 gibt man 6 Teile einer auf 90°C erhitzten Schmelze von Stearyldiketen und behandelt die Mischung 3 Minuten mit dem Turrax. Anschließend wird die Emulsion bei einer Temperatur von 70°C und einem Druck von 150 bar zweimal in einem Lab 100 homogenisiert und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält eine stabile, 6-%ige wäßrige Stearyldiketenemulsion, die außerdem 2 % Stärke und 3,1 % Polymerdispersion 1 enthält. Die Leimungsmittelmischung war nach Lagerung von 30 Tagen bei 25°C noch immer stabil. Ein Aufrahmen oder ein Festwerden wurde nicht beobachtet.

Vergleichsbeispiel 1

Beispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man die Polymerdispersion 1 durch ein als Promotor für Alkyldiketen bekanntes Kondensationsprodukt aus Adipinsäure und Diethylentriamin, das mit Ethylenimin gepfropft und mit einem bifunktionellen Vernetzer umgesetzt ist, der durch Reaktion von Epichlorhydrin mit 34 Ethylenoxideinheiten enthaltendem Polyethylenglykol erhältlich ist.

Zu 94 Teilen dieser Stärke-Promotormischung gab man anschließend 6 Teile einer auf 90°C erhitzten Schmelze von Stearyldiketen. Man erhielt eine stabile, 6-%ige wäßrige Emulsion von Stearyldiketen. Die Leimungsmittelmischungen gemäß Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 wurden jeweils auf ihre Leimungswirkung mit dem obenbeschriebenen Papierstoffmodell getestet. Die Zugabe an Leimungsmittel, berechnet auf Feststoffe, betrug jeweils 2 %, bezogen auf trockenem Papierstoff. Man erhielt die in Tabelle 1 angegebenen Ergebnisse.

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde mit den Änderungen wiederholt, daß man eine 2,66 %ige wäßrige Suspension einer handelsüblichen kationischen Stärke (Substitutionsgrad 0,02) herstellte, zu 80 Teilen der obenbeschriebenen 2,66-%igen wäßrigen Stärkesuspension, 20 Teile der Polymerdispersion 1 zugeb und die Mischung 10 Minuten bei 85°C rührte. Dadurch wurde die Stärke aufgeschlossen.

Zu 94 Teilen dieser Mischung aus aufgeschlossener Stärke und Polymerdispersion 1 gab man anschließend 6 Teile einer auf 90°C erhitzten Schmelze von Steryldiketen. Man erhielt eine stabile, 6-%ige wäßrige Steryldiketenemulsion, die außer Steryldiketen 2 % Stärke und 6,2 % Polymerdispersion 1 enthielt, jeweils bezogen auf die Feststoffe. Die Emulsion war nach einer Lagerung von 30 Tagen bei 25°C noch immer stabil. Ein Aufrahmen oder Festwerden

der Leimungsmittelmischung wurde nicht beobachtet.

Die Wirksamkeit dieser Leimungsmittelmischung wurde an dem obenangegebenen Stoffmodell getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben. Gegenüber dem Stand der Technik wird bei gleicher Endleimung eine deutlich verbesserte Sofortleimung erhalten.

Tabelle 1

Leimungsmittel hergestellt nach	Sofortleimung [Cobb]	Endleimung [Cobb]	Weißte des Papiers
Beispiel 1	110	27	80,2
Vergleichsbeispiel 1	120	27	78,6
Beispiel 2	65	27	79,8

Beispiel 3

Beispiel 1 wurde mit den Änderungen wiederholt, daß man eine 5,13-%ige wäßrige Suspension einer handelsüblichen kationischen Stärke (Substitutionsgrad 0,02) herstellte, zu 50 Teilen dieser Suspension, 50 Teile der Polymerdispersion 1 zugab und die Stärke durch 10-minütiges Erhitzen in Mischung mit der Polymerdispersion 1 auf eine Temperatur von 85°C aufschloß.

