



**Europäisches Patentamt**  
**European Patent Office**  
**Office européen des brevets**

⑪ Veröffentlichungsnummer : **0 039 794**  
**B1**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :  
**24.08.83**

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup> : **D 21 H 3/38**, C 08 F257/02,  
C 08 F265/00

②① Anmeldenummer : **81102874.5**

②② Anmeldetag : **15.04.81**

⑤④ **Anionische Dispersionen, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Oberflächenleimungsmittel für Papier.**

③⑩ Priorität : **12.05.80 DE 3018081**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
**18.11.81 Patentblatt 81/46**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **24.08.83 Patentblatt 83/34**

⑥④ Benannte Vertragsstaaten :  
**AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE**

⑤⑥ Entgegenhaltungen :  
**DE A 2 248 752**  
**DE A 2 548 393**  
**DE B 1 213 613**  
**US A 4 065 523**

⑦③ Patentinhaber : **BASF Aktiengesellschaft**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**D-6700 Ludwigshafen (DE)**

⑦② Erfinder : **Richter, Konrad, Dr.**  
**Amsterdamer Strasse 14**  
**D-6700 Ludwigshafen (DE)**  
Erfinder : **Hoehr, Lothar, Dr.**  
**Giselherstrasse 14**  
**D-6520 Worms (DE)**  
Erfinder : **Reichel, Fritz, Dr.**  
**Holunderweg 3**  
**D-6945 Hirschberg (DE)**

**EP 0 039 794 B1**

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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).

Anionische Dispersionen, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Oberflächenleimungsmittel für Papier

Aus der DE-A-2 548 393 sind Leimungsmittel für die Masse- und Oberflächenleimung von Papier auf der Basis anionischer Polymerisate in Dispersionsform bekannt, die dadurch erhalten werden, daß man auf 10 bis 60 Gewichtsteile eines Lösungscopolymerisates aus 30 bis 90 Gewichtsprozent eines nichtionischen ethylenisch ungesättigten Monomeren und 70 bis 10 Gewichtsprozent einer ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäure und/oder Maleinsäureanhydrid und in untergeordnetem Maße auch Sulfonsäuregruppen enthaltende Monomere, 90 bis 40 Gewichtsteile eines Gemisches von ethylenisch ungesättigten miteinander copolymerisierbaren Monomeren, die für sich alleine polymerisiert hydrophobe Copolymerisate mit einer Glastemperatur zwischen + 60 und - 40 °C bilden, aufpufft.

Man erhält auf diese Weise zwar Dispersionen mit hohen Feststoffgehalten, die eine relativ geringe Viskosität und alkalistabile Leimungen ergeben, jedoch nur im alkalischen Medium genügend scherstabil für die Anwendung in der Leimpresse sind.

Aus der DE-A-2 163 850 ist ein Verfahren zur Oberflächenleimung von Papier und Karton bekannt, bei dem man als Leimungsmittel wäßrige Dispersionen von Copolymerisaten aus 15 bis 60 Gewichtsprozent eines Nitrils einer  $\alpha,\beta$ -olefinisch ungesättigten Carbonsäure und anderen olefinisch ungesättigten Monomeren verwendet. Diese Copolymerisatdispersionen besitzen jedoch ebenfalls nur im alkalischen Medium eine ausreichende Scherstabilität, um die mechanische Beanspruchung im Leimpressenspalt ohne Koagulation überstehen zu können. Dadurch ist aber die Anwendbarkeit dieser Dispersionen stark eingeschränkt, weil es beispielsweise nicht möglich ist, sie zusammen mit sauer reagierenden Stoffen, wie etwa flüssigen sauren Farbstoffen, zu kombinieren.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine anionische Dispersion zur Verfügung zu stellen, die z. B. als Oberflächenleimungsmittel für Papier verwendet werden kann und dessen Leimungswirkung und Verarbeitbarkeit vom pH-Wert der Präparationslösung weitgehend unabhängig ist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit anionischen Dispersionen, die durch eine zweistufige Polymerisation hergestellt sind, wobei in der ersten Polymerisationsstufe eine Monomerenmischung aus nichtionischen ethylenisch ungesättigten Monomeren und ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuregruppen enthaltenden Monomeren in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel nach Art einer Lösungscopolymerisation in Gegenwart eines in dem Monomerengemisch löslichen Polymerisationsinitiators zu einer homogenen Lösung copolymerisiert und wobei nach dem Verdünnen mit Wasser in einer zweiten Polymerisationsstufe nach Art einer Emulsionspolymerisation in Gegenwart von üblichen Mengen wasserlöslicher Polymerisationsinitiatoren polymerisiert wird, wenn man in der ersten Polymerisationsstufe eine Monomerenmischung aus

a) 85 bis 55 Gewichtsprozent nichtionischen ethylenisch ungesättigten Monomeren und

b) 15 bis 45 Gewichtsprozent ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuregruppen enthaltenden Monomeren in Gegenwart von 0,015 bis 0,15 Mol pro Mol der Monomerenmischung eines in dem Monomerengemisch löslichen Polymerisationsinitiators copolymerisiert, die homogene Polymerlösung mit Wasser im Gewichtsverhältnis 1: 3 bis 1: 50 verdünnt und in dieser Polymerlösung, bezogen auf 1 Gewichtsteil des Lösungspolymerisats, 1 bis 4 Gewichtsteile mindestens eines nichtionischen ethylenisch ungesättigten Monomeren in der zweiten Polymerisationsstufe polymerisiert.

