

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑳ Anmeldenummer: **83112302.1**

⑥ Int. Cl. 3: **D 21 H 3/02, D 21 D 3/00**

㉑ Anmeldetag: **07.12.83**

③① Priorität: **08.12.82 DE 3245390**
20.10.83 DE 3338087
20.10.83 DE 3338088

⑦① Anmelder: **Giulini Chemie GmbH, Giulinistrasse 2,**
D-6700 Ludwigshafen/Rhein (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **04.07.84**
Patentblatt 84/27

⑦② Erfinder: **Hechler, Erwin, Dr. Dipl.-Chem., Julius**
Leber-Strasse 36, D-6800 Mannheim 1 (DE)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI LU**
NL SE

⑦④ Vertreter: **Benatzky, Erika, Dr.,**
Giulinistrasse 2 Postfach 150480,
D-6700 Ludwigshafen/Rh. (DE)

⑤④ **Mittel und Verfahren zur Neutralleimung.**

⑤⑦ Mittel zur Neutralleimung von Papier, Karton, Pappen und anderen cellulosehaltigen Materialien, bestehend aus Wasser, einem mit Wasser unbegrenzt mischbaren Lösungsmittel, insbesondere Alkohol, einer basisch reagierenden Verbindung, Alkalialuminat und einer Leimungskomponente. Bei der Leimung mit diesem Mittel wird die faserhaltige Suspension vor oder nach Zugabe des Leimungsmittels mit einem Retentionsmittel vermischt, wobei das Leimungsmittel durch Neutralisation aktiviert wird.

EP 0 112 525 A1

- 1 -

Mittel und Verfahren zur Neutralleimung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Masseleimungsmittel für Papier, Karton, Pappe und andere cellulosehaltige Materialien im neutralen Bereich,
5 sowie ein einstufiges Verfahren zur Masseleimung mit diesem Mittel.

Ein wichtiges und seit langem eingesetztes Zusatzmittel bei der Leimung in der Papierindustrie ist bekanntlich Aluminiumsulfat, das die Ausfällung
10 und Fixierung der Leimungskomponente, z.B. Kolophoniumharz, auf der Cellulosefaser bewirkt. Der sich aufgrund der hydrolytischen Spaltung einstellende pH-Wert liegt hierbei jedoch - in Abhängigkeit von der Aluminiumsulfatkonzentration - zwischen 4,2
15 und etwa 4,8, also im deutlich sauren Bereich. Das kann zu Korrosionserscheinungen an Sieben und Maschinenteilen führen. Außerdem weist so gefertigtes Papier eine geringe Alterungsbeständigkeit und verminderte mechanische Festigkeit auf. Besonders nachteilig wirkt sich der saure pH-Bereich dann aus,
20 wenn Papiere erzeugt werden sollen, die im Strich oder in der Masse Calciumcarbonat, z.B. durch Altpapiereintrag, enthalten, da die Zersetzung des Calciumcarbonates bereits in der Nähe des Neutralpunktes (pH 6,5), wenn auch schwach, beginnt. Sowohl die Kohlensäureentwicklung als auch die in Lösung gehende Calciumionen können zu erheblichen Störungen in der Papiererzeugung führen und die Papierleimung verschlechtern.

30 Es hat aus diesem Grunde nicht an Versuchen gefehlt, die in der Papierleimung bei Verwendung von Aluminiumsulfat als Flockungs- und Fixierungsmittel

zu beobachtenden Nachteile und Schwierigkeiten zu beheben. Versuche, durch Anhebung des pH-Bereiches, etwa durch Verminderung der Aluminiumsulfatmenge und Ersatz des "eingesparten" Aluminiumsulfats durch ein kationisches Retentionsmittel, haben jedoch nicht den angestrebten Erfolg gezeigt. Der pH-Wert der Fasersuspension konnte damit lediglich auf Werte von ca. 5,0 angehoben werden, da Mindestmengen an Aluminiumsulfat für eine gute Leimung unabdingbar sind.