Zu 78 Teile der Mischung aus der aufgeschlossenen Stärke und der Polymerdispersion (1) gab man eine auf 90°C erhitzte Schmelze aus 20 Teilen Stearylalkoholen und 2 Teilen Stearinsäureoleylester und homogenisierte die Mischung anschließend wie in Beispiel 1 beschrieben. Man erhielt eine stabile, 20-%ige wäßrige Stearylalkoholenemulsion, die außer Stearylalkoholen 2 % Stärke, 2 % Stearinsäureoleylester als Stabilisator und 12,9 % der Polymerdispersion 1 enthielt. Die Emulsion war nach einer Lagerung von 30 Tagen bei 25°C noch immer stabil. Ein Aufrahmen oder ein Festwerden wurden innerhalb dieser Zeit nicht beobachtet. Die Wirksamkeit dieser Papierleimungsmittelmischung wurde anhand des obenangegebenen Stoffmodells getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Vergleichsbeispiel 2

78 Teile einer 2,5-%igen wäßrigen Lösung einer aufgeschlossenen handelsüblichen kationischen Stärke (Substitutionsgrad 0,02) wurden auf eine Temperatur von 85°C erhitzt und mit einer auf 90°C erhitzten Schmelze aus 20 Teilen Stearylalkoholen und 2 Teilen Stearinsäureoleylester zugegeben und wie in Beispiel 1 beschrieben darin emulgiert. Anschließend wurde die so erhaltene Dispersion sowie die gemäß Beispiel 3 hergestellte Papierleimungsmittelmischung bezüglich ihrer Wirksamkeit anhand des obenangegebenen Papierstoffs geprüft. Bei einer Zugabe von 0,5 % Feststoff, bezogen auf trockenen Papierstoff, wurden die in Tabelle 2 jeweils angegebenen Werte erhalten.

Beispiel 4

Beispiel 1 wurde mit den Änderungen wiederholt, daß man eine 5,13-%ige wäßrige Suspension einer handelsüblichen kationischen Stärke (Substitutionsgrad 0,02) herstellte, mit 50 Teilen der Polymerdispersion 2 mischte und die Stärke durch Erhitzen der Mischung auf 85°C für insgesamt 10 Minuten aufschloß. Zu 78 Teilen der so erhaltenen Mischung aus aufgeschlossener Stärke und Polymerdispersion 2 gab man dann eine auf 90°C erhitzte Schmelze aus 20 Teilen Stearylalkoholen und 2 Teilen Stearinsäureoleylester und emulgierte die Schmelze darin wie in Beispiel 1 angegeben. Man erhielt eine stabile 20-%ige wäßrige Stearylalkoholenemulsion, die außer Stearylalkoholen noch 2 % Stärke, 2 % Stearinsäureoleylester und 7,8 % der Polymerdispersion 2 enthielt. Die Papierleimungsmittelmischung war nach einer Lagerung von 30 Tagen bei 35°C noch immer stabil. Sie wurde innerhalb dieser Zeit nicht fest und rahmte auch nicht auf. Die damit erzielbare Endleimung ist in Tabelle 2 angegeben.

Vergleichsbeispiel 3

78 Teile einer 2,56-%igen wäßrigen Lösung einer aufgeschlossenen handelsüblichen kationischen Stärke (Substitutionsgrad 0,02) wurde auf eine Temperatur von 85°C erwärmt und bei dieser Temperatur mit einer Schmelze aus 20 Teilen Stearylalkoholen und 2 Teilen Stearinsäureoleylester nach der in Beispiel 1 angegebenen Methode zusammengebracht und dadurch emulgiert. Die so erhaltene Leimungsmittelmischung wurde auf ihre Wirksamkeit an dem obenbeschriebenen Stoffmodell getestet. Bezogen auf trockenen Papierstoff setzte man 0,5 % des Leimungsmittels ein. In Tabelle 2 ist der Wert für die erhaltene Endleimung angegeben. Wie daraus ersichtlich ist, ist die Endleimung bei Einsatz der Leimungsmittelmischung nach Beispiel 4 deutlich höher als die Leimung, die mit dem Mittel nach Vergleichsbeispiel 3 erhältlich ist.