Die erfindungsgemäßen anionischen Dispersionen sind schaumarm, als Oberflächenleimungsmittel für Papier geeignet, wobei sie ihre Leimungswirkung und Stabilität unabhängig vom pH-Wert der Präparationslösung behalten. Sie können außerdem mit formaldehydhaltigen Produkten, z. B. Harnstoff-Formaldehyd- oder Melamin-Formaldehyd-Harzen kombiniert werden. Die mit den erfindungsgemäßen anionischen Dispersionen hergestellten Leimungen sind gegen Alkalien beständig. Es ist außerdem möglich, Papier mit unterschiedlichster Faserstoff- und Füllstoffzusammensetzung und mit verschiedenem Alaungehalt bzw. Säuregehalt zu leimen. Insbesondere ist auch die Neutralleimung alaunfreier, z. B. kalziumcarbonathaltiger Papiere möglich. Diese Ergebnisse waren nicht zu erwarten weil man aufgrund der hohen Hydrophile der freien Sulfonsäuregruppen im Copolymerisat annehmen mußte, daß keine ausreichende Hydrophobierung und damit Leimung des Papiers erhalten wird.

Die erfindungsgemäßen anionischen Dispersionen für die Oberflächenleimung von Papier werden mit Hilfe von zwei unterschiedlichen Polymerisationsverfahren hergestellt. Zunächst wird in einer ersten Polymerisationsstufe eine Monomerenmischung aus

a) 85 bis 55 Gewichtsprozent nichtionischen ethylenisch ungesättigten Monomeren und

b) 15 bis 45 Gewichtsprozent ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuregruppen enthaltenden Monomeren in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel zu einer homogenen Lösung eines Copolymerisates copolymerisiert. Dafür verwendet man Polymerisationsinitiatoren, die in dem Monomerengemisch löslich sind. Im Gegensatz zur üblichen Lösungspolymerisation werden die Initiatoren in einer beträchtlich höheren Menge eingesetzt. Man verwendet 0,015 bis 0,15 Mol Initiator bzw. eines Initiatorgemisches pro Mol der Monomerenmischung. Die Zerfallskonstante der Polymerisationsinitiatoren liegt in dem Bereich von  $10^{-4}$  bis  $10^{-2} \times \text{sec}^{-1}$ . Als Polymerisationsinitiatoren verwendet man beispielsweise Azobisisobuttersäurenitril, Lauroylperoxid, Benzoylperoxid und/oder tert.-Butylperbenzoat.

Die Polymerisation erfolgt in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel. Solche Lösungsmittel sind beispielsweise einwertige Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol,

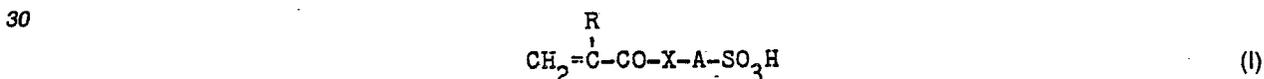
Ethylenglykolmonomethylether oder auch Dimethylformamid.

Vorzugsweise verwendet man als Lösungsmittel n-Propanol und iso-Propanol. Die Lösungsmittel können bis zu 30 Gewichtsprozent Wasser enthalten.

Als nichtionische ethylenisch ungesättigte Monomere der Gruppe a) kommen beispielsweise Alkene mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise solche mit endständiger Doppelbindung, wie Äthylen oder Diolefine, insbesondere Butadien und Isopren sowie vinylaromatische Monomere, z. B. Styrol und substituierte Styrole, z. B.  $\alpha$ -Methylstyrol und Äthylstyrol in Betracht. Geeignete Monomere dieser Gruppe sind außerdem Carbonsäureester aus ethylenisch ungesättigten  $C_3$ - bis  $C_6$ -Mono- und Dicarbonsäuren und einwertigen Alkoholen mit 1 bis 18, vorzugsweise 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, die Nitrile der genannten Carbonsäuren, sowie Vinylester von 1 bis 12 Kohlenstoffatome enthaltenden aliphatischen Carbonsäuren. Vorzugsweise verwendet man aus dieser Monomerengruppe Styrol, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, Ethylhexylacrylat, Laurylacrylat, Acrylnitril, Methylacrylnitril, Vinylacetat und Vinylpropionat.

Es ist selbstverständlich möglich, auch Mischungen der genannten Monomeren zu verwenden, z. B. Mischungen aus Styrol und Ethylhexylacrylat, Styrol und Butylacrylat, Styrol, Isobutylacrylat und Acrylnitril oder Vinylisobutylether. Diese Gruppe von Monomeren bildet, wenn sie für allein polymerisiert wird, hydrophobe Polymerisate, d. h. Polymerisate, die in Wasser nicht löslich sind. In untergeordnetem Maße, d. h. bis zu 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Mischung der Monomeren a) und b), können die Lösungspolymerisate wasserlösliche nichtionische Monomere enthalten, z. B. Amide oder substituierte Amide von  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, z. B. Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, Diethylaminomethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminomethylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat und Diethylaminoethylmethacrylat.

