



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: **78200042.6**

 Int. Cl.²: **D 21 H 3/40, C 08 F 222/06,**
C 08 F 8/32 // (C 08 F 222/06,
232/06)

 Anmeldetag: **14.06.78**

 Priorität: **18.06.77 DE 2727510**

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.01.79 Patentblatt 79/1

 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB LU NL SE

 Anmelder: **VEBA-CHEIMIE AKTIENGESELLSCHAFT,**
Pawikerstrasse 30,
D-4660 Gelsenkirchen-Buer (DE)

 Erfinder: **Peterlein, Karl, Dr.,**
Vehrenbergstrasse 133,
D-4390 Gladbeck (DE)

 Erfinder: **Schülde, Felix, Dr.,**
Am Gecksbach 20,
D-4273 Wulfen (DE)

 Erfinder: **Diedrich, Klaus M., Dr.,**
Vehrenbergstrasse 109,
D-4390 Gladbeck (DE)

 Erfinder: **Kulisch, Volker W.,**
Tunnelstrasse 55,
D-4390 Gladbeck (DE)

 **Anionische Papieroberflächenleimungsmittel.**

 Es werden statistische Copolymerisate aus Maleinsäureanhydrid und Dicyclopentadien bzw. Umsetzungsprodukte dieser Copolymerisate als anionische Papieroberflächenleimungsmittel eingesetzt. Die Herstellung der Copolymerisate erfolgt in üblicher Weise in Suspensions- oder Lösungsmittelpolymerisation bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von radikalischen Initiatoren.

Um die Copolymerisate wasserlöslich zu machen, überführt man sie mit Basen in ihre Salze, wobei jedoch nicht alle Carboxylgruppen neutralisiert werden müssen.

Die Copolymerisate können auch in Form von Halbamiden eingesetzt werden.

EP 0 000 221 A1

Anionische Papieroberflächenleimungsmittel

1. Anionische Papieroberflächenleimungsmittel auf der Basis wässriger Lösungen von statistischen Maleinsäureanhydrid-Copolymerisaten, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß sie aus Maleinsäureanhydrid und Dicyclopentadien hergestellt sind.
2. Papieroberflächenleimungsmittel nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man die Copolymerisate mit Ammoniak oder primären oder sekundären aliphatischen Aminen zu Halbamiden umsetzt.
3. Papieroberflächenleimungsmittel nach den Ansprüchen 1 und 2 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß sie in Mengen von 0,01 bis 3 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.%, bezogen auf das Papiergewicht, zum Einsatz gelangen.

Gegenstand der Erfindung sind daher anionische Oberflächenleistungsmittel auf Basis wässriger Lösungen von statistischen Maleinsäureanhydrid-Copolymerisaten, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie aus Maleinsäureanhydrid und Dicycloper-tadien hergestellt sind.

Die erfindungsgemäßen statistischen Copolymerisate erhält man in an sich bekannter Weise, in dem man die Polymerisation als Suspensions- oder Lösungspolymerisation in aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Toluol oder Xylol, in Alkoholen, wie z.B. Äthylenglykol oder Äthylglykol, oder in Äthern, wie z.B. Äthylenglykoldimethyläther oder Dioxan bei Temperaturen zwischen 60 und 150 °C, vorzugsweise zwischen 70 und 90 °C, in Gegenwart von radikalischen Initiatoren vornimmt. Als Initiatoren können Azoverbindungen, Peroxide oder Hydroperoxide dienen, z.B. Azobisisobutyronitril, Di-Benzoylperoxid oder Di-tert.-Butylperoxid. Die Initiatoren verwendet man vorzugsweise in Mengen von 2 bis 6 Gewichtsprozent der Comonomeren.

Um die erfindungsgemäßen Copolymerisate, welche Anhydridgruppen enthalten, wasserlöslich zu machen, überführt man sie mit Basen in ihre Salze. Dabei brauchen jedoch erfahrungsgemäß nicht alle Carboxylgruppen neutralisiert zu werden, da im allgemeinen ein Neutralisationsgrad von 80 % - bezogen auf die Anzahl aller Carboxylgruppen - ausreicht. Als Kationen kommen vor allem Ammonium und/oder Mono-, Di- oder Trialkylammonium mit insgesamt bis zu 6 Kohlenstoffatomen sowie Alkaliionen in Betracht. Darüberhinaus kann man die erfindungsgemäßen Copolymerisate in Form ihrer Umsetzungsprodukte mit Ammoniak oder primären aliphatischen oder aromatischen Aminen, wie z.B. Äthylamin oder Anilin, oder sekundären Aminen, wie z.B. Diäthylamin, Morpholin oder Pyrrolidin und/oder aliphatischen Alkoholen, verwenden.