Aus der US-PS 3 540 980 ist weiterhin auch bekannt geworden, daß das Aluminiumsulfat ganz oder teilweise durch wasserlösliches Aluminat ersetzt werden kann. Dabei wird die zu leimende wäßrige Fasersuspension zunächst mit so viel Aluminatlösung versetzt, bis sich ein pH-Wert von mindestens 9 einstellt. Anschließend wird der pH-Wert mittels einer anorganischen Säure oder eines sauer reagierenden Salzes, z.B. Schwefelsäure oder Aluminiumsulfat, auf einen pH-Wert nicht kleiner als 4,5 gesenkt. Das während der Neutralisation erzeugte Aluminiumhydroxid bewirkt nach Zugabe des Harzleimes die Ausflockung des Aluminiumresinates und die gebildeten Aluminiumionen fixieren das Resinat auf der Faser. Unter den angegebenen Bedingungen führt der teilweise oder vollständige Ersatz des Aluminiumsulfates durch Natriumaluminat zu der gewünschten Erhöhung des pH-Wertes, ohne daß eine Leimungsver schlechterung beobachtet wird. Aluminiumsulfat ist demnach zur Ausflockung von Harzleim und dessen Fixierung an den Cellulosefasern nicht mehr erforderlich, es kann durch Natriumaluminatzugabe und anschließende pH-Wert-Änderung substituiert werden.

Ein Nachteil des vorstehenden Verfahrens wird nun darin gesehen, daß es zweistufig ist und beide Verfahrensstufen in hochverdünnten Stoffsuspen-
sionen ablaufen müssen, Nebenreaktionen und Betriebs-
5 störungen sind bei abgeänderten Verfahrensparametern unvermeidlich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Mittel und ein Verfahren zur Neutralleimung von
Papier, Karton und anderen cellulosehaltigen Mate-
10 rialien zu finden, bei denen die vorstehenden Schwierigkeiten und Nachteile eliminiert sind.

Die Lösung der gestellten Aufgabe basiert auf der Erkenntnis, daß das bekannte Leimungsverfahren
dadurch verbessert, insbesondere kostengünstiger
15 ausgeführt werden kann, wenn die Leimung mit einem Mittel durchgeführt wird, das sowohl das Aluminat als auch den Harzleim enthält, und zwar derart, daß die Ausfällung des Leimharzes als Aluminiumresinat in dem Leimungsmittel ausgeschlossen ist. Die Aus-
20 fällung soll erst nach Einmischung des Leimungsmittels und kationischen Retentionsmittels in die Fasersuspension erfolgen.

Gelöst wird die gestellte Aufgabe mit einem Leimungs-
mittel, das aus Wasser, einem mit Wasser unbegrenzt
25 mischbaren organischen Lösungsmittel, einer basisch reagierenden Verbindung, einem Alkaliälu-
minat und einem Leimharz besteht. Als organisches Lösungsmittel sind wasserlösliche Alkohole, beispiels-
weise Methanol, Äthanol und Isopropanol, einsetz-
30 bar, jedoch können auch wasserlösliche Ketone, z.B. Aceton u.a., eingesetzt werden. Das Gewichtsverhältnis Alkohol : Leimungskomponente sollte zwischen 10 : 1 und 1 : 2 liegen, beträgt vorteilhafterweise

jedoch 5 : 1 bis 0,5 : 1. Die Menge des organischen Lösungsmittels ist abhängig von Löslichkeit und Menge der organischen Leimungskomponente, die im Leimungsmittel gemäß der Erfindung vollständig gelöst sein muß.

Als basisch reagierende Verbindung werden zweckmäßigerweise Natrium- oder Kaliumhydroxid eingesetzt, und zwar in solchen Mengen, daß der pH-Wert im Leimungsmittel bei etwa 12 liegt, die Ausfällung von Aluminiumhydroxid also vermieden wird. Gegebenenfalls dient die zugesetzte Alkalimenge auch zur Verseifung der Leimungskomponente, die 100%ig sein sollte, beispielsweise Verseifung einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure mit 12 bis 23 C-Atomen.

Die Leimungskomponente kann ein Kolophonium- oder Tallharz, eine Harzseife oder ein Trockenharzleim sein. Auch Fettsäuren mit 12 bis 23 C-Atomen sind einsetzbar. Die Kolophonium- und Tallharze können selbstverständlich auch als Addukte von Malein- oder Fumarsäure vorliegen (Diels-Alder'sche-Dien-synthese).