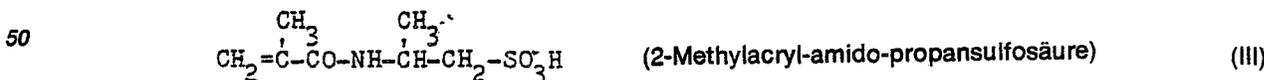
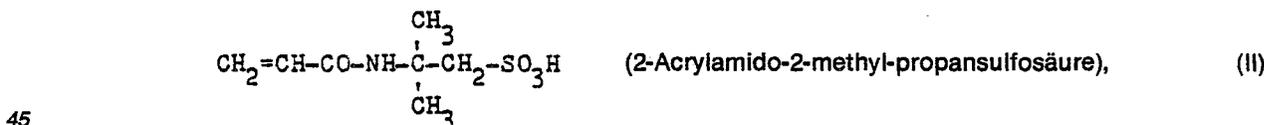
Die Monomeren der Gruppe b) sind ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuregruppen enthaltende Verbindungen. Es handelt sich hierbei in erster Linie um Sulfonsäuregruppen enthaltende Derivate von Acrylamiden, Methacrylamiden, Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern. Diese Verbindungen können z. B. mit Hilfe der allgemeinen Formel I charakterisiert werden :



in der

35 R = H,  $CH_3$   
 X =  $-NH-$ ,  $-O-$  und  
 A =  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkylen  
 bedeuten.

40 Vorzugsweise verwendet man als Monomere der Gruppe b) die Verbindung der Formel II



55 oder



65 Ein Teil der Sulfonsäuregruppen enthaltenden Monomeren kann durch ethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäuren bzw. Halbestern von Dicarbonsäuren ersetzt werden. Falls Carbonsäuren

bei der Polymerisation mitverwendet werden, sind sie nur in untergeordneter Menge anwesend, die Monomerenmischung aus den Komponenten a) und b) enthält in diesem Fall bis zu 4 Gewichtsprozent an copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren.

Die Lösungspolymerisation der Monomeren a) und b) erfolgt bei Temperaturen von 20 bis 160, vorzugsweise 60 bis 140 °C. Das bei der Lösungspolymerisation eingesetzte mit Wasser mischbare Lösungsmittel kann bis zu 30 Gewichtsprozent Wasser enthalten. Im allgemeinen liegt der Gehalt von Wasser in Lösungsmittel zwischen 6 und 15 Gewichtsprozent. Eine Begrenzung für den Wassergehalt des mit Wasser mischbaren Lösungsmittels ergibt sich aufgrund der Monomerenzusammensetzung und daraus, daß in der ersten Polymerisationsstufe eine homogene Lösung eines Copolymerisates hergestellt wird. Die Konzentration des Polymerisates in dieser homogenen Lösung kann in einem weiten Bereich schwanken, z. B. zwischen 70 und 20 Gewichtsprozent.

Die homogene Polymerlösung wird im Anschluß an die Polymerisation im Gewichtsverhältnis 1 : 3 bis 1 : 50 mit Wasser verdünnt. Aufgrund des Gehaltes an Sulfonsäuregruppen im Polymerisat ist es in der Mischung aus dem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel, in dem die Polymerisation erfolgte, und dem zugesetzten Wasser klar löslich. Die Konzentration des Lösungspolymerisates in der mit Wasser verdünnten Lösung liegt in dem Bereich von 2 bis 25 Gewichtsprozent. Die wäßrige Polymerlösung, aus der das mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel gegebenenfalls abdestilliert werden kann, dient als Vorlage für die zweite Polymerisationsstufe, in der nichtionische ethylenisch ungesättigte Monomere nach Art einer Emulsionspolymerisation polymerisiert werden. Bezogen auf 1 Gewichtsteil des Lösungspolymerisats verwendet man 1 bis 4 Gewichtsteile eines nichtionischen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches der Monomeren.

Geeignete nichtionische ethylenisch ungesättigte Monomere sind alle diejenigen Monomeren, die als Monomere der Gruppe a) für die Herstellung des Lösungscopolymerisates verwendet werden. Vorzugsweise verwendet man Styrol, C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylacrylate und -methacrylate, wie Butylester der Acrylsäure und Methacrylsäure, Hexylacrylat und 2-Ethyl-hexylacrylat, Acrylnitril oder Vinylacetat.

Die Emulsionspolymerisation erfolgt in dem Temperaturbereich von 40 bis 150 °C, vorzugsweise 60 bis 100 °C unter Verwendung üblicher Mengen an wasserlöslichen Polymerisationsinitiatoren. Die obere Grenze für die Polymerisationsinitiatoren beträgt 4 Gewichtsprozent, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren. Geeignete Polymerisationsinitiatoren für die Emulsionspolymerisation sind beispielsweise Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid und anorganische Peroxide, z. B. Wasserstoffperoxid, Kaliumperoxodisulfat aber auch Redoxsysteme, wie z. B. Kaliumperoxodisulfat/Additionsprodukte von Bisulfiten an Aldehyde sowie tert.-Butylhydroperoxid/Ascorbinsäure.

Die Emulsionspolymerisation wird vorzugsweise in Abwesenheit von Emulgatoren durchgeführt, jedoch können zusätzlich Emulgatoren in einer Menge bis zu 3 Gewichtsprozent, bezogen auf das Polymerisat, mitverwendet werden. Geeignete Emulgatoren sind beispielsweise nichtionische Emulgatoren, die durch Ethoxylierung von Phenol oder Phenolderivaten, z. B. Octylphenol oder Nonylphenol erhalten werden. Solche Emulgatoren enthalten 4 bis 30 Mol Ethylenoxid pro Mol Phenol. Außerdem eignen sich anionische Emulgatoren beispielsweise Alkylsulfonate, wie Natriumdodecylsulfonat, Natriumlaurylsulfonat, Alkylsulfate, Alkylbenzolsulfonsäuren oder ihre Salze oder Alkylarylsulfonate.

