



①②

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :  
**16.02.94 Patentblatt 94/07**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup> : **D21H 17/45**

②① Anmeldenummer : **90116422.8**

②② Anmeldetag : **28.08.90**

---

⑤④ **Neutralleimungsmittel für Rohpapiermassen unter Verwendung von kationischen Kunststoffdispersionen.**

---

③⑩ Priorität : **02.09.89 DE 3929226**

⑦③ Patentinhaber : **HOECHST  
AKTIENGESELLSCHAFT  
D-65926 Frankfurt (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
**13.03.91 Patentblatt 91/11**

⑦② Erfinder : **Huth, Ullrich Hans, Dr.  
Finkenweg 6  
D-6073 Egelsbach (DE)  
Erfinder : Kamutzki, Walter, Dr.  
Am Bahnhof 15  
D-6110 Dieburg (DE)**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung :  
**16.02.94 Patentblatt 94/07**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :  
**BE DE ES FR GB IT NL**

⑤⑥ Entgegenhaltungen :  
**US-A- 4 717 758  
DATABASE WPIL,NO 89-133674,Derwent Pu-  
blications Ltd., London (GB) & JP-A-1077698  
(KURITA WATER) 23-03-89**

**EP 0 416 427 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 die Verwendung von wäßrigen kationischen Kunststoffdispersionen in Kombination mit polymeren Retentionshilfsmitteln zur Masseleimung von Rohpapiermassen bei neutralem pH-Wert.

Eine wichtige Verfahrensstufe bei der Herstellung von Papier ist bekanntlich die Leimung der Zellulosefasern bei der Rohpapierherstellung. Sie dient bei der Papiervorfertigung aus dem Zelluloserohmaterial u.a. dem Zweck, durch angemessene Hydrophobierung der Zellulosefasern das Papier besser beschreibbar und/oder bedruckbar zu machen. Als Papierleimungsmittel werden hierzu üblicherweise Harzleime auf der Basis von Kolophonium verwendet, die z.B. mittels Aluminiumsalzen aus der wäßrigen Phase des Zellulosefaserbreis (Papier-Pulp) ausgefällt werden, wobei sie auf die Zellulosefasern aufziehen. Danach können nach erfolgter Zugabe von Retentions- und Flockungsmitteln sowie gegebenenfalls von weiteren Hilfs- und/oder Füllstoffen zu dem Zellulosefaserbrei die beim Ausfällen des Harzleims hydrophobierten Zellulosefasern der wäßrigen Phase unschwer entzogen und in Form von Rohpapierbahnen gewonnen werden.

Diese Verfahrensweise führt bekanntlich aber zu erheblichen Abwasserproblemen und kann starke Korrosionen an den Papiermaschinen verursachen. Sie führt außerdem aufgrund von in der ausgefallenen Papiermasse enthaltenen sauren Bestandteilen zu unbefriedigenden Lagerungsstabilitäten beim fertigen Papier.

Das Bestreben der Papierhersteller, anstelle von Kaolin den Papierstreichmassen preisgünstigeres aber säureempfindliches Kalziumcarbonat als Füllmaterial zusetzen und außerdem auch Papierabfälle und Altpapier verwenden zu können sowie die geringere Lagerungsstabilität von Papier, dessen Rohleimung bei pH-Werten im sauren Bereich erfolgte, ließen verstärkt die Forderung nach sogenannten Neutralleimungsmitteln aufkommen, die ihre Wirkung möglichst bei einem pH-Wert von 7 entfalten können. Dabei wurde hinsichtlich einer weiteren Verfahrensrationalisierung die Notwendigkeit erkennbar, auch den Grad der Leimung lediglich durch Variation der verwendeten Menge an Neutralleimungsmittel dem jeweiligen Bedarf unmittelbar anpassen zu können.

Es wurden daher zur Herstellung von geleimtem Papier bei neutralem pH-Wert bereits kationische Polymerisatlösungen oder Polymerisatdispersionen eingesetzt, da durch die produktspezifische Substantivität polymerer kationischer Moleküle deren freiwilliges Aufziehen auf die Zellulosefasern bereits ohne vorherige Destabilisierung ihrer Lösung oder Dispersion erfolgen kann.

Aus der DE-B- 1 053 783 sind z.B. kationische Copolymerisate bekannt, die durch radikalisch initiierte Polymerisation in Substanz oder in Lösung oder in wäßriger Dispersion erhalten werden können. Sie enthalten Monomereinheiten aus Estern oder Amiden der Acryl- oder Methacrylsäure, die im seitenkettenständigen Ester- oder Amidrest der Monomereinheiten mindestens eine quaternäre Ammoniumverbindung besitzen, die über eine Alkylengruppe an das Heteroatom der Ester- oder Amidgruppierung gebunden ist. Diese Copolymerisate können als comonomere Bestandteile ferner Monomereinheiten aus der Gruppe Vinylacetat, Vinylformiat, Vinylidenchlorid, Styrol, Isobutylen, Butadien und Butylacrylat enthalten und werden zur Herstellung von Pressmassen, Folien, Fasern, Klebstoffen, Lacken, Textilhilfsmitteln etc. verwendet. Es hat sich jedoch gezeigt, daß praktisch alle in der DE-AS 1 053 783 angesprochenen kationischen Copolymerisatdispersionen für eine Verwendung als Papierleimungsmittel ungeeignet sind bzw. damit hergestelltes geleimtes Papier unbefriedigende Eigenschaften aufweist.

Aus der DE-C- 1 546 236 sind kationische Copolymerisatdispersionen bekannt, die zur Herstellung von geleimten Papieren verwendbar sind. Die Copolymerisate dieser Produkte enthalten 20 bis 60 Gew.-% Styrol und/oder Acrylnitril, 20 bis 60 Gew.-% (Meth-)Acrylsäureester und 5 bis 50 Gew.-% kationische Monomereinheiten aus ethylenisch ungesättigten Verbindungen und quaternärem Stickstoffatom. Zur Erzielung brauchbarer Ergebnisse sind von diesen Copolymerisaten jedoch solche mit Gehalten von mindestens 20 Gew.-% kationischen Monomereinheiten erforderlich, was in Anbetracht der begrenzten Verfügbarkeit und der hohen Gestehkosten der erforderlichen kationischen Ausgangsmomeren einer breiten Verwendung ihrer Copolymerisate entgegensteht.

Aus der EP-C- 119 109 sind kationische Copolymerisatlatices bekannt, die als Papierleimungsmittel geeignet sein sollen. Die Copolymerisate dieser Produkte bestehen überwiegend aus Vinylestern, (Meth-)Acrylsäureestern, Vinylaromaten und 1 bis 20 Gew.-% zur kationischen Ladungsaufnahme befähigten, teilweise stickstoffhaltigen Monomereinheiten, bevorzugt auf Basis von (Meth-)Acrylamiden, die zum Teil quaternisiert sind. Sie enthalten auch nichtionogene oder kationische Emulgatoren. Im Hinblick auf einen eventuellen Einsatz dieser Produkte bei der Papierherstellung sind bisher jedoch keine Prüfungsergebnisse bekannt geworden.

US-A-4 717 758 beschreibt ein Papierleimungsmittel auf der Grundlage eines wasserlöslichen Polymerisates aus Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid oder dessen Quarternisierungsprodukt, Itakonsäure und Acrylamid. Gute Leimungseigenschaften lassen sich mit diesem System nur bis zu einem Feststoffgehalt von ca. 15 Gew.-% erzielen, da für einen ausreichenden Leimungsgrad ein relativ hohes Molekulargewicht erforderlich ist, das schon bei geringem Feststoffgehalt eine sehr hohe Viskosität des Leimungsmittels verursacht.

Alle bisher als Ersatz für die sauren Harzleime als Papierleimungsmittel empfohlenen kationischen Kunststoffdispersionen haben offensichtliche erhebliche Nachteile, die ihrer praktischen Anwendung als Papierleimungsmittel entgegenstehen. Sie benötigen zur Volleimung entweder einen zu hohen Anteil an kationischen Monomereinheiten, der als Kostenfaktor zu stark ins Gewicht fällt, oder sie erfordern zu hohe Einsatzmengen an Copolymerisat, z. B. bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf den Zelluloseanteil im Papier. Außerdem bieten die Produkte dem Papierhersteller nicht genügend Möglichkeiten, mit dem gleichen Leimungsmittel den Leimungsgrad des Papiers in dem erforderlichen Umfang zu beeinflussen.

Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, ein Papierleimungsmittel zur Masseleimung von Papier bei neutralem pH-Wert verfügbar zu machen, das insbesondere eine kostengünstige Leimung ermöglicht, einfach anzuwenden ist und bereits mit geringen Aufwandmengen zur Volleimung führen kann. Es soll dem Anwender durch einfache und geringe Änderungen, wie z.B. Konzentrationsvariationen, außerdem erlauben, auch zu Papier mit niederen Leimungsstufen gelangen zu können und ferner gleichzeitig die Trockenfestigkeit des roh geleimten Papiers ausreichend variieren zu können.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man die vorgenannten Schwierigkeiten überwinden und vorteilhaft verwendbare wasserverdünnbare Leimungsmittel zur Masseleimung von Papier bei neutralem pH-Wert dadurch erhalten kann, daß man feinteilige wäßrige kationische Copolymerisatdispersionen mit spezifischen erfindungsgemäßen Eigenschaftsmerkmalen in Kombination mit polymeren Retentionshilfsmitteln einsetzt.

Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von wäßrigen kationischen Kunststoffdispersionen als Neutralleimungsmittel für die Masseleimung von Rohpapiermassen in üblicher wäßriger Suspension bei neutralem pH-Wert zur Herstellung von säurefreiem Rohpapier, dadurch gekennzeichnet, daß man wäßrige kationische Copolymerisatdispersionen mit einer Mindestkationenaktivität von 20  $\mu\text{mol/g}$  Feststoff (FS), wobei die kationische Ladung sich zu mehr als der Hälfte auf der Oberfläche der Dispersionscopolymerisatpartikel befindet, die minimale Filmbildungstemperatur (MFT) der Dispersion unterhalb von 50°C liegt, die Glasstemperatur  $T_g$  des Copolymerisats unterhalb von 70°C und oberhalb von 0°C liegt und der mittlere Teilchendurchmesser der kationischen Dispersionscopolymerisatpartikel unterhalb von 0,5  $\mu\text{m}$  liegt, in Kombination mit polymeren Retentionshilfsmitteln, wobei das Gewichtsverhältnis des polymeren Retentionshilfsmittels zu dem kationischen Dispersionscopolymerisat vorzugsweise 0,3:1 bis 0,005:1 beträgt, bei einem pH-Wert im Bereich von 6,5 bis 7,5 in einer Menge von bis zu 2 Gew.-% kationisches Dispersionscopolymerisat, bezogen auf das Trockengewicht der rohen Zellulosefasern, mit der rohen Zellulosefasersuspension intensiv vermischt mit der Maßgabe, daß entweder das polymere Retentionshilfsmittel zuerst zugesetzt und die kationische Kunststoffdispersion nachdosiert wird, oder daß die beiden Agenzien separat zur gleichen Zeit der wäßrigen Zellulosefasersuspension unter intensiver Durchmischung zudosiert werden, gegebenenfalls unter Mitverwendung von inerten Füllstoffen, Pigmenten, Farbstoffen und üblichen Hilfsstoffen, u.a. von Füllstoffen auf Kalziumcarbonatbasis, und man anschließend aus der wäßrigen Suspension das säurefreie Rohpapier in üblicher Weise, vorzugsweise in Form von Rohpapierbahnen oder Rohpapiertafeln, isoliert und trocknet.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung von geleimtem säurefreiem Rohpapier aus rohen Zellulosefasern in üblicher wäßriger Suspension unter Verwendung von wäßrigen kationischen Kunststoffdispersionen und polymeren Retentionshilfsmitteln als Neutralleimungsmittel bei pH-Werten von 6,5 bis 7,5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Leimungsmittel, wie im vorstehenden Absatz spezifiziert, vorzugsweise bei normaler Temperatur, mit der wäßrigen Zellulosefasersuspension intensiv vermischt, gegebenenfalls unter Mitverwendung von inerten Füllstoffen, Pigmenten, Farbstoffen und üblichen Hilfsstoffen, u.a. von Füllstoffen auf Kalziumcarbonatbasis, und das geleimte säurefreie Rohpapier in üblicher Weise isoliert und trocknet.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist säurefreies, in der Masse geleimtes Rohpapier in Form von flächigen Bahnen, Tafeln oder Formkörpern oder in Form von Flocken oder Vliesen, hergestellt nach dem vorstehend angegebenen Verfahren, gegebenenfalls unter Mitverwendung von inerten Füllstoffen, Farbstoffen und üblichen Hilfsstoffen, gegebenenfalls von Füllstoffen auf Kalziumcarbonatbasis.

Als polymere Retentionshilfsmittel kommen die als polymere Retentionsmittel und Entwässerungsbeschleuniger bekannten Produkte in den üblichen Aufwandmengen, gegebenenfalls in Form ihrer wäßrigen Lösungen bzw. wäßrigen Verdünnungen, zur Anwendung. Diese werden entweder als solche gleichzeitig mit den erfindungsgemäß verwendeten wäßrigen kationischen Copolymerisatdispersionen der wäßrigen Zellulosefasersuspension im neutralen pH-Wertbereich beigemischt, oder das Retentionshilfsmittel wird vordosiert und die kationische Copolymerisatdispersion wird danach beigemischt, wobei die letztere Variante bevorzugt ist.

Bei dieser kombinierten erfindungsgemäßen Anwendung von polymeren Retentionshilfsmitteln und erfindungsgemäßen kationischen Copolymerisatdispersionen resultiert überraschenderweise eine offensichtlich synergistische Effektivitätssteigerung bei der Papierleimung. Dies ermöglicht u.a. eine ausreichend wirksame Anwendung von sehr kostengünstigen Aufwandmengen an kationischen Monomereinheiten in den kationi-

schen Dispersionscopolymerisaten bei gleichzeitig verbreiteter konzentrationsabhängiger Wirksamkeitsabstufung.

5 Bekanntlich dienen Retentionsmittel und Entwässerungsbeschleuniger bei üblicher Anwendung dem Zweck, die Faser-, Fein- und Füllstoffretention auf dem Papiermaschinensieb zu erhöhen. Ferner können bestimmte Produkttypen eine Erhöhung der Entwässerungsgeschwindigkeit auf dem Sieb und in den Naßpres-  
 10 sen sowie eine schnellere Trocknung der Papierbahn in der Trockenpartie bewirken, was zur Produktionssteigerung oder Energieeinsparung genutzt werden kann. Die Wirkung der höher- bis hochmolekularen Produkte beruht erfahrungsgemäß auf einer Verringerung des negativen Zeta-Potentials der Papierstoffsuspension und/oder auf der Brückenbildung zwischen Papierstoffpartikeln durch die Polymeren, wodurch in beiden Fällen  
 15 eine Mikroflokkung der Papierstoffsuspension bewirkt wird. Ein wirksamer Papierleimungseffekt kann durch die alleinige Anwendung der polymeren Retentionshilfsmittel jedoch nicht erzielt werden. Um so überraschender war daher die offensichtlich synergistische Wirkungssteigerung bei der Papierleimung mit kationischen Kunststoffdispersionen durch die kombinierte Anwendung von polymeren Retentionshilfsmitteln und erfindungsgemäßen kationischen Copolymerisatdispersionen.

Als erfindungsgemäß zu verwendende polymere Retentionshilfsmittel kommen insbesondere infrage: Polyamine, vorzugsweise höhermolekulare Polyalkylenpolyamine, insbesondere Polyäthylenimin, oder Umsetzungsprodukte, wie sie durch Vernetzung von Oligoaminen mit Dichloräthan, Epichlorhydrin oder Reaktionsprodukten aus Epichlorhydrin und Polyätherdiolen erhalten werden können,  
 20 Polyamidoamine, vorzugsweise Polyamidamine, wie sie durch Umsetzung von Adipinsäure mit Diäthylentriamin oder ähnlichen Polyaminen und Vernetzung mit den vorstehend genannten Vernetzern erhalten werden können, oder Umsetzungsprodukte auf Basis Äthylenimin/Adipinsäure/Polyamin/Epichlorhydrin, Polyacrylamide, vorzugsweise hochmolekulare Polyacrylamide, wie z.B. anionisch modifizierte Acrylamid/Acrylsäure-Copolymere, kationisch modifizierte Copolymere aus Acrylamid mit Aminoacryl- und -methacrylsäureestern mit tertiären und quartären Aminfunktionen, kationaktive Produkte, entstanden durch  
 25 MANNICH-Reaktion von Polyacrylamid-Homopolymerisaten, Polysalze, z.B. Polymere oder Copolymere von Diallyldimethylammoniumchlorid (Poly-DADMAC-Homo- oder -Copolymerisate), vorzugsweise Poly-DADMAC-Copolymerisate, mit Molekulargewichten im Bereich von  $10^4$  bis  $10^6$ , besonders bevorzugt  $10^5$  bis  $10^6$ , insbesondere Copolymerisate mit Vinylacetat und/oder Acrylamid und/oder N-Methylolacrylamid, ferner ist homopolymeres Poly-DADMAC mit Molekulargewichten von vorzugsweise mindestens 10 000 besonders bevorzugt, kationische Stärke, Guarderivate, kationischer Polyvinylalkohol.

Bevorzugt sind kationische polymere Retentionshilfsmittel.

Erfindungsgemäß werden vorzugsweise 0,05 bis 0,2 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Zellulose-trockengewicht, Retentionshilfsmittel in Kombination mit einer kationischen Copolymerisatdispersion der Zellulosefasersuspension zugegeben mit der Maßgabe, daß entweder das Retentionshilfsmittel als solches gleichzeitig mit der kationischen Copolymerisatdispersion zugesetzt wird, oder daß das Retentionshilfsmittel vordosiert und die kationische Copolymerisatdispersion danach zugegeben wird.  
 35

Da die erfindungsgemäß verwendeten polymeren Retentionshilfsmittel im allgemeinen kolloidale wäßrige Lösungen bilden können, können sie in Form von kolloidalen wäßrigen Lösungen vorteilhaft und vorzugsweise der Zellulosefasersuspension beigemischt werden.  
 40