Tabelle 2

Leimungsmittel hergestellt nach		Endleimung [Cobb]
Beispiel	Vergleichsbeispiel	
3	-	35
-	2	62
4	-	31
-	3	62

Patentansprüche

Patentansprüche für folgende Vertragsstaaten : DE, FR, NL, SE

- Papierleimungsmittelmischungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie hergestellt werden durch Mischen einer wäßrigen Suspension einer aufgeschlossenen kationischen Stärke mit feinteiligen, wäßrigen 0,5 bis 5-gewichts%igen Polymerdispersionen, die ein Leimungsmittel für Papier sind, und Emulgieren von C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketenen in dieser Mischung bei Temperaturen von mindestens 70°C.
- Papierleimungsmittelmischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Emulgieren der C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketenen zusätzlich in Gegenwart von Fettsäureestern und Urethanen erfolgt, die Stabilisatoren für Alkyldiketenemulsionen sind.
- Papierleimungsmittelmischungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polymerdispersionen, die ein Leimungsmittel für Papier sind, Copolymerisate einsetzt, die durch Copolymerisieren von
 - 20 bis 65 Gew.-% Styrol, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril,
 - 80 bis 35 Gew.-% Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureestern von einwertigen gesättigten C₃- bis C₈-Alkoholen und
 - 0 bis 10 Gew.-% anderen monoethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren
 in Gegenwart von Radikale bildenden Initiatoren nach Art einer Emulsionspolymerisation in einer wäßrigen Lösung einer abgebauten Stärke als Schutzkolloid erhältlich sind.
- Papierleimungsmittelmischungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polymerdispersionen, die ein Leimungsmittel für Papier sind, Copolymerisate einsetzt, die erhältlich sind durch Copolymerisieren von 1 bis 32 Gew.-Teilen einer Mischung aus
 - Styrol, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril,
 - Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureester von C₁- bis C₁₈-Alkoholen und/oder Vinylester von gesättigten C₂- bis C₄-Carbonsäuren und gegebenenfalls
 - anderen monoethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren
 in wäßriger Lösung in Gegenwart von 1 Gew.-Teil eines Lösungscopolymerisates aus
 - Di-C₁- bis C₄-Alkylamino-C₂- bis C₄-alkyl(meth)acrylaten, die gegebenenfalls protoniert oder quaterniert sein können,
 - nichtionischen, hydrophoben, ethylenisch ungesättigten Monomeren, wobei diese Monomeren, wenn sie für sich allein polymerisiert werden, hydrophobe Polymerisate bilden und gegebenenfalls

(3) monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Carbonsäuren oder ihren Anhydriden,

wobei das Molverhältnis von (1):(2):(3) = 1:2,5-10:0-1,5 beträgt.

- 5 5. Verwendung der Papierleimungsmittelmischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als Masse- und Oberflächenleimungsmittel für Papier.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat : ES

10

1. Verfahren zur Herstellung von Papierleimungsmittelmischungen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Suspension einer aufgeschlossenen kationischen Stärke mit feinteiligen, wäßrigen 0,5 bis 5-gewichts%igen Polymerdispersionen, die ein Leimungsmittel für Papier sind, mischt und C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketenen in dieser Mischung bei Temperaturen von mindestens 70°C emulgiert.

15

2. Verfahren zur Herstellung von Papierleimungsmittelmischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Emulgieren der C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketenen zusätzlich in Gegenwart von Fettsäureestern und Urethanen erfolgt, die Stabilisatoren für Alkyldiketenemulsionen sind.

20

3. Verfahren zur Herstellung von Papierleimungsmittelmischungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polymerdispersionen, die ein Leimungsmittel für Papier sind, Copolymerisate einsetzt, die durch Copolymerisieren von

25

(a) 20 bis 65 Gew.-% Styrol, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril,

(b) 80 bis 35 Gew.-% Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureestern von einwertigen gesättigten C₃- bis C₈-Alkoholen und

30

(c) 0 bis 10 Gew.-% anderen monoethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren

in Gegenwart von Radikale bildenden Initiatoren nach Art einer Emulsionspolymerisation in einer wäßrigen Lösung einer abgebauten Stärke als Schutzkolloid erhältlich sind.