Es ist selbstverständlich auch möglich, die Mischungen aus nichtionischen und anionischen Emulgatoren bei der Emulsionspolymerisation zu verwenden. Die Emulgatoren können jedoch auch nach der Herstellung des Emulsionspolymerisates zur Dispersion zugegeben werden. Bezogen auf das dispergierte Polymere verwendet man 0,05 bis 3 Gewichtsprozent eines Emulgators oder Emulgatormisches. Man erhält stabile anionische Dispersionen, die für die Oberflächenleimung von Papier eingesetzt werden.

Bei der Oberflächenleimung wird das erfindungsgemäße Leimungsmittel mit Wasser auf die Konzentration eingestellt, die für die Papierleimung gerade erforderlich ist, beispielsweise auf einen Polymerisatgehalt von 0,05 bis 1,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die Präparationslösung. Die Menge an Copolymerisat, die auf das Papier zur Leimung aufgetragen wird, liegt in der Regel zwischen 0,02 und 3, vorzugsweise zwischen 0,3 und 0,8 Gewichtsprozent, bezogen auf trockenen Papierstoff. Zur Herstellung der Präparationslösungen werden die anionischen Dispersionen, deren Feststoffgehalt bis zu 50 Gewichtsprozent betragen kann, mit Wasser verdünnt. Die Präparationslösungen können außerdem weitere Hilfsstoffe enthalten. z. B. Stärke, Farbstoffe, Wachsemulsionen und Harzleim. Die erfindungsgemäßen anionischen Dispersionen sind im gesamten pH-Bereich als Leimungsmittel wirksam und brauchen nicht auf einen bestimmten pH-Wert eingestellt zu werden. Es ist jedoch möglich, die Dispersionen mit Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak bzw. Aminen teilweise oder vollständig zu neutralisieren und in dieser Form als Leimungsmittel einzusetzen. Die Anwendung der erfindungsgemäßen Dispersionen als Oberflächenleimungsmittel erfolgt in der üblichen Weise, d. h. meist in Kombination mit Stärke oder synthetischen Trockenverfestigungsmitteln, wobei die Präparationslösung in der Regel mit Hilfe einer Leimpresse auf das Papier aufgebracht wird. Es ist selbstverständlich auch möglich, die Präparationslösung durch Sprühen oder Tauchen oder z. B. mit Hilfe des Wasserschabers auf die Papierbahnen aufzubringen. Das mit der Präparationslösung behandelte Papier wird anschließend getrocknet. Die Leimung ist nach dem trocknen bereits voll ausgebildet.

Die Erfindung wird mit Hilfe der folgenden Beispiele näher erläutert. Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile. Der Leimungsgrad der Papiere mit Hilfe des Cobb-Wertes nach

DIN 53 132 und der Tintenschwimmzeit bis zum 50 %igen Durchschlag mit einer Normtinte nach DIN 53 126 charakterisiert.

## Beispiele 1 bis 7

5

## Herstellung der Dispersion 1

In einem Polymerisationskessel, der mit Rührer, Rückflußkühler und Destillationseinrichtung ausgestattet ist, werden 60 Teile Styrol, 30 Teile 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfosäure, 75 Teile Isopropanol, 17 Teile Wasser und 7,5 Teile Azobisisobuttersäurenitril bei einer Temperatur von 80 °C vermischt und unter Rühren und Rückflußsieden 2 Stunden bei dieser Temperatur polymerisiert. Danach fügt man 508 Teile Wasser zu. Man hält die Temperatur in dem Bereich von 80 bis etwa 85 °C und wartet so lange, bis sich das in der ersten Polymerisationsstufe hergestellte Lösungspolymerisat aufgelöst hat.

In der zweiten Polymerisationsstufe fügt man zu der wäßrigen Lösung des Lösungspolymerisates zunächst 20 % einer Lösung von 2,9 Teilen Kaliumperoxodisulfat in 100 Teilen Wasser zu und gibt innerhalb von 2 Stunden eine Monomerenmischung aus 125 Teilen Styrol und 75 Teilen Ethylhexylacrylat zu. Nach Zugabe der Monomerenmischung wird die restliche Initiatorlösung innerhalb eines Zeitraumes von 2 1/4 Stunden zum Reaktionsgemisch zugefügt. Man erhält auf diese Weise eine dünnflüssige anionische Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 30 % und einem LD-Wert von 97 (Dispersion 1).

Zur Bestimmung des LD-Wertes (Lichtdurchlässigkeit) wird die Dispersion in 0,01 %iger, wäßriger Lösung in einer Küvette mit 2,5 cm Kantenlänge mit Licht der Wellenlänge 546 nm vermessen. Mit Hilfe der « Mie-Theorie » läßt sich daraus der Teilchendurchmesser berechnen (vgl. B. Verner, M. Bárta, B. Sedláček, Tables of Scattering Functions for Spherical Particles, Prag 1976, Edice Marco, Rada D-DATA, SVAZEK D-1).

25

## Herstellung der Dispersion 2

Man verfährt wie im Beispiel 1 beschrieben und stellt zunächst ein Lösungscopolymerisat aus 60 Teilen Styrol und 25 Teilen 2-Acrylamino-2-methylpropan-sulfosäure her und erhält durch anschließende Emulsionspolymerisation von 25 Teilen Styrol und 110 Teilen Ethylhexylacrylat die anionische Dispersion 2 (LD-Wert 98, Feststoffgehalt 30 %).