Als erfindungsgemäß für die Rohpapier-Masseleimung im neutralen pH-Bereich, vorzugsweise bei pH-Werten von 6,5 bis 7,5, zu verwendende wäßrige kationische Kunststoffdispersionen kommen prinzipiell alle wäßrigen kationisch geladenen Kunststoffdispersionen bzw. Polymerisatdispersionen infrage, vorzugsweise aber solche mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 0,5  $\mu\text{m}$  und einer Mindestkationenaktivität von 20 bis 200  $\mu\text{mol/g}$  Feststoff (FS), wobei die kationische Ladung sich zu mehr als der Hälfte auf der Oberfläche der Dispersionscopolymerisatpartikel befindet, insbesondere solche, deren kationische Ladung sich zu 60 bis 90 % auf der Oberfläche der Dispersionscopolymerisatpartikel befindet. Das Molekulargewicht der Dispersionscopolymerisate ist nicht kritisch und kann vorzugsweise von 10 000 bis zu mehreren Millionen betragen. Auch niedrigere und höhere Molekulargewichte sind möglich. Im allgemeinen werden sie den Erfordernissen und Zielsetzungen angepaßt. Die Einsatzmenge der kationischen Kunststoffdispersionen in Kombination mit obengenannten Retentionshilfsmitteln beträgt vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 1 Gew.-%, Dispersionscopolymerisatfeststoff (FS), bezogen auf das Trockengewicht der zur Leimung in der Zellulosefasersuspension eingesetzten Zellulosefasermasse bzw. Rohpapiermasse.  
 50

Besonders bevorzugt werden Retentionshilfsmittel und wäßrige kationische Kunststoffdispersion, bezogen auf den copolymeren Feststoffgehalt (FS) der kationischen Dispersion, im Gewichtsverhältnis von 0,2:1 bis 0,01:1 verwendet.  
 55

Besonders bevorzugt sind ferner wäßrige kationische copolymere Kunststoffdispersionen auf der Basis von ethylenisch ungesättigten Monomeren, deren Dispersionscopolymerisatpartikel, bezogen in Gew.-% auf

die Gesamtmenge an Monomereinheiten in dem Copolymerisat, aufgebaut sind aus

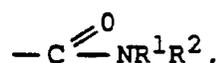
a) 60 bis 95 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Monomeren aus der Gruppe Vinylester von (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Monocarbonsäuren, vorzugsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylversat, Vinylaurat, Vinylstearat, (Meth-)Acrylester von (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkoholen, vorzugsweise Methymethacrylat, Butylmethacrylat, Oktylmethacrylat, Ethylacrylat, Isobutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Vinylaromaten, vorzugsweise Styrol, Vinyltoluol, Vinylchlorid, Ethylen, (Meth-)Acrylnitril, Diester von Maleinsäure und/oder Fumarsäure mit (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkoholen;

In einer besonders bevorzugten Variante besteht die Komponente a), bezogen auf die Komponente a), aus 50 bis 70 Gew.-% hydrophoben Monomeren aus der Gruppe (Meth-)Acrylnitril, Vinylaromaten, vorzugsweise Styrol und Vinyltoluol, sowie 25 bis 45 Gew.-% Estern der (Meth-)Acrylsäure, vorzugsweise Butylacrylat, Oktylacrylat, Butylmethacrylat, Oktylmethacrylat;

Ein weiteres erfindungswesentliches Merkmal besteht ferner darin, daß die erfindungsgemäß verwendeten wäßrigen, kationischen, copolymeren Kunststoffdispersionen eine minimale Filmbildungstemperatur (MFT) im Bereich von 0 bis 50°C besitzen und die Glasatemperatur T<sub>G</sub> des kationischen Dispersionscopolymerisats zwischen 10 und 65°C, vorzugsweise zwischen 20 und 50°C, liegt,

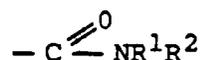
b) 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 10, insbesondere 3 bis 7 Gew.-%, ethylenisch ungesättigten, salzbildenden, wasserlöslichen Monomeren mit Alkylammonium-, Alkylsulfonium- oder Alkylphosphoniumgruppen, vorzugsweise Alkylammoniumgruppen, insbesondere aus der Gruppe Trimethylammoniummethyl(meth-)acrylchlorid, β-Acetamido-diethyl-aminoethyl(meth-)acrylat-chlorid, (Meth-)Acrylamidopropyltrimethylammonium-chlorid, (Meth-)Acrylamidoethyltrimethylammonium-bromid, Trimethylammoniumneopentyl(meth-)acrylat-chlorid, Diallyl-dimethylammonium-chlorid, Diallyl-butylmethylammonium-bromid,

c) 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15, insbesondere 3 bis 8 Gew.-%, ethylenisch ungesättigten Monomeren mit mindestens einem funktionellen Rest

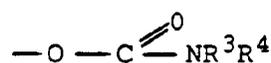


worin die Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein können und mindestens einer für eine durch (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl verätherte oder nicht verätherte (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylolgruppe steht, vorzugsweise aus der Gruppe N-Methylol(meth-)acrylamid, Dimethylol(meth-)acrylamid, N-Methoxymethyl(meth-)acrylamid, N-Butoxymethyl(meth-)acrylamid, N-Isobutoxymethyl(meth-)acrylamid, N-(3-Hydroxy-2,2-dimethylpropyl)-(meth-)acrylamid, wobei N-Methylolacrylamid, N-Methoxymethylmethacrylamid und N-Butoxymethylmethacrylamid besonders bevorzugt sind,

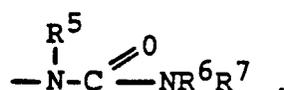
d) 0 bis 5 Gew.-% weiteren, von a) bis c) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren mit funktionellen Resten aus der Gruppe -COOH,



wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein können und für H, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl oder (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)-Aralkyl stehen, -OH, -Si(OR)<sub>3</sub>, wobei R für (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl oder mit (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl veräthertem (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Hydroxyalkyl oder für Acetyl steht und die drei Substituenten R gleich oder verschieden sein können,



wobei R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sein können und für (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, (C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl oder (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-Aryl bzw. Aralkyl stehen,



wobei R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> gleich oder verschieden sein können und für H, (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, (C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl oder

- (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-Aryl bzw. Aralkyl stehen, vorzugsweise Monomere aus der Gruppe ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Itakonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure sowie der Halbester dieser zweiwertigen Carbonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkoholen,
- 5 ethylenisch ungesättigter Amide, insbesondere Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylacrylamid, N-Butylmethacrylamid, N-tert.-Butylmethacrylamid, N-Cyclohexylmethacrylamid, N-Benzylmethacrylamid, Diacetonacrylamid, Methylacrylamidoglykolatmethyläther,
- 10 ethylenisch ungesättigter Hydroxyalkylester, insbesondere Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Polyglykoläther der Acryl- oder Methacrylsäure mit 2 bis 50 Ethylenoxideinheiten, Polypropylenglykoläther der Acryl- oder Methacrylsäure mit 2 bis 50 Propylenoxideinheiten, wobei die Endgruppe der Polyalkylenglykolätherreste mit einem Alkyl- oder Arylrest veräthert sein kann,
- 15 ethylenisch ungesättigter Silane, insbesondere Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Methacryloxypropyltris(methoxyethoxy)silan, Vinyltris(methoxyethoxy)silan, Vinyltriacetoxysilan,
- ethylenisch ungesättigter Urethane, insbesondere N-Methylcarbamidoethylmethacrylat, N-Butylcarbamidoisopropylmethacrylat, N-Oktadecylcarbamidoethylacrylat, N-Phenylcarbamidoethylmethacrylat, N-Cyclohexylcarbamidoethylacrylat,
- 20 ethylenisch ungesättigter Harnstoffe, insbesondere 2-Methacryloylethylharnstoff, 2-Oktylmethacryloylethylharnstoff, 2-Phenylmethacryloylethylharnstoff,
- ethylenisch ungesättigter Sulfonsäuren bzw. Sulfonsäurederivate, insbesondere Ethylensulfonsäure, (3-Sulfopropyl)methacrylsäureester oder Acrylamidomethylpropansulfonsäure bzw. deren Salze, vorzugsweise Alkali- oder Ammoniumsalze,
- 25 ethylenisch ungesättigter Phosphonsäuren, insbesondere Vinylphosphonsäure oder Acrylamidomethylpropanphosphonsäure bzw. deren Alkali- oder Ammoniumsalze,
- e) 0 bis 5 Gew.-% ethylenisch ungesättigten fluorhaltigen Monomeren, vorzugsweise Acryl- oder Methacrylester von teil- oder perfluorierten (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkanolen, teil- oder perfluorierte (C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkylene, insbesondere aus der Gruppe Methacrylsäure-2,2,3,4,4,4-hexafluorbutylester, Methacrylsäure-2,2,3,3-tetrafluorpropylester oder Perfluorhexylethylen,
- 30 f) 0 bis 5 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Carbonylverbindungen, vorzugsweise aus der Gruppe Vinylmethylketon, Acrolein, Crotonaldehyd, Allylacetacetat, Acetoacetoxyethyl(meth-)acrylat,
- g) 0 bis 5 Gew.-% ethylenisch ungesättigten und zur Vernetzung befähigten Monomeren, vorzugsweise aus der Gruppe der mehrfach ethylenisch ungesättigten oder multifunktionellen Monomeren, insbesondere Divinylbenzol, Diallylphtalat, Butandioldiacrylat,
- 35 Triethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat, Bisphenol-A-diethylenglykoldimethacrylat, Triallylcyanurat, Methylen-bis-methacrylamid, und die Dispersionen außerdem
- h) 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aller Monomereinheiten in dem Copolymerisat, Emulgatoren und/oder gegebenenfalls Schutzkolloide, vorzugsweise aus der Gruppe der kationischen, amphoteren und insbesondere der nichtionogenen Tenside und/oder Schutzkolloide, enthalten.
- Besonders bevorzugt sind solche kationischen Dispersionscopolymerisate, die als Monomereinheiten Styrol/Butylacrylat, Trialkylammoniumalkyl(meth-)acrylatchlorid und N-Methylol(meth-)acrylamid enthalten.
- 45 Als Emulgatoren, die bei der Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen kationischen Copolymerisatdispersionen, vorzugsweise bei der Emulsionspolymerisation der Comonomeren, eingesetzt werden, kommen übliche nichtionogene Emulgatoren infrage, insbesondere nichtionogene Tenside, vorzugsweise aus der Gruppe der Umsetzungsprodukte von aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen, aliphatisch-aromatischen, aromatischen Carbonsäuren, Alkoholen, Phenolen, Aminen mit Epoxiden, wie z.B. Ethylenoxid, sowie Blockcopolymerisate aus verschiedenen Epoxiden, wie z.B. Ethylenoxid und Propylenoxid.
- 50 Bevorzugte Emulgatoren sind ferner z.B. primäre, sekundäre und tertiäre Fettamine in Kombination mit organischen oder anorganischen Säuren sowie außerdem tensioaktive quaternäre Alkylammoniumverbindungen. Auch amphotere Tenside mit zwitterionischer Struktur, beispielsweise vom Betaintyp wie Alkylamidopropylbetaine, kommen infrage. Besonders bevorzugte Emulgatoren sind nichtionogene Tenside, insbesondere Alkyl- und Alkylarylpolyglykoether mit 15 bis 50 Ethylenoxideinheiten. Die genannten Emulgatoren können sowohl einzeln als auch in Kombination untereinander oder miteinander eingesetzt werden. Die Menge der zu verwendenden Emulgatoren richtet sich nach den gewünschten Dispersioneigenschaften und beträgt vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 6, besonders bevorzugt 0,3 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aller Monomereinheiten in dem Copolymerisat.