Diese Umsetzungsprodukte besitzen ebenfalls ausgezeichnete Papierleimungseigenschaften.

Die für die Papierleimung benötigte Menge der erfindungsgemäßen Copolymerisate liegt zwischen 0,01 und 3, vorzugsweise zwischen 0,1 und 1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Papiergewicht.

Die als Papierleimungsmittel im Sinne der Erfindung eingesetzten Copolymerisate können mit für die Papierleimung gebräuchlichen anionischen Stärken kombiniert werden. Die so erhaltenen Leimflotten können erforderlichenfalls mit den üblichen Zusätzen versetzt werden. Die Verarbeitung kann nach den in der Papierherstellung üblichen Technologien erfolgen.

Beispiel 1

Leimungsmittel_I

Maleinsäureanhydrid wird in Toluol als Lösungsmittel und in Gegenwart von Benzoylperoxid als Initiator mit Dicyclopentadien im molaren Verhältnis 1 : 1 polymerisiert. Nach Beendigung der Polymerisation wird abfiltriert und vom restlichen Toluol getrocknet. Das gewonnene weiße Pulver hat einen Erweichungspunkt über 270 °C.

Leimungsmittel_II

Maleinsäureanhydrid und Dicyclopentadien werden wie unter I polymerisiert. Zur Umsetzung zum Halbamid wird in die erhaltene Polymerisataufschlammung gasförmiges Ammoniak eingeleitet, bis der erforderliche Stickstoffwert erreicht ist. Nach Abtreiben der Lösungsmittelreste wird ein weißes Pulver mit einem Erweichungspunkt über 270 °C erhalten.

Leimungsmittel III (Vergleich)

Ein dem Stand der Technik entsprechendes, als Halbamid vorliegendes Copolymerisat aus Maleinsäureanhydrid und Styrol wird als Vergleichssubstanz eingesetzt.

Die Leimungsmittel I bis III werden mit einer anionischen Maisstärke, die im Handel unter der Bezeichnung "Amisol 5591" erhältlich ist, zu 10 %igen Leimflotten kombiniert. Das Festkörperverhältnis von Leimungsmittel zu Stärke beträgt 1,5 : 8,5. Diese Flotten werden auf einer Laborleimpresse auf ein ungeleimtes 80 g-Papier so appliziert, daß die aufgebrachte Menge an Leimungsmittel 0,6 % des Papiergewichtes beträgt. Die Trocknung des Papiers in der Leimpresse erfolgt bei 140 - 160 °C in ca. 5 sec. Die erzielten Leimungswerte enthält Tabelle 1.

Tabelle 1

Leimungsmittel	I	II	III	ohne
Wasseraufnahme (DIN 53 132 sec. g/m ²)	30 20	10 12	< 1 10	< 1 89
Leimungsgrad (DIN 53 145) sec.	>1800	1160	157	< 1
Saughöhe, 10 min (DIN 53 106)mm	3	< 1	8	44
Oberflächenfestigkeit (Dennison-Test)	18	16	14	11

Die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Leimungsmittel ist überzeugend ersichtlich.

Beispiel 2

Analog dem Beispiel 1 werden die Leimungsmittel I-III zu Leimflotten formuliert und auf einer Laborleimpresse appliziert, mit dem Unterschied, daß ein mit 0,8 % Harzleim in der Masse vorgeleimtes Papier verwendet wird. Die erzielten Leimungswerte enthält Tabelle 2. Es ist der Vorteil der erfindungsgemäßen Leimungsmittel I und II gegenüber dem Vergleichsleimungsmittel III deutlich erkennbar.