## Herstellung der Dispersion 3

In einem Rührkessel mit Rückflußkühler wurden 47 Teile 97 %iger Ethanol mit 4 Teilen Wasser, 32 Teilen Styrol und 16 Teilen 2-Acrylamido-propansulfonsäure gemischt und 2,3 Teile Azobisisobuttersäurenitril zugesetzt. Die Mischung wurde auf 80 °C erhitzt und nach 30 Minuten weitere 0,8 Teile des Initiators zugefügt. Nach weiteren 90 Minuten löste man in 183 Teilen Wasser und fügte 20 % einer Lösung von 1,8 Teilen Kaliumpersulfat in 100 Teilen Wasser zu. Der Rest wurde gleichzeitig mit einer Mischung von 99 Teilen Styrol und 55 Teilen Ethylhexyl-acrylat innerhalb von 2 Stunden zugegeben. Es resultierte eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 34 % und einem LD-Wert von 91.

## Herstellung der Dispersion 4

In einem Rührbehälter mit Rückflußkühler wurden 50 Teile Methylglykol, 6,5 Teile Wasser, 32 Teile Styrol und 16 Teile 2-Acrylamino-2-methyl-propansulfosäure mit 3,2 Teilen Azobisisobuttersäurenitril auf 85 °C erhitzt. Nach 30 Minuten setzte man weitere 0,8 Teile des Initiators zu, rührte weitere 90 Minuten bei 95 °C, fügte erst 231 Teile Wasser und dann 20 Teile einer 1,3 %igen Kaliumsulfatlösung in Wasser zu. Danach wurden innerhalb von zwei Stunden gleichzeitig 80 Teile der 1,3 %igen Kaliumpersulfatlösung und eine Mischung aus 72 Teilen Styrol und 40 Teilen Ethylhexylacrylat zugegeben. Die resultierende anionische Dispersion hatte einen Feststoffgehalt von 32 % und einen LD-Wert von 99.

## Herstellung der Dispersion 5

Die Herstellung erfolgte wie bei der Dispersion 4, nur werden für das Vorpolymerisat 23 Teile Styrol, 8,9 Teile Methacrylamido-propansulfosäure und 2,35 Teile Azoisobuttersäurenitril, gelöst in 33 Teilen Dimethylformamid, auf 85 °C erhitzt. Nach 30 Minuten setzte man weitere 0,6 Teile des Initiators hinzu. Nach weiteren 90 Minuten wurde das Vorpolymerisat in 205 Teilen Wasser gelöst und wie im Beispiel 4 die folgende Emulsionspolymerisation ausgeführt. Die anionische Dispersion 5 hatte bei einem Feststoffgehalt von 33,1 % einen LD-Wert von 96.

60

## Herstellung der Dispersion 6

Das Vorpolymerisat wurde unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen aus 40 Teilen Laurylacrylat, 16 Teilen 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfosäure, 40 Teilen Isopropanol, 4,8 Teilen

65

Wasser und 4,0 Teilen Azoisobuttersäurenitril hergestellt. Zur nachfolgenden Emulsionspolymerisation wurden — analog Beispiel 1 — 67 Teile Styrol und 37 Teile Ethylhexylacrylat, sowie 1,3 Teile Kaliumpersulfat verwendet.

Die anionische Dispersion hatte bei einem Feststoffgehalt von 28,7 % einen LD-Wert von 94.

5

#### Herstellung der Dispersion 7

Analog zu Beispiel 1 wurde aus 13 Teilen 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfosäure, 25,8 Teilen Styrol, 32,4 Teilen Isopropanol, 3,9 Teilen Wasser und 3,3 Teilen Azoisobuttersäurenitril das Vorpolymerisat hergestellt. Bei der anschließenden Emulsionspolymerisation (Bedingungen wie in Beispiel 1 angegeben) wurden 72 Teile Styrol und 40 Teile iso-Butylacrylat hinzugefügt. Es resultierte eine anionische Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 29 % und einem LD-Wert von 98.

10

#### Vergleichsdispersion 1

15

Gemäß der Lehre der DE-A-21 63 850 wurde die Vergleichsdispersion 1 hergestellt, indem man 67 Teile Butylacrylat, 30 Teile Acrylnitril, 3 Teile Methacrylsäure und 3 Teile Natriumdodecylsulfonat als Emulgator in Wasser zu einer anionischen Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 30 Gewichtsprozent polymerisierte. Der LD-Wert betrug 99.

20

#### Vergleichsdispersion 2

Gemäß der Lehre der DE-A-21 63 850 wurde eine Dispersion hergestellt, indem man eine Monomerenmischung aus 67 Teilen Butylacrylat, 30 Teilen Acrylnitril, 4,5 Teilen Vinylsulfonsäure und 3 Teilen Natriumdodecylsulfonat als Emulgator polymerisierte. Man erhielt eine anionische Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von 40 Gewichtsprozent. Der LD-Wert betrug 92.

25

#### Vergleichsdispersion 3

Gemäß der Lehre der DE-A-25 48 393 wurde eine Dispersion hergestellt, indem man ein Lösungspolymerisat aus 130 Teilen Styrol, 50 Teilen Acrylsäure und 20 Teilen Maleinsäureanhydrid bei 85 °C herstellte, ammoniakalisch einstellte und dazu ein Gemisch aus 300 Teilen Isobutylacrylat und 300 Teilen Acrylnitril bei 85 °C polymerisierte.

30

Man erhielt eine anionische Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 42 % und einem LD-Wert von 95.

35

#### Vergleichsdispersion 4

Hier wird gezeigt, daß die Anwendung niederer Initiator Mengen entgegen der erfindungsgemäßen Arbeitsweise bei der Darstellung des Vorpolymerisates der erfindungsgemäßen Dispersionen die Leimungswirkung der resultierenden Dispersion ungünstig beeinflusst.