Die Herstellung des neuen Leimungsmittels kann in sehr einfacher Weise durch Mischung der Komponenten bei Raumtemperatur durchgeführt werden, und zwar derart, daß in eine Wasservorlage, verwendet wird enthärtetes oder härtestabilisiertes Wasser, zunächst festes Alkalialuminat oder eine wäßrige Alkalialuminatlösung eingetragen wird. Zur Vermeidung von Ausfällungen und gegebenenfalls Verseifung der Leimungskomponente wird Natriumhydroxid in fester oder gelöster Form eingetragen. Abschließend werden Alkohol und Leimungskomponente unter Rühren eingetragen. Es wird so lange gerührt, bis vollstän-

dige Lösung der Leimungskomponente eingetreten ist. Bezogen auf den gesamten Wirkstoffgehalt, liegt der Alkaligehalt des neuen Leimungsmittels zwischen 5 und 30 Gew.%, der Natriumaluminatgehalt zwischen 5
10 und 50 Gew.% und der Gehalt der Leimungskomponente zwischen 40 und 85 Gew.%.

Die Enthärtung oder Härtestabilisierung ist zur Vermeidung von Ausfällungen erforderlich und erfolgt nach bekannten Verfahren (z.B. mit Ethylendiamintetraessigsäure und Nitrilotriessigsäure).
10

Das neue Leimungsmittel kann unmittelbar in die zu leimende Faserstoffsuspension eingetragen werden. Nach Vermischung im Pulper oder in einer nachgeschalteten Bütte erfolgt die Aktivierung des Leimungsmittels mittels Säuren und/oder sauer reagierenden Salzen, wobei die Säure- und/oder Salzmenge so bemessen wird, daß ein pH-Wert von etwa 7 erreicht wird.
15

Als Aktivator können alle organischen und anorganischen Säuren eingesetzt werden, die mit den Aluminiumionen weder unlösliche Salze noch Komplexverbindungen bilden. Bei Neutralisation auf einen pH-Wert von 6,8 - 7,2 werden mit dem neuen Leimungsmittel vorzügliche Ergebnisse erhalten. Neben Schwefelsäure und Aluminiumsulfat haben sich auch Ameisensäure und Essigsäure in den durchgeführten Versuchen bestens bewährt. Kationische Retentionsmittel verbessern die Fixierung von Faser- und Füllstoff sowie Leimungsmittel erheblich. Die Menge ist abhängig von der Art des Retentionsmittels. 0,02 bis 30
0,2 Gew.%, bezogen auf Stoffansatz, sollten jedoch genügen.

Nach einer anderen Verfahrensversion kann in die wäßrige Suspension von Cellulosefasern soviel Leimungsmittel eingetragen werden, bis ein pH-Wert von maximal 9 erreicht ist. Anschließend wird kationenaktives Retentionsmittel, insbesondere ein kationenaktives polymeres Retentionsmittel, eingetragen, darin homogen verteilt und das Leimungsmittel durch pH-Wert-Einstellung auf 7,2 bis 7,5 aktiviert. Zweckmäßigerweise trägt man soviel Leimungsmittel in die wäßrige Suspension ein, bis ein pH-Wert von 7,5 bis 8 bzw. 7,6 bis 8 erreicht ist.

Als kationenaktive Retentionsmittel können wie bei der bereits beschriebenen Verfahrensversion Polyäthylenimin, kationische Stärkederivate, Polyacrylamid, Polymethacrylamid in die wäßrige Suspension eingetragen werden. Quartäre Stickstoffverbindungen können ebenso eingesetzt werden wie kationaktive Polymere. Mengen von 0,1 bis 0,5 Gew.%, bezogen auf den Fasergehalt der wäßrigen Suspension, reichen zur Erzielung einer guten Masseleimung aus, während das Leimungsmittel in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.%, bezogen auf den Fasergehalt der Suspension und berechnet als Feststoffgehalt, eingesetzt wird. In manchen Fällen dürften Retentionsmittelmengen ab 0,02 Gew.%, bezogen auf den Stoffansatz, genügen.