Als Schutzkolloide kommen vorzugsweise solche auf der Basis von hochmolekularen organischen Verbindungen infrage, die Hydroxyl-, Amino- oder Ammoniumgruppen besitzen und wasserlöslich oder wasserdispersierbar sind, dabei im wesentlichen keine oder keine ausgeprägte Grenzflächenaktivität entfalten und ein ausgeprägtes Dispergiervermögen besitzen. Bevorzugte Schutzkolloide sind z.B. kationische Polyelektrolyte, beispielsweise Poly-diallyldimethylammoniumchlorid (Poly-DADMAC), Zelluloseäther, Polyvinylalkohole, Polysaccharide, (Chitosan, Stärke), Polyvinylpyrrolidone, wobei diese Verbindungen bevorzugt durch Aminogruppen oder quaternäre Ammoniumgruppen substituiert sein können. Die letzteren Gruppen können z.B. durch Substitution mittels Kationisierungsreagenzien, wie z.B. Glycidyltrimethylammoniumchlorid, in die zugrunde liegenden Makromoleküle eingeführt werden. Kationische Polyvinylalkohole können z.B. auch durch Verseifen entsprechender amino- und/oder ammoniumgruppenhaltiger Vinylacetatcopolymerisate erhalten werden. Besonders bevorzugte Schutzkolloide sind kationisch modifizierte Polysaccharide und kationische Polyelektrolyte. Die zu verwendenden Schutzkolloidmengen richten sich nach den gewünschten Dispersions-eigenschaften, insbesondere der Feinteiligkeit der Dispersionspartikel. Bevorzugt werden bei der Emulsionspolymerisation gegebenenfalls Schutzkolloidmengen zwischen 0 und 5 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,1 und 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge, verwendet.

Die erfindungsgemäß verwendeten kationischen Kunststoffdispersionen können durch übliche Emulsionspolymerisation nach dem Zulauf- oder Voremulsionsverfahren, vorzugsweise bei 20 bis 100°C, insbesondere bei 50 bis 90°C, hergestellt werden. Dabei kann in üblicher Weise ein Teil des Monomeregemisches in der wäßrigen Flotte vorpolymerisiert und der Rest des Monomeregemisches unter Aufrechterhaltung der Reaktion bei der Reaktionstemperatur kontinuierlich zudosiert werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten kationischen Kunststoffdispersionen besitzen eine hohe Kationenaktivität von vorzugsweise mindestens 20 bis 200 µmol/g Feststoff (FS), gemessen bei pH 7, wobei es besonders vorteilhaft ist, wenn mehr als die Hälfte, insbesondere 60 bis 90 %, der kationischen Ladungen sich auf der Oberfläche der Copolymerisatpartikel befindet.

Ein hoher Gehalt an kationischer Oberflächenladung kann z.B. dadurch erzielt werden, daß man die vorstehend unter b) genannten kationischen, salzartigen, ethylenisch ungesättigten quaternären Monomeren, vorzugsweise Alkylammoniumverbindungen, während der Copolymerisation in ungleichmäßigen Mengen zudosiert, vorzugsweise größere Mengen mit dem Monomeregemisch am Anfang der Copolymerisation. Die Messung der Kationenaktivität und des kationischen Oberflächenladungsanteils kann z.B. titrimetrisch in bekannter Weise erfolgen (vgl. W. Schempp und H.T. Trau, Wochenblatt für Papierfabrikation 19, 1981, S. 726-732, oder J.P. Fischer und K. Löhr in G.D. Parfitt und A.V. Patsis, Organic Coatings: Science and Technology, Vol. 8, S. 227-249, Marcel Dekker, Inc., New York, April 1986).

Der Feststoffgehalt (FS) der erfindungsgemäß verwendeten kationischen Kunststoffdispersionen liegt in dem für Dispersionen üblichen Bereich. Zur Anwendung in dem Zellulosefaserbrei wird der Feststoffgehalt vorzugsweise auf Werte von 3 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoffdispersion, eingestellt. In diesen bevorzugten Feststoffkonzentrationsbereichen besitzen die erfindungsgemäßen kationischen Dispersionen eine niedrige Viskosität und entwickeln bei der Anwendung praktisch keinen störenden Schaum.

Im Gegensatz zu den erfindungsgemäß verwendeten polymeren Retentionshilfsmitteln, die kolloidale wäßrige Lösungen bilden können, sind die aus den erfindungsgemäß verwendeten wäßrigen kationischen Kunststoffdispersionen isolierbaren Dispersionscopolymerisate in Wasser nicht löslich.

Bei der Herstellung der kationischen Kunststoffdispersionen durch radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation in wäßrigem Milieu können zur Auslösung der Copolymerisation alle in der Emulsionspolymerisation üblichen, vorzugsweise wasserlöslichen, und Radikalketten initiiierenden Systeme, die auch anionischer Natur sein können, verwendet werden. Bevorzugte Initiatoren sind z.B. 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(N,N'-dimethylenisobutylamidin)-dihydrochlorid, 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tert.-Butylhydroperoxid, Persulfate wie Ammoniumpersulfat, Natriumpersulfat, Kaliumpersulfat, Redox-Systeme wie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Ascorbinsäure, gegebenenfalls unter Zusatz geringer Mengen mehrwertiger Metallsalze, wie z. B. Eisen(II)-sulfat, als Aktivator, ferner energiereiche Strahlung sowie übliche Photoinitiatoren. Vorzugsweise werden Azoverbindungen, wie 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid und 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure) verwendet.

Zur Molekulargewichtssteuerung können bei der Emulsionspolymerisation auch übliche Regler, wie z.B. Mercaptane oder Halogenkohlenwasserstoffe zur Molekulargewichtserniedrigung, oder aber gegebenenfalls bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge, mehrfach ethylenisch ungesättigte oder mehrfachfunktionelle und zur Vernetzung befähigte Verbindungen, wie z.B. Divinylbenzol, Ethylenglykoldimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Butandiolmethacrylat, Butandiolacrylat, Triallylcyanurat, Melamin, Isocyanatoethylmethacrylat zur Molekulargewichtserhöhung verwendet werden.

Zur Qualitätsprüfung und Bewertung der erfindungsgemäß verwendeten Papierleimungsmittel werden

Papierprüfblätter aus mit dem zu prüfenden Leimungsmittel behandeltem Rohpapier in üblicher Weise hergestellt (Herstellung gemäß Merkblatt V/8/116 vom 26.11.1976 des Vereins Deutscher Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure). Die Trocknung der Prüfblätter wird auf einem dampfbeheizten Zylindertrockner mit Filzbespannung durchgeführt. Zur Nachkonditionierung werden die Prüfblätter noch 10 Minuten bei 120°C im Trockenschrank getrocknet.

Von den hierbei erhaltenen geleimten Prüfblättern wird der Leimungsfaktor  $f$  bestimmt, der nach folgender Formel I berechnet werden kann:

$$f = \frac{\text{Zeit} \times 100}{\left[ \frac{\text{Flächengewicht}}{10} \right]^2 \times 60} \quad (\text{I})$$

Die Werte des Leimungsfaktors  $f$  werden wie folgt bewertet:

> 20 bis 20	= hochgeleimtes Papier (Volleimung der Zellulosefasern)
20 bis 10	= gutgeleimtes Papier
10 bis 5	= mittelmäßig geleimtes Papier
5 bis 1	= schlecht geleimtes Papier
1 bis < 1	= ungeleimtes Papier

Die in der Formel I enthaltene Größe "Zeit" ist die Zeit in Sekunden, die eine Prüftinte (nach DIN 53 126) bei Einwirkung auf das Papier unter konstantem Druck und ohne hemmende Einflüsse von der ersten Berührung bis zum ersten Anzeichen des Durchdringens der Papierprobe benötigt. Sie wird mit Hilfe des Leimungsgradprüfgerätes PLG-e (Firma Schröder, Weinheim) ermittelt, welches das durch das Eindringen der Tinte in das Papier sich verändernde Reflexionsvermögen fotoelektrisch in Abhängigkeit von der Zeit registriert.

Die Bestimmung des Trocken- und des Naßbruchwiderstandes [N] erfolgt nach DIN 53112, wobei jedoch die Wässerungszeit von 24 Stunden auf 1 Stunde reduziert wird.