40

5,95 Teile Styrol in 7,5 Teilen Isopropanol und 0,9 Teilen Wasser wurden analog zu den vorgehenden Beispielen mit 3 Teilen 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfosäure vermischt und die Mischung mit 0,27 Teilen Azoisobuttersäurenitril als Initiator 2 Stunden lang bei 75 bis 80 °C polymerisiert. Die Emulsionspolymerisation erfolgt in üblicher Weise mit 13,2 Teilen Styrol und 7,4 Teilen Ethylhexylacrylat bei 85 °C. Bei einem Feststoffgehalt von 29,5 % hatte die resultierende anionische Dispersion einen LD-Wert von 37.

45

Die oben beschriebenen Dispersionen wurden auf ihre Leimungswirkung überprüft. Als Prüfpapier diente ein in der Masse ungeleimtes, holzfreies Offsetpapier, das 14 % Asche und 1 % Alaun enthielt. Das Flächengewicht betrug 70 g/m<sup>2</sup>, der Mahlgrad 25 °SR (Mahlgrad gemessen nach Schopper-Riegler, vgl. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, Urban & Schwarzenberg, München-Berlin 1962, Band 13, Seiten 123 und 124). Die Präparationslösungen enthielten jeweils 6 g/l Polymerisat, bezogen auf den Feststoffgehalt der Dispersionen und 60 g/l einer oxidativ abgebauten Kartoffelstärke. Die Flottenaufnahme betrug in allen Fällen 90 %, bezogen auf trockenes Papier.

50

Die erfindungsgemäßen Dispersionen 1 bis 7 sind in der nachfolgenden Tabelle den Vergleichsdispersionen 1 bis 4 gegenübergestellt. (Die Dispersion 1 wurde im Beispiel 1, die Dispersion 2 im Beispiel 2 usw. verwendet).

55

(Siehe Tabelle Seite 7 f.)

60

65

	Leimungsmittel nach	Cobb-Wert (1 min)	50 % Tintendurchschlag (min)
5	Beispiel 1	17	60
	Beispiel 2	18	42
	Beispiel 3	30	8
	Beispiel 4	18	50
	Beispiel 5	20	35
10	Beispiel 6	21	18
	Beispiel 7	17	60
	Vergleichsbeispiel 1	20	5
	Vergleichsbeispiel 2	69	1,5
	Vergleichsbeispiel 3	18	26
15	Vergleichsbeispiel 4	65	0,5

Die oben beschriebenen Leimungsmittelpräparationen wurden außerdem auf einer Versuchspapiermaschine bezüglich der Stabilität getestet. Im Fall der anionischen Dispersion 1 wurde die Präparationslösung auf eine Temperatur von 60 °C erwärmt und zum Leimen von Papier verwendet. Nach einer Laufzeit von 40 Minuten konnte auf den Auftragswalzen der Leimpresse keinerlei Belagbildung festgestellt werden. Im Fall der Vergleichsdispersion 1 wurde die Präparationslösung auf eine Temperatur von 30 °C erwärmt und als Leimungsmittel verwendet. Bereits nach 15 Minuten traten Ablagerungen an der Leimpresenwalze auf. Der Versuch wurde wiederholt, jedoch die Präparationslösung auf einen pH-Wert von 9 eingestellt. Bei einer Temperatur von 30 °C konnte diese Präparationslösung ohne Ablagerung an den Walzen auf das Papier aufgetragen werden, jedoch belegten sich bei einer Temperatur von 60 °C die Walzen der Leimpresse bereits nach 10 Minuten.

Auch die Präparationslösung, die die Vergleichsdispersion 2 als Leimungsmittel enthielt, ergab Ablagerungen auf den Walzen der Leimpresse, sobald die Präparationslösung auf eine Temperatur von 60 °C erwärmt wurde. Die Präparationslösung, die die Vergleichsdispersion 3 als Leimungsmittel enthielt, erwies sich bei dem Stabilitätstest auch bei 60° bei schwach sauren Papieren als stabil. Wurden jedoch stark saure Papiere imprägniert, bildete sich nach 30 Minuten allmählich ein Leimpresenbelag, da der pH-Wert der Präparationslösung abfiel.

Die Vergleichsdispersionen 1-2 gemäß DE-A-21 63 850 sowie die Vergleichsdispersion 3 gemäß DE-A-25 48 393 sind demnach der erfindungsgemäßen anionischen Dispersion in Leimungswirkung und/oder Stabilität deutlich unterlegen.

#### 40 Beispiel 8

Ein in der Masse ungeleimtes, holzfreies Offsetpapier, das 14 % Asche und 1 % Alaun enthielt und ein Flächengewicht von 70 g/m<sup>2</sup> hatte (Mahlgrad 25° SR), wurde mit einer Präparationslösung geleimt, die 4,5 g/l Polymerisat, bezogen auf den Feststoffgehalt der anionischen Dispersion 1 und 60 g/l einer oxidativ abgebauten Kartoffelstärke enthielt. Zur Prüfung der Alkalifestigkeit der Leimung wurden die Cobb-Werte mit Wasser und mit Natronlauge verschiedener Konzentrationen geprüft. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

50	Cobb (1 min)	Cobb (1 min) unter Verwendung von	Cobb (1 min)
	a) Wasser	b) n/100 NaOH	a) n/10 NaOH
	18	18	21

55 Die Leimung der erfindungsgemäßen Dispersion ist demnach beständig gegen Alkalien.

#### 60 Beispiel 9

In diesem Beispiel wird demonstriert, daß das anionische Leimungsmittel 1 mit einem Melamin-Formaldehyd-Harz in der Weise kombiniert werden kann, ohne daß weder die Leimung noch die Naßverfestigungswirkung des Melamin-Formaldehyd-Harzes beeinträchtigt werden. Es wurden Proben des im Beispiel 8 angegebenen Papiers mit den Präparationslösungen a) und b) in der Oberfläche geleimt. Die dabei gefundenen Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt.