Die Aktivierung des Leimungsmittels kann wie bei dem vorstehenden Verfahren mittels Säuren und/oder sauer reagierenden Salzen erfolgen. Organische und anorganische Säuren, die mit den Aluminiumionen weder unlösliche Salze noch Komplexverbindungen bilden, sind geeignet. Neben Schwefelsäure und Aluminiumsulfat haben sich Ameisensäure und Essigsäure bestens bewährt.

Wie sich weiterhin gezeigt hat, kann man das neue Verfahren auch derart ausüben, daß man in die wäßrige Suspension von Cellulosefasern mit einem pH-Wert kleiner als 7, insbesondere 6,5 bis 6,8, zunächst ein kationaktives polymeres Retentionsmittel einträgt und dann homogen verteilt. Anschließend trägt man soviel Leimungsmittel ein, bis ein pH-Wert größer 7 erreicht ist. Es sollte soviel Leimungsmittel in die wäßrige Suspension eingetragen werden, bis ein pH-Wert von 7,5 bis 8 erreicht ist. Der pH-Wert der Cellulosefasersuspension sollte nicht unterhalb 6 liegen.

Als kationaktives Retentionsmittel können die vorerwähnten Mittel eingesetzt werden, und zwar in Mengen von 0,02 bis 0,5 Gew.%, bezogen auf den Fasergehalt der wäßrigen Suspension.

Anhand der nachstehenden Beispiele soll der Erfindungsgegenstand noch näher erläutert werden.

Herstellung des Leimungsmittel

Beispiel 1

In einem Rührgefäß werden 570 Gewichtsteile enthärtetes Wasser vorgelegt. In diese Vorlage rührt man 145 Gewichtsteile Natriumaluminat-Lösung mit einem Al_2O_3 -Gehalt von 19 % und 25 Gewichtsteile Natriumhydroxid ein. Sobald die Komponenten gelöst sind, werden 135 Gewichtsteile Isopropanol zugegeben, anschließend 125 Gewichtsteile einer Mischfettsäure, deren Titer 19, Säurezahl 200, Verseifungszahl 200 und Jodzahl 105 beträgt. Es wird so lange gerührt, bis eine klare Lösung vorliegt. Der Wirkstoffgehalt des Neutralleimungsmittels beträgt 20 Gew.%.

Beispiel 2

Wie im Beispiel 1 werden in einem Rührgefäß 645
Gewichtsteile Wasser vorgelegt. Nach Eintrag von
5 50 Gewichtsteilen 50%iger Natriumhydroxidlösung
und 45 Gewichtsteilen festen Natriumaluminat in
Pulverform wird bis zur vollständigen Lösung ge-
rührt. Dann läßt man 135 Gewichtsteile Isopropanol
zulaufen und verteilt 125 Gewichtsteile verstärkten
10 Pulverharzleimes darin. Nach vollständiger Auflö-
sung des Pulverleimes liegt eine schwach gelb gefärb-
te Lösung vor, der zur Stabilisierung 1 Gewichts-
teil Sorbitol beigemischt wird. Der Wirkstoffgehalt
des Leimungsmittels beträgt etwa 20 Gew.%.

Beispiel 3

15 In einem Rührgefäß werden 630 Gewichtsteile enthär-
tetes Wasser vorgelegt. Dann werden in das Wasser
100 Gewichtsteile Natriumaluminatlösung mit einem
Gehalt von 19% Al_2O_3 und 25 Gewichtsteile festes
Natriumhydroxid eingetragen. Nachdem sich die Kom-
20 ponenten gelöst und verteilt haben, erfolgt die
Zugabe von 160 Gewichtsteilen Isopropanol. An-
schließend wird ein Gemisch aus 100 Gewichtsteilen
Balsamharz und 10 Gewichtsteilen eines mit Malein-
säure umgesetzten Kolophoniumharzes in das Rührge-
25 fäß eingetragen. Es wird solange weitergerührt, bis
sämtliche Komponenten in Lösung gegangen sind.