Tabelle 2

Leimungsmittel	I	II	III	ohne
Wasseraufnahme (DIN 53 152) sec	300	300	300	300
g/m ²	25	25	25	27
Leimungsgrad (DIN 53 145) sec	> 1800	924	461	418
Saughöhe, 10min (DIN 53 106) mm	< 1	< 1	< 1	< 1
Oberflächenfestigkeit (Dennison-Test)	18	16	13	13

0000221
Gelsenkirchen-Scholven, den 15.06.77

VEBA-CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT
Gelsenkirchen-Buer

Anionische Papieroberflächenleimungsmittel

Beschreibung und Beispiele

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenleimung von Papier unter Verwendung statistischer Copolymerisate aus Maleinsäureanhydrid und Dicyclopentadien bzw. von Umsetzungsprodukten dieser Copolymerisate.

Es ist allgemein bekannt, Papier in der Masse unter Verwendung von Kolophoniumharzseifen und Aluminium-Ionen zu leimen. Neben den bekannten Leimen auf Kolophoniumharzbasis haben sich auch Lösungen oder Dispersionen von polymeren Verbindungen zur Papierleimung bewährt. Der Vorteil solcher Kunststoffleime besteht u.a. darin, daß sie auch auf die bereits fertige Papieroberfläche aufgebracht werden können, während ein normaler Harzleim mit Aluminium-Ionen auf die Papierfaser ausgefällt wird.

Die Verwendung von synthetischen Polymerleimen ermöglicht eine Papierleimung ohne Zusatz von Metallsalzen. Als derartige Leimungsmittel sind Lösungen oder Dispersionen von statistischen Copolymerisaten aus ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Derivaten mit bestimmten äthylenisch ungesättigten Verbindungen geeignet. Der Leimungsgrad der mit diesen, dem Stand der Technik entsprechenden, Copolymerisaten geleimten Papiere entspricht nicht in allen Fällen, z.B. bei der Leimung von in der Masse vorgeleimten Papier, den technischen Erfordernissen.

Aus der DT-OS 16 21 693 ist bekannt, daß für die Papieroberflächenleimung bernsteinsäureimidgruppenhaltige Copolymere verwendet werden können, bei deren Herstellung als Comonomere vinyloge Verbindungen eingesetzt werden. Als mögliches Vinyloges wird u.a. Dicyclopentadien genannt. Um die beschriebenen Copolymerisate für die Papierleimung löslich zu machen, müssen diese mit Ammoniak, Alkalilaugen oder Aminen umgesetzt werden. Wegen der enthaltenen Imidgruppen entsteht hierbei eine Vielzahl von Abkömmlingen.

Bei dem vorgenannten Verfahren ist es zur Herstellung der Imidgruppen notwendig, entweder Maleinsäureanhydrid in Maleinsäureimid zu überführen oder bei einem aus Maleinsäureanhydrid und Vinylogen hergestellten Copolymerisat nachträglich die Imidgruppierungen auszubilden. Aus wirtschaftlichem Interesse ist es jedoch wünschenswert, die Herstellung der zur Papierleimung verwendeten Copolymerisate nach Möglichkeit zu vereinfachen und aus Gründen besserer Reproduzierbarkeit die Zahl der Abkömmlinge beim Löslichmachen in Grenzen zu halten.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß Copolymerisate aus Maleinsäureanhydrid und Dicyclopentadien, die keine Imidstruktur enthalten - und mithin bei der Herstellung einen aufwendigen Arbeitsgang einsparen - hochwirksame Papierleimungsmittel darstellen, die in der Wirksamkeit den vorstehend beschriebenen gleichwertig oder überlegen sind und sowohl auf ungeleimtem wie auch in der Masse vorgeleimtem Papier ausgezeichnete Leimungswirkung besitzen. Die Verwendung derartiger Copolymerisate ist für die Papierleimung bisher nicht bekannt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT
0000221

Nummer der Anmeldung

EP 78 20 0042

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
P	<u>FR - A - 2 335 535</u> (BORG-WARNER) * Patentansprüche 1,6; Seite 9, Zeilen 31-34; Seite 10, Zeilen 6-16 *	1,2	D 21 H 3/40 C 08 F 222/06 C 08 F 8/32 // (C 08 F 222/06 C 08 F 232/06
			RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			D 21 H 3/40 C 08 F 222/04 C 08 F 8/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument
			famile. überinstimmendes

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

Recherchenort

Den Haag

Abschlußdatum der Recherche

07-09-1978

Prüfer

NEC

BAD ORIGINAL