		Präparationslösung	
		(a)	(b)
5	Anionische Dispersion 1 (g/l)	15	15
	Melamin-Formaldehyd-Harz nach DE-A-2 301 035, Beispiel 1 (g/l)	—	200
	Oxidativ abgeb. Kartoffelstärke (g/l)	60	—
10	Cobb-Test (1 min)	18	13
	50 % Tintendurchschlag (min)	45	60
	Rel. Naßfestigkeit (%)	4	35

## 15 Ansprüche

1. Anionische Dispersionen, die durch eine zweistufige Polymerisation hergestellt sind, wobei in der ersten Polymerisationsstufe eine Monomerenmischung aus nichtionischen ethylenisch ungesättigten Monomeren und ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuregruppen enthaltenden Monomeren in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel nach Art einer Lösungscopolymerisation in Gegenwart eines in dem Monomeregemisch löslichen Polymerisationsinitiators zu einer homogenen Lösung copolymerisiert und wobei nach dem Verdünnen mit Wasser in einer zweiten Polymerisationsstufe nach Art einer Emulsionspolymerisation in Gegenwart von üblichen Mengen wasserlöslicher Polymerisationsinitiatoren polymerisiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß man in der ersten Polymerisationsstufe eine Monomerenmischung aus

a) 85 bis 55 Gewichtsprozent nichtionischen ethylenisch ungesättigten Monomeren und

b) 15 bis 45 Gewichtsprozent ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuregruppen enthaltenden Monomeren

in Gegenwart von 0,015 bis 0,15 Mol pro Mol der Monomerenmischung eines in dem Monomeregemisch löslichen Polymerisationsinitiators copolymerisiert, die homogene Polymerisationsinitiators copolymerisiert, die homogene Polymerlösung mit Wasser im Gewichtsverhältnis 1 : 3 bis 1 : 50 verdünnt und in dieser Polymerlösung, bezogen auf 1 Gewichtsteil des Lösungspolymerisats, 1 bis 4 Gewichtsteile mindestens eines nichtionischen ethylenisch ungesättigten Monomeren in der zweiten Polymerisationsstufe polymerisiert.

2. Anionische Dispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in der ersten Polymerisationsstufe eine Monomerenmischung aus

a) Styrol, Methymethacrylat, Ethylhexylacrylat und/oder Laurylacrylat und

b) 2-Acrylamino-2-methylpropansulfonsäure polymerisiert.

3. Verfahren zur Herstellung der anionischen Dispersionen gemäß den Ansprüchen 1 und 2, durch Polymerisation in zwei Stufen, wobei in der ersten Polymerisationsstufe eine Monomerenmischung aus nichtionischen ethylenisch ungesättigten Monomeren und ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuregruppen enthaltenden Monomeren in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel nach Art einer Lösungscopolymerisation in Gegenwart eines in dem Monomeregemisch löslichen Polymerisationsinitiators zu einer homogenen Lösung copolymerisiert und wobei nach dem Verdünnen mit Wasser in einer zweiten Polymerisationsstufe nach Art einer Emulsionspolymerisation in Gegenwart von üblichen Mengen wasserlöslicher Polymerisationsinitiatoren polymerisiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß man in der ersten Polymerisationsstufe eine Monomerenmischung aus

a) 85 bis 55 Gewichtsprozent nichtionischen ethylenisch ungesättigten Monomeren und

b) 15 bis 45 Gewichtsprozent ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuregruppen enthaltenden Monomeren

in Gegenwart von 0,015 bis 0,15 Mol pro Mol der Monomerenmischung eines in dem Monomeregemisch löslichen Polymerisationsinitiators copolymerisiert, die homogene Polymerlösung mit Wasser im Gewichtsverhältnis 1 : 3 bis 1 : 50 verdünnt und in dieser Polymerlösung, bezogen auf 1 Gewichtsteil des Lösungspolymerisats, 1 bis 4 Gewichtsteile mindestens eines nichtionischen ethylenisch ungesättigten Monomeren in der zweiten Polymerisationsstufe polymerisiert.

4. Verwendung der anionischen Dispersionen gemäß den Ansprüchen 1 bis 2 als Oberflächenleimungsmittel für Papier.

60

## Claims

1. An anionic dispersion produced by a two-stage polymerization reaction, a mixture of nonionic ethylenically unsaturated monomers containing sulphonic acid groups being copolymerized in the first polymerization stage in the manner of a solution copolymerization in a water-miscible solvent in the

presence of a polymerization initiator, which is soluble in the monomer mixture, to give a homogeneous solution, and, after dilution with water, polymerization being carried out in the second polymerization stage in the manner of an emulsion polymerization in the presence of a usual amount of a water-soluble polymerization initiator, characterized in that in the first polymerization stage a mixture of

- 5 a) 85 to 55 % by weight of nonionic ethylenically unsaturated monomers, and  
 b) 15 to 45 % by weight of ethylenically unsaturated monomers containing sulphonic acid groups  
 is copolymerized in the presence of 0.015 to 0.15 mole of a polymerization initiator, which is soluble in the monomer mixture, per mole of monomer mixture, the homogeneous polymer solution is diluted with water in a weight ratio of 1 : 3 to 1 : 50, and 1 to 4 parts by weight of at least one nonionic ethylenically  
 10 unsaturated monomer per part by weight of the solution polymer are polymerized in this polymer solution in the second polymerization stage.