Die Berstfestigkeit nach Mullen kann nach DIN 53 141 ermittelt werden.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

#### Beispiel 1

In einem 2 l Rührreaktor wird eine Mischung aus 7,5 g Nonylphenolpolyglykolether mit 30 Ethylenoxideinheiten (30 EO), 37,5 g Methacrylamidpropyltrimethylammoniumchlorid (MAPTAC) (50 gew.-%ig, wässrig), 39,0 g N-Methylolacrylamid (48 gew.-%ig, wässrig) und 892 g entsalztes Wasser (E-Wasser) vorgelegt. Nach weiterer Zugabe von 37,5 g einer Monomerenmischung aus 37,5 g Styrol, 150 g Methylmethacrylat 187,5 g Butylacrylat und 3,75 g Ethylenglykoldimethacrylat wird die Mischung auf 90°C erwärmt und die Polymerisation durch Zugabe von 2,5 g einer 1 gew.-%igen wässrigen  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung und 15 g 30 gew.-%iges wässriges  $\text{H}_2\text{O}_2$  gestartet. Anschließend wird der Rest der Monomerenmischung innerhalb von 2 Stunden bei 85°C zudosiert. Nach dem Ende der Zudosierung werden 10 g 30 gew.-%iges wässriges  $\text{H}_2\text{O}_2$  und 2,5 g 1 gew.-%ige wässrige  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung zugesetzt, das Gemisch 1 Stunde bei 90°C nachpolymerisieren lassen und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Umsatz der eingesetzten Monomerenmenge ist praktisch quantitativ und die resultierende kationische Copolymerisatdispersion wird koagulatfrei erhalten. Sie besitzt einen Feststoffgehalt (FS) von 30 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, und eine Kationenaktivität von 153  $\mu\text{mol/g}$  FS, wovon 100  $\mu\text{mol}$  auf die äußere Kationenaktivität entfallen. Die Glastemperatur ( $T_g$ ) des Copolymerisats beträgt +20°C und die minimale Filmbildungstemperatur (MFT) der Dispersion liegt bei +10°C.

#### Beispiele 2 - 4

Beispiel 1 wird jeweils wiederholt, jedoch mit verschiedenen Abänderungen. So werden die Mengenverhältnisse bei den Comonomeren variiert und es werden als Polymerisationsinitiator anstelle des  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}_2]$ -Katalysators äquivalente Mengen 4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäure) (AVS) verwendet und dem jeweiligen Monomeregemisch zugemischt. Die Nachpolymerisation wird in allen Beispielen 2 bis 4 wie in Beispiel 1 initiiert.

In der Tabelle 1 sind die Mengenverhältnisse der Comonomeren in den kationischen Copolymerisatdispersionen der Beispiele 1 bis 4 in Gew.-%, jeweils bezogen auf den kationischen Copolymerisatanteil, der Emulgatoranteil in Gew.-%, bezogen auf den Copolymerisatanteil, der Feststoffgehalt (FS) der Dispersion in Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, die Gesamt-Kationenaktivität des Copolymerisats in  $\mu\text{mol/g}$  FS bei pH

7 und der Anteil der äußeren Kationenaktivität an der Gesamtkationenaktivität, sowie die Glas-temperatur  $T_G$  des Copolymerisats, differentialthermoanalytisch ermittelt (DSC-Messung), zusammengefaßt angegeben.

5 **Vergleichsbeispiel 1**

Das Beispiel 1 wird wiederholt mit der Abänderung, daß die Mengenverhältnisse bei den Comonomeren variiert und das Methylmethacrylat ganz weggelassen wird. Als Polymerisationsinitiatoren werden die gleichen wie in den Beispielen 2 bis 4 verwendet. Die Zahlenwerte sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt wiedergegeben. Die resultierende kationische Copolymerisatdispersion ist nicht erfindungsgemäß, da sie u.a. eine zu hohe  $T_G$  von 73°C besitzt. Außerdem ist die äußere Kationenaktivität zu niedrig.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

**T A B E L L E 1**

Kationische Copolymerisationsdispersionen

Beisp. Nr.	Anteil der Monomereinheiten im Copolymerisat und Anteil der Hilfsmittel (Gew.-%)				Dispersionseigenschaften			
	Methylmethacrylat	Butylacrylat	Styrol	Emulg./Schutzk.	FS (Gew.-%)	Kationenaktivität $\mu\text{mol/g FS bei pH 7}$ gesamt	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	MFT ( $^{\circ}\text{C}$ )
1	36	45	9	2 ONP <sup>4)</sup>	30,0	153	20	10
2		45,2	45,2	0,9 EGDMA <sup>3)</sup> 2 ONP <sup>4)</sup>	28,3	157	17	
3		34,1	54,5	0,5 DMANPA <sup>5)</sup> 2 ONP <sup>4)</sup>	28,8	146	31	
4		36,4	54,5	2,3 HFBMA <sup>6)</sup> 2 ONP <sup>4)</sup>	28,7	120	33	
Vgl.-beisp. Nr. 1					28,8	138	73	

- 1) Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid
- 2) N-Methylolacrylamid
- 3) Ethylenglykoldimethacrylat
- 4) Oxethyliertes Nonylphenol (mit ca. 30 Ethylenoxideinheiten)
- 5) Dimethylaminoneopentylacrylat
- 6) Hexafluorbutylmethacrylat

**Beispiele 5 - 8**

5 Mit den nach den Beispielen 1 - 4 erhaltenen erfindungsgemäßen wäßrigen kationischen copolymeren  
 Kunststoffdispersionen werden sowohl unter alleiniger nicht erfindungsgemäßer Anwendung von jeweils ver-  
 schiedenen Einsatzmengen kationischer Copolymerisatdispersion (1 Gew.-%, 2,5 Gew.-%, 5 Gew.-% katio-  
 nischer Copolymerisat-Feststoff (KATCO-FS), bezogen auf das Rohzellulose-trockengewicht) als auch unter  
 erfindungsgemäß kombinierter Anwendung der erfindungsgemäßen wäßrigen kationischen copolymeren  
 10 Kunststoffdispersionen mit einer Einsatzmenge von jeweils 1 Gew.-% kationischem Copolymerisat-Feststoff  
 (KATCO-FS), bezogen auf das Rohzellulose-trockengewicht, zusammen mit jeweils 0,1 Gew.-% Poly-  
 diallyldimethylammoniumchlorid (100 %ig) (= Poly-DADMAC), bezogen auf das Rohzellulose-trockengewicht,  
 wobei die Zugabe der genannten Mittel zu dem zu leimenden Rohzellulosebrei bei pH 7 erfolgt, jeweils Roh-  
 papier-Prüfblätter in üblicher Weise, gemäß Merkblatt V/8/116 vom 26.11.1976 des Vereins Deutscher Zell-  
 stoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure, hergestellt. Dabei werden dem wäßrigen Zellulosefaserbrei zuerst  
 15 das Poly-DADMAC als wäßrige Lösung unter Rühren beigemischt und die wäßrige kationische Copolymeri-  
 satdispersion jeweils danach unter Rühren zudosiert und die Rohpapier-Prüfblätter in üblicher Weise gewon-  
 nen und konditioniert. Auch das gleichzeitige Zudosieren beider Agenzien (Retentionshilfsmittel und wäßrige  
 kationische Copolymerisatdispersion) über getrennte Zuläufe ergibt praktisch die gleichen vorteilhaften Resul-  
 tate.

20 An den erhaltenen Rohpapier-Prüfblättern werden jeweils der Leimungsfaktor (f), der Naßbruchwiderstand  
 [N] und der Trockenbruchwiderstand [N] ermittelt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt wie-  
 dergegeben.

**Vergleichsbeispiele 2 - 4**

25 In analoger Weise zu den Beispielen 5 - 8 werden vergleichsweise auch die nicht-erfindungsgemäße wäß-  
 rige kationische Copolymerisatdispersion des Vergleichsbeispiels 1 sowohl für sich allein als auch in Kombi-  
 nation mit Poly-DADMAC anwendungstechnisch auf seine Leimungswirkung in wäßrigem Zellulosefaserbrei  
 bei pH 7 geprüft und die entsprechenden Kenndaten an den resultierenden Rohpapier-Prüfblättern ermittelt  
 30 (Vergleichsbeispiel 2). Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt wiedergegeben. In dem Ver-  
 gleichsbeispiel 3 werden Rohpapier-Prüfblätter unter alleinigem Zusatz von 0,1 Gew.-% Poly-DADMAC ohne  
 kationische Copolymerisatdispersion, und in dem Vergleichsbeispiel 4 ohne Zusatz von Poly-DADMAC und  
 ohne Zusatz von kationischer Copolymerisatdispersion hergestellt. Die entsprechenden Qualitätsprüfungser-  
 gebnisse sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

35

40

45

50

55

55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

**T A B E L L E 2**

Qualitätsprüfung von Rohpapier-Prüfblättern aus der Rohpapier-Masseleimung mit kationischen Copolymerisatdispersionen.