Beispiel 4

In einem Rührgefäß, in welchem sich 75 Gewichtsteile
Ethanol befinden, werden 50 Gewichtsteile zerklei-
30 nertes Kolophoniumharz und 5 Gewichtsteile mit Male-
insäure umgesetztes Kolophoniumharz solange gerührt,
bis sich die Festbestandteile vollständig gelöst
haben. Dann trägt man unter Rühren 50 Gewichtsteile
Natriumaluminatlösung mit einem Al_2O_3 -Gehalt von
35 19 Gew.% und 25 Gewichtsteile einer 50%igen Natri-

umhydroxidlösung ein. Zuletzt gibt man noch 101 Gewichtsteile enthärtetes Wasser zu. Man erhält eine rotbraune Lösung mit einem Feststoffgehalt von 27,4 %.

5 Beispiel 5

365 Gewichtsteile Brauchwasser (Stadtwasser) mit einem Härtegrad von 25^od.H. werden in ein Rührgefäß gepumpt und mit 1 Gewichtsanteil Ethylendiamintetraessigsäure bzw. Nitrilotriessigsäure versetzt. 10 Unter Rühren trägt man dann 200 Gewichtsteile einer Natriumaluminatlösung mit einem Al₂O₃-Gehalt von 19 Gew.%, 35 Gewichtsteile Natriumhydroxid in Schuppenform und 200 Gewichtsteile Ethanol ein. Man rührt solange, bis sich eine klare Lösung gebildet hat. 15 160 Gewichtsteile gemahlene Kolophonium und 40 Gewichtsteile gemahlene Maleinsäure umgesetztes Kolophoniumharz werden anschließend eingetragen und solange gerührt, bis alle Feststoffe gelöst sind. Als Endprodukt liegt eine rotbraune 20 klare Lösung mit einem Feststoffgehalt von 30 % vor.

Beispiel 6

In ein Rührgefäß werden 365 Gewichtsteile härtestabilisiertes Leitungswasser eingetragen und mit 200 Gewichtsteilen Natriumaluminatlösung (19% Al₂O₃-Gehalt) versetzt. Dann trägt man 35 Gewichtsteile 25 Natriumhydroxid in Schuppenform ein. In die Lösung wird ein Alkoholgemisch, bestehend aus 160 Gewichtsteilen Ethanol und 40 Gewichtsteilen Methanol, eingebracht und solange gerührt, bis eine klare Lösung 30 entstanden ist. Dann erfolgt die Zugabe von 200 Gewichtsteilen gemahlene Kolophonium mit einem Maleinierungsgrad von etwa 10 %. Das Endprodukt ist eine rotbraune durchsichtige Flüssigkeit mit einem Feststoffgehalt von 30 %.

MasseleimungBeispiel 7

Der Faserstoffansatz für den in diesem Beispiel vorgenommenen Leimungsvorgang besteht aus 85 Gew.% Zellstoff (50% Fichtesulfitzellstoff, 50% gebleichter Kiefernulfatzellstoff), 10 Gew.% Kreide (Füllstoff) und 5 Gew.% wasserlöslicher Stärke. Der Mahlgrad der Mischung liegt bei etwa 30⁰SR. Die Leimung wird an einem 3 %igen Faserstoffeinsatz vorgenommen. Zu diesem Ansatz gibt man so viel Leimungsmittel nach Beispiel 1, bis die wirksame Leimungsmittelmenge im Ansatz 2,5 Gew.%, bezogen auf den Faserstoff, beträgt. Nach Vermischung wird die Suspension in die Mischbütte gepumpt und mit verdünnter Schwefelsäure (50 %ig) auf einen pH-Wert von 6,8 gebracht. Sodann wird in üblicher Weise ein kationisches Retentionsmittel zudosiert.

Nach Blattbildung und Trocknung erhält man ein vollgeleimtes Papier mit einer Tintenschwimmdauer von über 8 Minuten und einen Cobb ⁽⁶⁰⁾-Wert von kleiner als 30. Der Flächengewichtsbereich des geleimten Papieres liegt zwischen 110 und 120 g/m².