35

4. Verfahren zur Herstellung von Papierleimungsmittelmischungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polymerdispersionen, die ein Leimungsmittel für Papier sind, Copolymerisate einsetzt, die erhältlich sind durch Copolymerisieren von 1 bis 32 Gew.-Teilen einer Mischung aus

40

(a) Styrol, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril,

(b) Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureester von C₁- bis C₁₈-Alkoholen und/oder Vinylester von gesättigten C₂- bis C₄-Carbonsäuren und gegebenenfalls

(c) anderen monoethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren

45

in wäßriger Lösung in Gegenwart von 1 Gew.-Teil eines Lösungscopolymerisates aus

(1) Di-C₁- bis C₄-Alkylamino-C₂- bis C₄-alkyl(meth)acrylaten, die gegebenenfalls protoniert oder quaterniert sein können,

50

(2) nichtionischen, hydrophoben, ethylenisch ungesättigten Monomeren, wobei diese Monomeren, wenn sie für sich allein polymerisiert werden, hydrophobe Polymerisate bilden und gegebenenfalls

(3) monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Carbonsäuren oder ihren Anhydriden,

55

wobei das Molverhältnis von (1):(2):(3) = 1:2,5-10:0-1,5 beträgt.

5. Verwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 4 hergestellten Papierleimungsmittelmischungen als Masse- und Oberflächenleimungsmittel für Papier.

Claims**Claims for the following Contracting States : DE, FR, NL, SE**

1. A paper size mixture which is prepared by mixing an aqueous suspension of a digested cationic starch with a finely divided, aqueous 0.5-5% strength by weight polymer dispersion which is a paper size and emulsifying a C₁₄-C₂₂-alkyldiketene in this mixture at not less than 70°C.
2. A paper size mixture as claimed in claim 1, wherein emulsification of the C₁₄-C₂₂-alkyldiketene is additionally effected in the presence of fatty esters and urethanes which are stabilizers for alkyldiketene emulsions.
3. A paper size mixture as claimed in claim 1 or 2, wherein a copolymer obtainable by copolymerizing
 - (a) from 20 to 65% by weight of styrene, acrylonitrile and/or methacrylonitrile,
 - (b) from 80 to 35% by weight of an acrylate and/or methacrylate of a monohydric saturated C₃-C₈-alcohol and
 - (c) from 0 to 10% by weight of other monoethylenically unsaturated copolymerizable monomers
 in the presence of a free radical initiator by an emulsion polymerization method in an aqueous solution of a degraded starch as a protective colloid is used as the polymer dispersion which is the paper size.
4. A paper size mixture as claimed in claim 1 or 2, wherein a copolymer which is obtainable by copolymerizing from 1 to 32 parts by weight of a mixture of
 - (a) styrene, acrylonitrile and/or methacrylonitrile and
 - (b) an acrylate and/or methacrylate of C₁-C₁₈-alcohol and/or a vinyl ester of a saturated C₂-C₄-carboxylic acid, with or without
 - (c) other monoethylenically unsaturated copolymerizable monomers
 in aqueous solution in the presence of 1 part by weight of a solution copolymer of
 - (1) a di-C₁-C₄-alkylamino-C₂-C₄-alkyl (meth)acrylate which may be protonated or quaternized and
 - (2) nonionic, hydrophobic, ethylenically unsaturated monomers which, when polymerized alone, form hydrophobic polymers, with or without
 - (3) a monoethylenically unsaturated C₃-C₅-carboxylic acid or an anhydride thereof,
 the molar ratio of (1) : (2) : (3) being 1 : 2.5-10 : 0-1.5, is used as the polymer dispersion which is the paper size.
5. Use of a paper size mixture as claimed in any of claims 1 to 4 as an engine or surface size for paper.