Beisp. Nr.	Kationische Copolymerisatdispersion aus Beisp.-Nr.	Einsatzmenge an kationischem Copolymerisat (% KATCO) in Gew.-% und an Polydiallyldimethylammoniumchlorid (% P-DADMAC) in Gew.-%, jeweils bezogen auf das Rohzelluloseetrockengewicht, bei der Rohpapier-Masseleimung				Leimungsfaktor (f)	Naßbruchwiderstand [N]	
		1% KATCO	2,5% KATCO	5% KATCO	1% KATCO + 0,1% P-DADMAC			0,1% P-DADMAC 0% KATCO
5	1	4	27	> 40	> 40	> 40	1	< 1
6	2	10	> 40	> 40	> 40	> 40		
7	3	16	> 40	> 40	> 40	> 40		
8	4	18	> 40	> 40	> 40	> 40		
Vgl.-bsp.2	Vgl.-bsp.1	0,1	0,2	10	0,4	0,4		
Vgl.-bsp.3								
Vgl.-bsp.4								
5	1	1,3	2,3	4,7	1,3	1,3		
6	2	2,7	5,1	8,3	2,7	2,7		
7	3	3,0	7,0	9,9	2,9	2,9		
8	4	3,2	6,8	10,9	3,6	3,6		

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

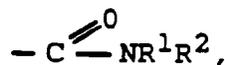
Fortsetzung Tabelle 2

Beisp. Nr.	Kationische Copolymerisat-dispersion aus Beisp.-Nr.	Einsatzmenge an kationischem Copolymerisat (% KATCO) in Gew.-% und an Polydiallyldimethylammoniumchlorid (% P-DADMAC) in Gew.-%, jeweils bezogen auf das Rohzellulose-trockengewicht, bei der Rohpapier-Masseleimung					
		1% KATCO	2,5% KATCO	5% KATCO	1% KATCO + 0,1% P-DADMAC	0,1% P-DADMAC 0% KATCO	0% KATCO 0% P-DADMAC
Maßbruchwiderstand [N]							
Vgl.-bsp.2	Vgl.-bsp.1	1,1	1,5	2,8	1,3	< 1	< 1
Vgl.-bsp.3							
Vgl.-bsp.4							
Trockenbruchwiderstand [N]							
5	1	42	40	40	36		
6	2	48	47	48	44		
7	3	47	50	50	42		
8	4	47	48	51	46		
Vgl.-bsp.2	Vgl.-bsp.1	42	39	42	39	40	41
Vgl.-bsp.3							
Vgl.-bsp.4							

Wie den Ergebnissen in Tabelle 2 entnommen werden kann, wird mit der Kombination aus 1 Gew.-% erfindungsgemäßem kationischem Dispersionscopolymerisat und 0,1 Gew.-% Poly-DADMAC u.a. ein gleich guter Leimungsfaktor (f), nämlich eine Volleimung der Zellulosefasern, erhalten wie mit 2,5 bis 5 Gew.-% erfindungsgemäßem kationischem Dispersionscopolymerisat allein ohne das Retentionshilfsmittel Poly-DADMAC. Es tritt hier bei der Leimung offensichtlich eine synergistische Wirkungssteigerung zutage, die außerordentlich überraschend und aus dem Stand der Technik nicht herleitbar ist. Auch die erfindungsgemäßen Naß- und Trockenbruchwiderstandswerte [N] sind überraschenderweise deutlich vorteilhafter als die nicht-erfindungsgemäßen bei vergleichbaren Leimungsfaktoren (f).

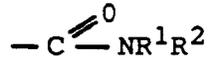
## Patentansprüche

1. Verwendung von wäßrigen kationischen Kunststoffdispersionen als Neutralleimungsmittel für die Masseleimung von Rohpapiermassen in üblicher wäßriger Suspension bei neutralem pH-Wert zur Herstellung von säurefreiem Rohpapier, dadurch gekennzeichnet, daß man wäßrige kationische Copolymerisatdispersionen mit einer Mindestkationenaktivität von 20 µmol/g Feststoff (FS), wobei die kationische Ladung sich zu mehr als der Hälfte auf der Oberfläche der Dispersionscopolymerisatpartikel befindet, die minimale Filmbildungstemperatur (MFT) der Dispersion unterhalb von 50°C liegt, die Glasatemperatur T<sub>G</sub> des Copolymerisats unterhalb von 70°C und oberhalb von 0°C liegt und der mittlere Teilchendurchmesser der kationischen Dispersionscopolymerisatpartikel unterhalb von 0,5 µm liegt, in Kombination mit polymeren Retentionshilfsmitteln, wobei das Gewichtsverhältnis des polymeren Retentionshilfsmittels zu dem kationischen Dispersionscopolymerisat vorzugsweise 0,3:1 bis 0,005:1 beträgt, bei einem pH-Wert im Bereich von 6,5 bis 7,5 in einer Menge von bis zu 2 Gew.-% kationisches Dispersionscopolymerisat, bezogen auf das Trockengewicht der rohen Zellulosefasern, mit der rohen Zellulosefasersuspension intensiv vermischt mit der Maßgabe, daß entweder das polymere Retentionshilfsmittel zuerst zugesetzt und die kationische Kunststoffdispersion nachdosiert wird, oder daß die beiden Agenzien separat zur gleichen Zeit der wäßrigen Zellulosefasersuspension unter intensiver Durchmischung zudosiert werden, gegebenenfalls unter Mitverwendung von inerten Füllstoffen, Pigmenten, Farbstoffen und üblichen Hilfsstoffen, gegebenenfalls von Füllstoffen auf Kalziumcarbonatbasis, und man anschließend aus der wäßrigen Suspension das säurefreie Rohpapier in üblicher Weise, vorzugsweise in Form von Rohpapierbahnen oder Rohpapiertafeln, isoliert und trocknet.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man polymere Retentionshilfsmittel aus der Gruppe Polyamine, Polyamidoamine, Polyacrylamide die kationisch modifiziert sein können, polymere oder copolymerere Polysalze auf Basis von Diallyldimethylammoniumchlorid, kationische Stärke, Guarderivate, kationischer Polyvinylalkohol, verwendet.
3. Verwendung nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man wäßrige kationische copolymerere Kunststoffdispersionen auf der Basis von ethylenisch ungesättigten Monomeren verwendet, deren Dispersionscopolymerisatpartikel, bezogen in Gew.-% auf die Gesamtmenge an Monomereinheiten in dem Copolymerisat, aufgebaut sind aus
  - a) 60 bis 95 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Monomeren aus der Gruppe Vinylester von (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Monocarbonsäuren, (Meth-)Acrylester von (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkoholen, Vinylaromaten, Vinylchlorid, Ethylen, (Meth-)Acrylnitril, Diester von Maleinsäure und/oder Fumarsäure mit (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkoholen,
  - b) 2 bis 20 Gew.-% ethylenisch ungesättigten, salzbildenden, wasserlöslichen Monomeren mit Alkylammonium-, Alkylsulfonium- oder Alkylphosphoniumgruppen, vorzugsweise Alkylammoniumgruppen,
  - c) 2 bis 20 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Monomeren mit mindestens einem funktionellen Rest



worin die Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein können und mindestens einer für eine durch (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl verätherte oder nicht verätherte (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylolgruppe steht,

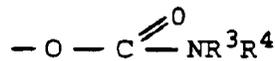
d) 0 bis 5 Gew.-% weiteren, von a) bis c) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren mit funktionellen Resten aus der Gruppe -COOH,



5

wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein können und für H, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl oder (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)-Aralkyl stehen, -OH, -Si(OR)<sub>3</sub>, wobei R für (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl oder mit (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl veräthertem (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Hydroxyalkyl oder für Acetyl steht und die drei Substituenten R gleich oder verschieden sein können,

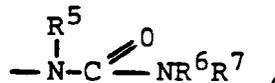
10



15

wobei R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sein können und für (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, (C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl oder (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-Aryl bzw. Aralkyl stehen,

20



25

wobei R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> gleich oder verschieden sein können und für H, (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyl, (C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>)-Cycloalkyl oder (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-Aryl bzw. Aralkyl stehen, vorzugsweise Monomere aus der Gruppe ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren und der Halbestere zweiwertiger ungesättigter Carbonsäuren mit (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkoholen, ethylenisch ungesättigter Amide, ethylenisch ungesättigter Hydroxyalkylester, wobei die Endgruppe von Estern mit Polyalkylenglykolätherresten mit einem Alkyl- oder Arylrest veräthert sein kann, ethylenisch ungesättigter Silane, ethylenisch ungesättigter Urethane, ethylenisch ungesättigter Harnstoffe, ethylenisch ungesättigter Sulfonsäuren bzw. Sulfonsäurederivate, ethylenisch ungesättigter Phosphonsäuren bzw. deren Alkali- oder Ammoniumsalze,

30

e) 0 bis 5 Gew.-% ethylenisch ungesättigten fluorhaltigen Monomeren, vorzugsweise Acryl- oder Methacrylester von teil- oder perfluorierten (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkanolen, teil- oder perfluorierte (C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkylene, f) 0 bis 5 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Carbonylverbindungen, vorzugsweise aus der Gruppe Vinylmethylketon, Acrolein, Crotonaldehyd, Allylacetoacetat, Acetoacetoxyethyl(meth-)acrylat,

35

g) 0 bis 5 Gew.-% ethylenisch ungesättigten und zur Vernetzung befähigten Monomeren, vorzugsweise aus der Gruppe der mehrfach ethylenisch ungesättigten oder multifunktionellen Monomeren, insbesondere Divinylbenzol, Diallylphthalat, Butandioldiacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat, Bisphenol-A-diethylenglykoldimethacrylat, Triallylcyanurat, Methylen-bis-methacrylamid, und die Dispersionen außerdem

40

h) 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aller Monomereinheiten in dem Copolymerisat, Emulgatoren und/oder gegebenenfalls Schutzkolloide, vorzugsweise aus der Gruppe der kationischen, amphoteren und insbesondere der nichtionogenen Tenside und/oder Schutzkolloide, enthalten.

45

4. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,05 bis 0,2 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Rohzellulose-trockengewicht, polymeres Retentionshilfsmittel verwendet.