Beispiel 8

Ein holzhaltiger Stoffansatz wird zu einem halbgeleimten Druckpapier verarbeitet. Zu diesem Zweck wird der Zellstoff zunächst in einem Pulper aufbereitet, dann gemahlen und einer Mischbütte zugeführt. In der Mischbütte wird der 3,5 %ige Stoffansatz unter ständigem Rühren mit einem Leimungsmittel nach Beispiel 2 versetzt, und zwar gibt man auf jeweils 100 Gewichtsteile Stoffansatz 5 Gewichtsteile des 20 %igen Leimungsmittels. Nach guter Durchmischung wird die Suspension in eine Zwischenbütte gepumpt und dort mittels 10 %iger Salzsäure

aktiviert. Die Aktivierung ist bei pH 6,8 beendet.
Zur Verbesserung der Fixierung von Faser- und Füll-
stoff sowie Leimungsmittel wird dann noch ein
kationisches Retentionsmittel, wie in Beispiel 7,
5 zugesetzt.

Die geleimte Masse wird zu Papier verarbeitet, das
einen Aschegehalt von 15 Gew.% (Kaolingehalt) und
ein Flächengewicht von 70 g/cm² aufweist. Der
Cobb⁽⁶⁰⁾-Wert beträgt 45.

10 Beispiel 9

In einem Altpapier verarbeitenden Betrieb, der mit
sehr eng geschlossenen Wasserkreislauf arbeitet,
wird Verpackungspapier hergestellt. Schmutzfracht
und Härtegrad liegen demnach hoch (Härtegrade
15 größer 100^od.H.)

In eine Mischbütte wird Leimungsmittel nach Bei-
spiel 2 eingetragen und dort mit dem Altpapieran-
satz gut vermischt. Auf 100 g Altpapier kommen je-
weils 2,25 Gew.% Wirkstoff des Leimungsmittels. Die
20 Aktivierung wird in einer Zwischenbütte mit ver-
dünnter Schwefelsäure (50 %ig) bzw. Aluminiumsulfat
durchgeführt. Der pH-Wert beträgt bei der Aktivierung
6,7 bzw. 6,8 und die Stoffdichte 3,0 %; auch wird
ein kationisches Retentionsmittel zugegeben. Das
25 vollgeleimte Packpapier weist ein Flächengewicht
von 110 bzw. 120 g/m² auf.

Beispiel 10

In einer Mischbütte mit einem Inhalt von 25 m³
Fassungsvermögen liegt vor eine Stoffsuspension
30 von 4 % Stoffdichte. Es handelt sich in diesem Fall
um einen aufgelösten Faserstoff, bestehend aus 55 %
Mischpapierabfällen, 25 % Wellpappeabfällen und 20 %
Kartonabfällen. Der pH-Wert der Suspension liegt
bei 6,9. In diese trägt man nun 125 kg des 20 %igen

Neutralleimungsmittels nach Beispiel 3 ein. Damit steigt der pH-Wert auf 8,35 an. Nachdem der Leimungsstoff sich gut mit der Faserstoffsuspension vermischt hat, werden 1,5 kg Polyäthylenimin zudo-
5 siert und gleichmäßig in der Stoffmasse verteilt. der pH-Wert der Suspension ändert sich dabei nicht. Nun läßt man den Aktivator (verdünnte Schwefel-
säure) langsam in die Bütte zulaufen, bis sich ein
10 pH-Wert im Bereich von 7,3 eingestellt hat. Die Weiterverarbeitung auf der Maschine erfolgt in üblicher Weise, und man erhält am Ende eine Pappe, die einen Cobb-Wert (60 Sek.) zwischen 50 und 75 aufweist.

Beispiel 11

15 Die neutrale Masseleimung wird mit einem Stoffansatz vorgeführt, der aus 50 % gebleichtem Fichtesulfitzellstoff und 50 % angebleichtem Holzschliff besteht. Zu dem Stoffansatz, der sich in einer Mischbütte befindet, eine Stoffdichte von 4 % und einen pH-
20 Wert von 6,5 aufweist, wird ein stark kationisches Retentionsmittel (ein Polyäthylenimin, und zwar das Handelsprodukt Polyimin SK) in Mengen von 0,2 Gew.%, bezogen auf den Fasergehalt, eingetragen. Nach guter Durchmischung erfolgt die Zugabe von 2 % Leimungs-
25 mittel (100 %ig), hergestellt nach Beispiel 3. Anschließend wird die Masse in der Maschinenbütte umgepumpt und dabei mit etwa der fünffachen Wassermenge (bez. auf Volumen) verdünnt und auf die notwendige Auflaufkonsistenz von etwa 0,8 % gebracht.
30 Nach Entwässerung und Trocknung der Papierbahn liegt ein vorzüglich geleimtes Papier vor.