2. An anionic dispersion as claimed in claim 1, characterized in that a mixture of

- a) styrene, methyl methacrylate, ethylhexyl acrylate and/or lauryl acrylate, and  
 b) 2-acrylamino-2-methylpropane sulphonic acid is polymerized in the first polymerization stage.

15 3. A process for the production of an anionic dispersion as claimed in claims 1 and 2 by polymerization in two stages, a mixture of nonionic ethylenically unsaturated monomers and ethylenically unsaturated monomers containing sulphonic acid groups being copolymerized in the first polymerization stage in the manner of a solution copolymerization in a water-miscible solvent in the presence of a polymerization initiator, which is soluble in the monomer mixture, to give a homogeneous solution, and, after dilution with water, polymerization being carried out in the second polymerization stage in the  
 20 manner of an emulsion polymerization in the presence of a usual amount of a water-soluble polymerization initiator, wherein in the first polymerization stage a mixture of

- a) 85 to 55 % by weight of nonionic ethylenically unsaturated monomers, and  
 b) 15 to 45 % by weight of ethylenically unsaturated monomers containing sulphonic acid groups  
 25 is copolymerized in the presence of 0.015 to 0.15 mole of a polymerization initiator, which is soluble in the monomer mixture, per mole of monomer mixture, the homogeneous polymer solution is diluted with water in a weight ratio of 1 : 3 to 1 : 50, and 1 to 4 parts by weight of a least one nonionic ethylenically unsaturated monomer per part by weight of the solution polymer are polymerized in this polymer solution in the second polymerization stage.

30 4. The use of an anionic dispersion as claimed in claims 1 and 2 as a surface sizing agent for paper.

### Revendications

35 1. Dispersions anioniques qui sont préparées par polymérisation en deux étapes, un mélange de monomères à insaturation éthylénique non ioniques et de monomères à groupes acide sulfonique, insaturés éthyléniquement étant copolymérisé dans la première étape en donnant une solution homogène à la manière d'une copolymérisation en solution, en présence d'un initiateur de polymérisation soluble dans le mélange de monomères et, après dilution avec de l'eau, dans une seconde étape de  
 40 polymérisation, étant polymérisé à la manière d'une polymérisation en émulsion, en présence de quantités usuelles d'initiateurs de polymérisation solubles dans l'eau, caractérisé par le fait que, dans la première étape de polymérisation, on copolymérise un mélange de monomères constitué de

- a) 85 à 55 % en poids de monomères à insaturation éthylénique, non ionogènes, et  
 45 b) 15 à 45 % en poids de monomères contenant des groupes acide sulfonique insaturés éthyléniquement,

en présence de 0,015 à 0,15 mole, par mole du mélange de monomères, d'un initiateur de polymérisation soluble dans le mélange de monomères, on dilue la solution polymère homogène avec de l'eau, en rapport en poids de 1 : 3 à 1 : 50 et, dans la deuxième étape de polymérisation, on polymérise, dans cette  
 50 solution polymère, 1 à 4 parties en poids, rapportées à 1 partie en poids du polymérisat en solution, d'au moins un monomère insaturé éthyléniquement, non ionogène.

2. Dispersion anionique selon la revendication 1, caractérisé par le fait que, dans la première étape de polymérisation, on polymérise un mélange de monomères constitué par

- a) styrène, méthacrylate de méthyle, acrylate d'éthylhexyle et/ou acrylate de lauryle et  
 55 b) acide 2-acrylamino-2-méthylpropanesulfonique.

3. Procédé de préparation des dispersions anioniques selon les revendications 1 et 2 par polymérisation en deux étapes, un mélange de monomères à insaturation éthylénique non ioniques et de monomères à groupes acide sulfonique, insaturés éthyléniquement étant copolymérisé dans la première  
 60 étape en donnant une solution homogène, à la manière d'une copolymérisation en solution, en présence d'un initiateur de polymérisation soluble dans le mélange de monomères et, après dilution avec de l'eau, dans une seconde étape de polymérisation, étant polymérisé à la manière d'une polymérisation en émulsion, en présence de quantités usuelles d'initiateurs de polymérisation solubles dans l'eau, caractérisé par le fait que, dans la première étape de polymérisation, on copolymérise un mélange de monomères constitué de

- a) 85 à 55 % en poids de monomères à insaturation éthylénique, non ionogènes, et  
 65

b) 15 à 45 % en poids de monomères contenant des groupes acide sulfonique insaturés éthyléniquement, en présence de 0,015 à 0,15 mole, par mole du mélange de monomères, d'un initiateur de polymérisation soluble dans le mélange de monomères, on dilue la solution polymère homogène avec de l'eau, en rapport en poids de 1 : 3 à 1 : 50 et, dans la deuxième étape de polymérisation, on polymérise, dans cette solution polymère, 1 à 4 parties en poids, rapportées à 1 partie en poids du polymérisat en solution, d'au moins un monomère insaturé éthyléniquement, non ionogène.

4. Utilisation des dispersions anioniques selon les revendications 1 et 2 comme agents d'encollage en surface de papier.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65