50

5. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige kationische Copolymerisatdispersion eine Mindestkationenaktivität von 20 bis 200 µmol/g FS, vorzugsweise von 50 bis 200 µmol/g FS, besitzt und sich 60 bis 90 % der kationischen Ladung auf der Oberfläche der Dispersionscopolymerisatpartikel befinden.

55

6. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,5 bis 1 Gew.-% kationisches Dispersionscopolymerisat, bezogen auf das Trockengewicht der Rohzellulosemasse, verwendet, wobei das polymere Retentionshilfsmittel und das kationische Dispersionscopolymerisat, jeweils bezogen auf deren Polymerengehalt, im Gewichtsverhältnis von 0,2:1 bis 0,01:1 eingesetzt werden.

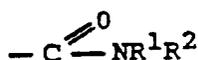
7. Verfahren zur Herstellung von geleimtem säurefreiem Rohpapier aus rohen Zellulosefasern in üblicher

wäßriger Suspension durch Masseleimung bei pH-Werten von 6,5 bis 7,5 unter Verwendung einer wäßrigen kationischen Kunststoffdispersion als Leimungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man als Leimungsmittel eine wäßrige kationische Copolymerisatdispersion entweder gleichzeitig mit einem polymeren Retentionshilfsmittel oder nach erfolgter Vordosierung des polymeren Retentionshilfsmittels, vorzugsweise bei normaler Temperatur, unter intensivem Rühren mit der wäßrigen Rohzellulosefasersuspension vermischt, gegebenenfalls unter Mitverwendung von inerten Füllstoffen, Pigmenten, Farbstoffen und üblichen Hilfsstoffen, gegebenenfalls von Füllstoffen auf Kalziumcarbonatbasis, wobei die kombinierte Verwendung der wäßrigen kationischen Copolymerisatdispersion mit dem polymeren Retentionshilfsmittel, die Einsatzmengen, Zusammensetzungen und Eigenschaftsmerkmale den Spezifikationen in den Ansprüchen 1 bis 6 entsprechen, und man das geleimte säurefreie Rohpapier in üblicher Weise isoliert und trocknet.

8. Säurefreies, in der Masse bei neutralem pH-Wert geleimtes Rohpapier in Form von flächigen Bahnen, Tafeln oder Formkörpern oder in Form von Flocken oder Vliesen, hergestellt nach dem Verfahren von Anspruch 7 unter Verwendung von Neutralleimungsmitteln nach Ansprüchen 1 bis 6.

### Claims

1. The use of an aqueous cationic plastics dispersion as a neutral sizing agent for the internal sizing of base paper stuff in a conventional aqueous suspension at a neutral pH for the production of acid-free base paper, which comprises intensively mixing an aqueous cationic copolymer dispersion having a minimum cation activity of 20  $\mu\text{mol/g}$  of solids, more than half of the cationic charge being located on the surface of the dispersion copolymer particles, the minimum film-forming temperature (MFT) of the dispersion being below 50°C, the glass temperature  $T_g$  of the copolymer being below 70° and above 0° and the mean particle diameter of the cationic dispersion copolymer particles being below 0.5  $\mu\text{m}$ , with the raw cellulose fiber suspension at a pH in the range from 6.5 to 7.5 in a quantity of up to 2% by weight of cationic dispersion copolymer, relative to the dry weight of the raw cellulose fibers, in combination with a polymeric retention aid, the weight ratio of the polymeric retention aid to the cationic dispersion copolymer being preferably 0.3:1 to 0.005:1, with the proviso that either the polymeric retention aid is added first and the cationic plastics dispersion is metered in afterwards or the two agents are metered separately at the same time into the aqueous cellulose fiber suspension with intensive mixing, if desired with the additional use of inert fillers, pigments, dyes and conventional auxiliaries, if appropriate of fillers based on calcium carbonate, and then isolating the acid-free base paper from the aqueous suspension in the conventional manner, preferably in the form of base paper webs or base paper board, and drying it.
2. The use as claimed in claim 1, wherein a polymeric retention aid from the group comprising polyamines, polyamidoamines, polyacrylamides which may be cationically modified, polymeric or copolymeric poly-salts based on diallyldimethylammonium chloride, cationic starch, guar derivatives and cationic polyvinyl alcohol is used.
3. The use as claimed in claim 1 and/or 2, wherein an aqueous cationic copolymeric plastics dispersion is used which is based on ethylenically unsaturated monomers and whose dispersion copolymer particles, in % by weight relative to the total quantity of monomer units in the copolymer, are built up from
- 60 to 95% by weight of ethylenically unsaturated monomers from the group comprising vinyl esters of (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-monocarboxylic acids, (meth)acrylates of (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-alcohols, vinylaromatics, vinyl chloride, ethylene, (meth)acrylonitrile and diesters of maleic acid and/or fumaric acid with (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-alcohols,
  - 2 to 20% by weight of ethylenically unsaturated, salt-forming water-soluble monomers having alkylammonium, alkylsulfonium or alkylphosphonium groups, preferably alkylammonium groups,
  - 2 to 20% by weight of ethylenically unsaturated monomers having at least one functional radical

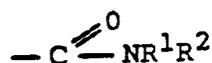


in which the substituents R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> can be identical or different and at least one is a (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkyl-etherified or unetherified (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylol group,

d) 0 to 5% by weight of further ethylenically unsaturated monomers, different from a) to c), having func-

tional radicals from the group comprising

5

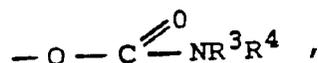


in which R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> can be identical or different and are H, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl, (C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>)-cycloalkyl or (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)-aralkyl,

10

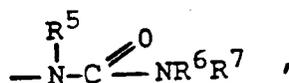
-OH, -Si(OR)<sub>3</sub>, R being (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl or (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl-etherified (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-hydroxyalkyl or acetyl, it being possible for the three substituents R to be identical or different,

15



in which R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> can be identical or different and are (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-alkyl, (C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>)-cycloalkyl or (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-aryl or -aralkyl,

20



in which R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> can be identical or different and are H, (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-alkyl, (C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>)-cycloalkyl or (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)-aryl or -aralkyl,

25

preferably monomers from the group comprising ethylenically unsaturated carboxylic acids, and the half-esters of dibasic unsaturated carboxylic acids with (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-alcohols, ethylenically unsaturated amides, ethylenically unsaturated hydroxyalkyl esters, it being possible for the end group of esters with polyalkylene glycol ether radicals to be etherified with an alkyl radical or aryl radical, ethylenically unsaturated silanes, ethylenically unsaturated urethanes, ethylenically unsaturated ureas, ethylenically unsaturated sulfonic acids or sulfonic acid derivatives, and ethylenically unsaturated phosphonic acids, or alkali metal salts or ammonium salts thereof,

30

e) 0 to 5% by weight of ethylenically unsaturated fluorine-containing monomers, preferably acrylates or methacrylates of partially fluorinated or perfluorinated (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-alkanols or partially fluorinated or perfluorinated (C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>)-alkylenes,

35

f) 0 to 5% by weight of ethylenically unsaturated carbonyl compounds, preferably from the group comprising vinyl methyl ketone, acrolein, crotonaldehyde, allyl acetoacetate and acetoacetoxyethyl (meth)acrylate,

40

g) 0 to 5% by weight of ethylenically unsaturated monomers capable of crosslinking, preferably from the group comprising ethylenically polyunsaturated or polyfunctional monomers, in particular divinylbenzene, diallyl phthalate and butanediol diacrylate, triethylene glycol dimethacrylate, allyl methacrylate, bisphenol A diethylene glycol dimethacrylate, triallyl cyanurate and methylene-bis-methacrylamide,

45

and the dispersion also contains

h) 0.1 to 10% by weight, preferably 0.2 to 6% by weight, relative to the total quantity of all monomer units in the copolymer, of emulsifiers and/or, if necessary, protective colloids, preferably from the group comprising the cationic, amphoteric and in particular nonionic surfactants and/or protective colloids.

4. The use as claimed in one or more of claims 1 to 3, wherein 0.05 to 0.2% by weight, preferably 0.05 to 0.1% by weight, relative to the raw cellulose dry weight, of polymeric retention aid is used.

50

5. The use as claimed in one or more of claims 1 to 4, wherein the aqueous cationic copolymer dispersion possesses a minimum cation activity of 20 to 200 μmol/g of solids, preferably of 50 to 200 μmol/g of solids, and 60 to 90% of the cationic charge is located on the surface of the dispersion copolymer particles.

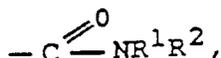
55

6. The use as claimed in one or more of claims 1 to 5, wherein 0.5 to 1% by weight of cationic dispersion copolymer, relative to the dry weight of the raw cellulose stuff, is used, the polymeric retention aid and the cationic dispersion copolymer, each relative to the polymer content thereof, being employed in a weight ratio from 0.2:1 to 0.01:1.

7. A process for producing sized acid-free base paper from raw cellulose fibers in a conventional aqueous suspension by internal sizing at a pH from 6.5 to 7.5 with the use of an aqueous cationic plastics dispersion as the sizing agent, which comprises mixing, with intensive stirring, an aqueous cationic copolymer dispersion as the sizing agent, either simultaneously with a polymeric retention aid or after preceding addition of the polymeric retention aid, preferably at normal temperature, with the aqueous raw cellulose fiber suspension, if desired with the additional use of inert fillers, pigments, dyes and conventional auxiliaries, if appropriate of fillers based on calcium carbonate, the combined use of the aqueous cationic copolymer dispersion with the polymeric retention aid, the quantities employed, the compositions and the property features corresponding to the specifications in any of claims 1 to 6, isolating the sized acid-free base paper in the conventional manner and drying it.
8. An acid-free base paper, internally sized at a neutral pH, in the form of two-dimensional webs, boards or moldings or in the form of flocks or nonwovens, produced by the process as claimed in claim 7 with the use of neutral sizing agents as claimed in any of claims 1 to 6.