Beispiel 12

Die Masseleimung wird wie im Beispiel 7 durchgeführt, jedoch ohne Zusatz von Stärke. Mit dem Leimungs-

mittel nach Beispiel 4 erhält man ein vollgeleimtes
Papier mit einem Cobb⁽⁶⁰⁾-Wert von kleiner als
30 bei einem Flächengewicht des Papierses von
70 g/m².

P A T E N T A N S P R Ü C H E

- 1) Mittel zur Neutralleimung von Papier, Karton, Pappen und anderen cellulosehaltigen Materialien durch Ausfällung der Leimungskomponente mit Natriumaluminat, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel aus Wasser, einem mit Wasser unbegrenzt mischbarem organischen Lösungsmittel, einer basisch reagierenden Verbindung, einem Alkali-aluminat und einer Leimungskomponente besteht.
5
- 2) Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als organisches Lösungsmittel Alkohol, enthält.
10
- 3) Mittel nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis Alkohol zur Leimungskomponente 0,5:1 bis 5:1 beträgt.
15
- 4) Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als basisch reagierende Verbindung Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und/oder Ammoniumhydroxid enthält.
- 5) Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als Leimungskomponente eine gesättigte oder ungesättigte Fettsäure mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen enthält.
20
- 6) Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es als Leimungskomponente vollständig verseifte Fettsäure enthält.
25
- 7) Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als Leimungskomponente Kolo-phoniumharz enthält.

- 8) Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als Leimungskomponente Tallharz enthält.
- 5 9) Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als Leimungskomponente ein mit Maleinsäure oder Fumarsäure umgesetztes Kolophoniumharz enthält.
- 10 10) Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als Leimungskomponente ein mit Fumar- oder Maleinsäure umgesetztes Tallharz enthält.
- 15 11) Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es 5 bis 30 Gew.% Alkalien, 10 bis 50 Gew.% Aluminat und 40 bis 85 Gew.% Leimungskomponente enthält.
- 12) Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es als Stabilisierungsmittel 0,25 Gew.% Sorbitol, bezogen auf den Feststoffgehalt des Mittels, enthält.
- 20 13) Verfahren zur Neutralleimung von Papier, Karton, Pappe und anderen cellulosehaltigen Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß man das Leimungsmittel gemäß den vorstehenden Ansprüchen in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.%, bezogen auf den Fasergehalt
25 der Suspension und berechnet als Feststoffgehalt, einsetzt, aktiviert und mit einem Retentionsmittel, insbesondere polymeren Retentionsmittel, kationisiert.
- 30 14) Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man das Leimungsmittel in die Fasersuspension einträgt, homogen verteilt, aktiviert und mit einem Retentionsmittel kationisiert.

- 5
- 15) Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aktivierung durch Neutralisation mit anorganischen oder organischen Säuren auf einen pH-Wert um 7, insbesondere 6,8 bis 7,2, durchführt.
- 16) Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aktivierung durch Neutralisation mit sauer reagierenden Salzen durchführt.
- 10
- 17) Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aktivierung mit Schwefelsäure oder Ameisensäure durchführt.
- 18) Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aktivierung mit Aluminiumsulfat durchführt.
- 15
- 19) Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man in eine wäßrige Suspension von Cellulosefasern soviel Leimungsmittel gibt, bis ein pH-Wert von maximal 9 erreicht ist, anschließend ein kationaktives polymeres Retentionsmittel einträgt, darin homogen verteilt und das Leimungsmittel durch pH-Wert-Einstellung auf etwa 7, insbesondere 7,2 bis 7,5, aktiviert.
- 20
- 20) Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß man soviel Leimungsmittel in die wäßrige Suspension einträgt, bis ein pH-Wert von 7,6 bis 8 erreicht ist.
- 25
- 21) Verfahren nach den Ansprüchen 19 und 20, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aktivierung durch Neutralisation mit anorganischen oder organischen Säuren durchführt.
- 30