Claims for the following Contracting State : ES

1. A process for the preparation of a paper size mixture, which comprises mixing an aqueous suspension of a digested cationic starch with a finely divided, aqueous 0.5-5% strength by weight polymer dispersion which is a paper size and emulsifying a C₁₄-C₂₂-alkyldiketene in this mixture at not less than 70°C.
2. A process for the preparation of a paper size mixture as claimed in claim 1, wherein emulsification of the C₁₄-C₂₂-alkyldiketene is additionally effected in the presence of fatty esters and urethanes which are stabilizers for alkyldiketene emulsions.
3. A process for the preparation of a paper size mixture as claimed in claim 1 or 2, wherein a copolymer obtainable by copolymerizing
 - (a) from 20 to 65% by weight of styrene, acrylonitrile and/or methacrylonitrile,
 - (b) from 80 to 35% by weight of an acrylate and/or methacrylate of a monohydric saturated C₃-C₈-alcohol and
 - (c) from 0 to 10% by weight of other monoethylenically unsaturated copolymerizable monomers

in the presence of a free radical initiator by an emulsion polymerization method in an aqueous solution of a degraded starch as a protective colloid is used as the polymer dispersion which is the paper size.

4. A process for the preparation of a paper size mixture as claimed in claim 1 or 2, wherein a copolymer which is obtainable by copolymerizing from 1 to 32 parts by weight of a mixture of

- (a) styrene, acrylonitrile and/or methacrylonitrile and
- (b) an acrylate and/or methacrylate of C₁-C₁₈-alcohol and/or a vinyl ester of a saturated C₂-C₄-carboxylic acid, with or without
- (c) other monoethylenically unsaturated copolymerizable monomers

in aqueous solution in the presence of 1 part by weight of a solution copolymer of

- (1) a di-C₁-C₄-alkylamino-C₂-C₄-alkyl (meth)acrylate which may be protonated or quaternized and
- (2) nonionic, hydrophobic, ethylenically unsaturated monomers which, when polymerized alone, form hydrophobic polymers, with or without
- (3) a monoethylenically unsaturated C₃-C₅-carboxylic acid or an anhydride thereof,

the molar ratio of (1) : (2) : (3) being 1 : 2.5-10 : 0-1.5, is used as the polymer dispersion which is the paper size.

5. Use of a paper size mixture prepared by the process of any of claims 1 to 4 as an engine or surface size for paper.

Revendications

Revendications pour les Etats contractants suivants : DE, FR, NL, SE

1. Mélanges d'agents d'encollage pour papier, caractérisés en ce qu'ils sont préparés par mélange d'une suspension aqueuse d'un amidon cationique hydrolysé avec des dispersions aqueuses à 0,5-5% en poids de polymères finement dispersés, qui sont un agent d'encollage pour papier, et par émulsification d'alkyldicétènes en C₁₄-C₂₂ dans ce mélange à une température d'au moins 70°C.

2. Mélanges d'agents d'encollage pour papier selon la revendication 1, caractérisés en ce que l'émulsification des alkyldicétènes en C₁₄-C₂₂ est effectuée en plus en présence d'esters d'acides gras et d'uréthannes, qui sont des stabilisants pour les émulsions d'alkyldicétènes.

3. Mélanges d'agents d'encollage pour papier selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce que l'on utilise, comme dispersions de polymères qui sont un agent d'encollage pour papier, des produits de copolymérisation qui sont obtenus par copolymérisation de

- a) 20 à 65% en poids de styrène, d'acrylonitrile et/ou de méthacrylonitrile,
- b) 80 à 35% en poids d'esters d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique et de monoalcools saturés en C₃-C₈, et
- c) 0 à 10% en poids d'autres monomères à insaturation monoéthylénique copolymérisables,

en présence d'amorceurs radicalaires, à la manière d'une polymérisation en émulsion dans une solution aqueuse d'un amidon dégradé servant de colloïde de protection.