### Revendications

1. Utilisation de dispersions aqueuses de polymères cationiques comme agents neutres d'encollage pour l'encollage en masse de masses de papier brut dans une suspension aqueuse habituelle, avec une valeur neutre de pH, pour la préparation de papier brut sans acide, caractérisée en ce que l'on mélange de façon intensive avec la suspension brute de fibres cellulosiques des dispersions aqueuses de polymères cationiques, avec une activité minimale cationique de 20  $\mu$ moles/g de matière solide (FS), la charge cationique, pour plus de la moitié, se trouvant sur la surface des particules de copolymères des dispersions, la température minimale de la formation de film (MFT) de la dispersion étant inférieure à 50°C, la température vitreuse  $T_g$  du copolymère étant inférieure à 70°C et supérieure à 0°C, et le diamètre moyen des particules de copolymères cationiques de la dispersion étant inférieur à 0,5  $\mu$ m, en combinaison avec des adjuvants de rétention polymères, le rapport pondéral entre l'adjuvant de rétention polymère et le polymère cationique de dispersion étant de préférence de 0,3:1 à 0,005:1, à une valeur de pH dans le domaine de 6,5 à 7,5 dans une quantité allant jusqu'à 2 % en poids de copolymère cationique de dispersion, calculée sur le poids sec des fibres brutes de cellulose, à la condition que soit on ajoute tout d'abord l'adjuvant de rétention polymère et on dose ensuite la dispersion de polymère cationique, soit on ajoute en même temps les doses des deux agents, de façon séparée, à la suspension aqueuse de fibres de cellulose, en mélangeant de façon intensive, éventuellement en utilisant en même temps des charges, pigments et colorants inertes et des additifs habituels, éventuellement des charges à base de carbonate de calcium, et on isole ensuite de la suspension aqueuse le papier brut dépourvu d'acide, de façon habituelle, de préférence sous forme de feuilles continues de papier brut ou de feuilles discontinues de papier brut, et on sèche.
2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'on utilise des adjuvants de rétention polymères du groupe des polyamines, des polyamidoamines, des polyacrylamides, qui peuvent être modifiés de façon cationique, des polymères ou des polysels de copolymères à base du chlorure de diallyldiméthylammonium, des amidons cationiques, des dérivés du guar, des alcools polyvinyliques cationiques.
3. Utilisation selon la revendication 1 et/ou la revendication 2, caractérisée en ce que l'on utilise des dispersions aqueuses de matières plastiques copolymères cationiques à base de monomères à insaturation éthylénique, dont les particules de copolymères de dispersions, rapportées en % en poids à la quantité totale d'unités monomères dans le copolymère, sont constituées de :
- a) de 60 à 95 % en poids de monomères à insaturation éthylénique, du groupe des esters vinyliques des acides monocarboxyliques en ( $C_1-C_{18}$ ), des esters (meth)acryliques des alcools en ( $C_1-C_{22}$ ), des vinylaromatiques, du chlorure de vinyle, de l'éthylène, du (méth)acrylonitrile, des diesters de l'acide maléique et/ou de l'acide fumarique avec des alcools en ( $C_1-C_{18}$ ),
  - b) de 2 à 20 % en poids de monomères à insaturation éthylénique formant des sels, solubles dans l'eau, avec des groupes d'alkylammonium, alkylsulfonium, alkylphosphonium de préférence des groupes alkylammonium,
  - c) de 2 à 20 % en poids de monomères à insaturation éthylénique avec au moins un reste fonctionnel

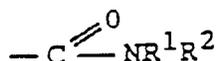


5

où les substituants R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> peuvent être identiques ou différents et au moins un représente un groupe alkylol en (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) éthéré par un alkyle en (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), ou non éthéré,

d) de 0 à 5 % en poids d'autres monomères à insaturation éthylénique, différents de a) à c), avec des restes fonctionnels des groupes -COOH,

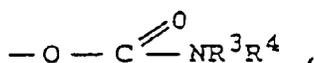
10



15

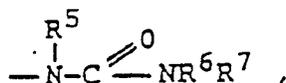
où R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> peuvent être identiques ou différents et représentent H, un alkyle en (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), un cycloalkyle en (C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>) ou un aralkyle en (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>), -OH, -Si(OR)<sub>3</sub>, où R représente un alkyle en (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ou un hydroxyalkyle (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) éthéré avec un alkyle en (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) où l'acétyle et les 3 substituants R peuvent être identiques ou différents,

20



25

où R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> peuvent être identiques ou différents et représentent un alkyle en (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), un cycloalkyle en (C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>) ou un aryle ou un aralkyle en (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>),



30

où R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> peuvent être identiques ou différents et représentent H, un alkyle en (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), un cycloalkyle en (C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>) ou un aryle ou aralkyle en (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>), de préférence des monomères du groupe des acides carboxyliques à insaturation éthylénique et des hémiesters d'acides carboxyliques insaturés bivalents avec des alcools en (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>), des amides à insaturation éthylénique; des hydroxyalkylesters à insaturation éthylénique, où les groupes d'extrémités des esters peuvent être éthérés avec des restes polyalkylène glycolether ayant un reste alkyle ou aryle, les silanes à insaturation éthylénique, les uréthane à insaturation éthylénique, les urées à insaturation éthylénique, les acides sulfoniques à insaturation éthylénique ou les dérivés d'acides sulfoniques à insaturation éthylénique, les acides phosphoriques à insaturation éthylénique, et leurs sels alcalins ou d'ammonium,

35

e) de 0 à 5 % en poids de monomères fluorés à insaturation éthylénique, de préférence les esters acryliques ou méthacryliques d'alcanols en (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) partiellement fluorés ou perfluorés ou les alkylènes en (C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>) partiellement fluorés ou perfluorés,

40

f) de 0 à 5 % en poids de composés carbonyles à insaturation éthylénique, de préférence du groupe de la vinylméthylcétone, de l'acroléine, du crotonaldéhyde, de l'allylacétoacétate, de l'acétoacétoxyéthyl(méth)acrylate,

45

g) de 0 à 5 % en poids de monomères à insaturation éthylénique et susceptibles de réticuler, de préférence du groupe des monomères à plusieurs insaturations éthyléniques ou multifonctionnels, en particulier le divinylbenzène, le phtalate de diallyle, le diacrylate de butanediol, le diméthacrylate de triéthylène glycol, le méthacrylate d'allyle, le diméthacrylate de bisphénol-A-diéthylène glycol, le cyanurate de triallyle, le méthylène-bis-méthacrylamide, et leur dispersion, et en outre,

50

h) de 0,1 à 10 % en poids, de préférence de 0,2 à 6 % en poids, par rapport à la quantité totale de toutes les unités monomères dans le copolymère, d'agents émulsifiants et/ou éventuellement de colloïdes de protection, de préférence du groupe des agents tensio-actifs, cationiques, amphotères et en particulier non ioniques et/ou de colloïdes protecteurs.

55

4. Utilisation selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'on utilise de 0,05 à 0,2 % en poids, de préférence de 0,05 à 0,1 % en poids, rapporté au poids sec de cellulose brute, d'adjuvant de rétention polymère.

- 5
5. Utilisation selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la dispersion aqueuse de co-polymères cationiques a une activité minimale cationique de 20 à 200  $\mu\text{moles/g}$  de FS, de préférence de 50 à 200  $\mu\text{moles/g}$  de FS, et en ce que de 60 à 90 % de la charge cationique se trouve à la surface des particules de copolymères de dispersion.
- 10
6. Utilisation selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'on utilise de 0,5 à 1 % en poids de copolymères cationiques de dispersion, rapporté au poids sec de la masse de cellulose brute, l'adjuvant polymère de rétention et le copolymère cationique de dispersion, chaque fois rapportés à leur teneur en polymères sont utilisés dans des rapports pondéraux de 0,2:1 à 0,01:1.
- 15
7. Procédé pour préparer un papier brut encollé dépourvu d'acide à partir de fibres brutes de cellulose, dans une suspension aqueuse habituelle, par encollage en masse à des valeurs de pH de 6,5 à 7,5, en utilisant comme agent d'encollage une dispersion aqueuse de polymères cationiques, caractérisé en ce que l'on mélange avec la suspension aqueuse de fibres brutes de cellulose, sous agitation intensive, une dispersion aqueuse de copolymère cationique soit en même temps qu'un adjuvant de rétention polymère, soit après avoir ajouté une dose de l'adjuvant de rétention polymère, de préférence à la température normale, éventuellement en utilisant aussi des charges, pigments, colorants, et adjuvants habituels inertes, éventuellement en utilisant des charges à base de carbonate de calcium, l'utilisation combinée de la dispersion aqueuse de copolymères cationiques et de l'adjuvant de rétention polymère, les quantités d'utilisation, les compositions et les caractéristiques des propriétés étant conformes aux spécifications des revendications 1 à 6, et en ce que l'on isole et on sèche de façon habituelle le papier brut dépourvu d'acide encollé.
- 20
- 25
8. Papier brut, dépourvu d'acide, encollé dans sa masse a une valeur de pH neutre, sous forme de feuilles continues plates, de feuilles discontinues ou de corps mis en forme ou sous forme de flocons ou de non tissés, produits selon le procédé de la revendication 7, en utilisant des agents d'encollage neutres selon les revendications 1 à 6.
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55