- 22) Verfahren nach den Ansprüchen 19 und 20, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aktivierung durch Neutralisation mit sauer reagierenden Salzen durchführt.
- 5 23) Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aktivierung mit Aluminiumsulfat durchführt.
- 24) Verfahren nach den Ansprüchen 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aktivierung mit Schwefelsäure oder Ameisensäure durchführt.
- 10
- 25) Verfahren nach den Ansprüchen 13 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß man als kationaktives Retentionsmittel Polyäthylenimin, kationische Stärke Polyacrylamid, Polymethacrylamid und/oder eine quartäre Stickstoffverbindung in die wäßrige Suspension einträgt.
- 15
- 26) Verfahren nach den Ansprüchen 13 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß man das aktive Retentionsmittel in Mengen von 0,1 bis 0,5 Gew.%, bezogen auf den Fasergehalt der wäßrigen Suspension, einträgt.
- 20
- 27) Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die eine wäßrige Suspension von Cellulosefasern mit einem pH-Wert von 6,5 bis 6,9 zunächst ein kationaktives polymeres Retentionsmittel einträgt und darin homogen verteilt und anschließend soviel Leimungsmittel einträgt, bis ein pH-Wert größer 7 erreicht ist.
- 25
- 28) Verfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß man soviel Leimungsmittel in die wäßrige Suspension einträgt, bis ein pH-Wert von 7 bis 8 erreicht ist.
- 30

- 29) Verfahren nach den Ansprüchen 27 und 28, dadurch gekennzeichnet, daß man als kationaktives Retentionsmittel Polyäthylenimin, kationaktive Stärke, Polyacrylamid, Polymethacrylamid und/oder eine quartäre Stickstoffverbindung in die wäßrige Suspension einträgt.
- 5
- 30) Verfahren nach den Ansprüchen 27 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß man das aktive Retentionsmittel in Mengen von 0,02 bis 0,5 Gew.%, bezogen auf den Fasergehalt der wäßrigen Suspension, einträgt.
- 10



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
A	DE-B-1 036 429 (A. SCHNEIDER) * Insgesamt *	1,7,13 ,16,18	D 21 H 3/02 D 21 D 3/00
A	DE-A-2 924 947 (GIULINI CHEMIE) * Insgesamt *	1,4-6, 11	
A	DE-A-2 321 680 (GEBRÜDER GIULINI) * Insgesamt *	1,4-6, 11	
A	EP-A-0 058 818 (DYNAMIT NOBEL) * Ansprüche 1-3 *	1-3	
A	DE-B-1 028 077 (GENERAL ELECTRIC) * Ansprüche 1,2 *	1,2	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
A	US-A-2 680 073 (J.B. DAVIDSON et al.) * Spalten 1-20; Beispiel 3c *	1,2,13	D 21 D D 21 H
A	US-A-3 433 658 (M.J. D'ERRICO et al.) * Insgesamt *	1-4,7- 10	
A	DE-B-1 136 044 (CHEMISCHE FABRIK BRÜHL) * Insgesamt *	1-4,7	
--- -/-			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 08-03-1984	Prüfer NESTBY K.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			Seite 2
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
A	US-A-3 577 402 (R.A. DORBRANSKY) * Insgesamt *	1, 4, 7-10, 12	
A	US-A-2 749 316 (K.B. COATES) * Insgesamt *	1, 12	
A	DE-A-2 031 293 (HERCULES) * Insgesamt *	7-10, 13-18, 25-30	
A	FR-A-1 279 460 (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE)		
D, A	US-A-3 540 980 (H.L. JONES)		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
A	US-A-1 929 205 (C.E. LIBBY)		
A	TAPPI JOURNAL, Band 65, Nr. 11, November 1982, Seiten 105-109, Atlanta, GA., US J. Marton et al.: "Some new principles to optimize rosin sizing"		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 08-03-1984	Prüfer NESTBY K.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	