4. Mélanges d'agents d'encollage pour papier selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce que l'on utilise, comme dispersions de polymères qui sont un agent d'encollage pour papier, des produits de copolymérisation qui sont obtenus par copolymérisation de 1 à 32 parties en poids d'un mélange

- a) de styrène, d'acrylonitrile et/ou de méthacrylonitrile,
- b) d'esters d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique et d'alcools en C₁-C₁₈ et/ou d'esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés en C₂-C₄, et éventuellement
- c) d'autres monomères à insaturation monoéthylénique copolymérisables,

en solution aqueuse en présence de 1 partie en poids d'un produit de copolymérisation en solution

- 1) de (méth)acrylates de di(alkyl en C_1-C_4)aminoalkyle en C_2-C_4 qui sont éventuellement protonés ou quaternisés,
- 2) de monomères à insaturation éthylénique, non ioniques hydrophobes, ces monomères formant des polymères hydrophobes lorsqu'ils sont polymérisés seuls, et éventuellement
- 3) d'acides carboxyliques en C_3-C_5 à insaturation monoéthylénique ou de leurs anhydrides,

le rapport molaire (1): (2): (3) étant égal à 1:2,5-10:0-1,5.

5. Utilisation des mélanges d'agents d'encollage pour papier selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 comme agent d'encollage dans la masse et en surface pour papier.

Revendications pour l'Etat contractant suivant : ES

1. Procédé de préparation de mélanges d'agents d'encollage pour papier, caractérisé en ce que l'on mélange une suspension aqueuse d'un amidon cationique hydrolysé avec des dispersions aqueuses à 0,5-5% en poids de polymères finement dispersés, qui sont un agent d'encollage pour papier, et l'on émulsifie des alkyldicétènes en $C_{14}-C_{22}$ dans ce mélange à une température d'au moins 70°C.

2. Procédé de préparation de mélanges d'agents d'encollage pour papier selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'émulsification des alkyldicétènes en $C_{14}-C_{22}$ est effectuée en plus en présence d'esters d'acides gras et d'uréthanes, qui sont des stabilisants pour les émulsions d'alkyldicétènes.

3. Procédé de préparation de mélanges d'agents d'encollage pour papier selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on utilise, comme dispersions de polymères qui sont un agent d'encollage pour papier, des produits de copolymérisation qui sont obtenus par copolymérisation de

- a) 20 à 65% en poids de styrène, d'acrylonitrile et/ou de méthacrylonitrile,
- b) 80 à 35% en poids d'esters d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique et de monoalcools saturés en C_3-C_8 , et
- c) 0 à 10% en poids d'autres monomères à insaturation monoéthylénique copolymérisables,

en présence d'amorceurs radicalaires, à la manière d'une polymérisation en émulsion dans une solution aqueuse d'un amidon dégradé servant de colloïde de protection.

4. Procédé de préparation de mélanges d'agents d'encollage pour papier selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on utilise, comme dispersions de polymères qui sont un agent d'encollage pour papier, des produits de copolymérisation qui sont obtenus par copolymérisation de 1 à 32 parties en poids d'un mélange

- a) de styrène, d'acrylonitrile et/ou de méthacrylonitrile,
- b) d'esters d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique et d'alcools en C_1-C_{18} et/ou d'esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés en C_2-C_4 , et éventuellement
- c) d'autres monomères à insaturation monoéthylénique copolymérisables,

en solution aqueuse en présence de 1 partie en poids d'un produit de copolymérisation en solution

- 1) de (méth)acrylates de di(alkyl en C_1-C_4)aminoalkyle en C_2-C_4 qui sont éventuellement protonés ou quaternisés,
- 2) de monomères à insaturation éthylénique, non ioniques hydrophobes, ces monomères formant des polymères hydrophobes lorsqu'ils sont polymérisés seuls, et éventuellement
- 3) d'acides carboxyliques en C_3-C_5 à insaturation monoéthylénique ou de leurs anhydrides,

le rapport molaire (1): (2): (3) étant égal à 1:2,5-10:0-1,5.

5. Utilisation des mélanges d'agents d'encollage pour papier préparés par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 comme agent d'encollage dans la masse et en surface pour papier.