

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift : 30.12.86

(51) Int. Cl.⁴ : D 21 H 3/02, C 08 L 93/04

(21) Anmeldenummer : 83104303.9

(22) Anmeldetag : 02.05.83

(54) Neutralleimungsmittel für cellulosehaltige Flächengebilde, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung.

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung : 07.11.84 Patentblatt 84/45

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : 30.12.86 Patentblatt 86/52

(84) Benannte Vertragsstaaten : AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(56) Entgegenhaltungen :

**EP-A- 0 037 055
DE-B- 1 122 200
DE-B- 1 130 955
DE-B- 1 290 649
DE-C- 820 049
FR-A- 2 214 738
GB-A- 582 157
GB-A- 1 078 648
US-A- 2 116 768
US-A- 2 288 060
US-A- 2 401 090
US-A- 3 186 900
US-A- 3 966 654**

**(73) Patentinhaber : Klebstoffwerke Collodin Dr.Schultz & Nauth GmbH
Vilbeler Landstrasse 20
D-6000 Frankfurt 61 (Fechenheim) (DE)**

**(72) Erfinder : Schultz, Wolf-Stefan, Dr.-Ing.
Dieburger Strasse 21
D-6000 Frankfurt 61 (DE)**

**(74) Vertreter : Beil, Hans Christoph, Dr. et al
Beil, Wolff und Beil Rechtsanwälte Adelonstrasse 58
D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)**

EP 0 123 708 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Neutralleimungsmittel für cellulosehaltige Flächengebilde, enthaltend
(a) mindestens ein mit einer carboxylgruppenhaltigen dienophilen Verbindung modifiziertes Kolophoniumharz,

- (b) ein tierisches oder pflanzliches, aufgeschlossenes Protein,
- 5 (c) gegebenenfalls ein Polyaminderivat als Fixiermittel und
- (d) gegebenenfalls übliche Streckmittel, Zuschlagstoffe und/oder Stabilisatoren, wobei das Gewichtsverhältnis von (a) zu (b) 100 : 1 bis 100 : 20 beträgt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Kolophoniumharz (a) verseift ist und das Leimungsmittel in Form einer Seifenlösung oder eines Trockenleimes vorliegt, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieses Neutralleimungsmittels und seine
- 10 Verwendung zur Neutralleimung cellulosehaltiger Flächengebilde, insbesondere zur Masseleimung von Papier.

Bisher wurden zur Masseleimung und Hydrophobierung von Papier und anderen cellulosehaltigen Flächengebilden in erster Linie Kolophonium und modifiziertes bzw. verstärktes Kolophonium verwendet. Die Verstärkung von Kolophonium durch Umsetzen mit Maleinsäureanhydrid oder anderen dienophilen

15 Verbindungen unter Erhöhung der Zahl der Carboxylgruppen im Kolophonium wurde z. B. von Casey in Pulp and Paper, 2. Auflage, Bd. II, Seiten 1043 bis 1066 und in den US-PSn 2 628 918 und 2 684 300 beschrieben. Ein typisches verstärktes Kolophoniumharz sollte etwa 1 bis 30 Gew.-% Maleinsäureanhydrid, bezogen auf das Harz, in gebundener Form als Addukt (Maleinopimarsäureanhydrid) enthalten.

Der seit 1806 in Form seiner verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten als flüssige Seife, 20 Trockenleim oder Dispersion angewendete Kolophoniumharzleim hatte jedoch den Nachteil, daß zu seiner Fixierung auf der Cellulosefaser bzw. Papierfaser anorganische Salze, wie Aluminiumsulfat, erforderlich waren, die einen pH-Wert von 4,5 erforderten. Dieser saure pH-Wert führte zu starker Korrosion an den Aggregaten der Papiermaschine und machte das Papier alterungsunbeständig.

Es sind auch bereits Dispersionsleime auf der Grundlage von Kolophoniumharzen bekannt, die als 25 Dispergiermittel bzw. Schutzkolloid Casein oder andere Proteine enthalten (vgl. Pulp and Paper, a. a. O., DE-B1-1 130 955, DE-B1-1 122 200, US-A-2 401 090, US-A-2 116 768, US-A-2 288 060, DE-C-820 049). Diese Dispersionsleime müssen jedoch mit Hilfe umständlicher Inversionsverfahren in aufwendigen Vorrichtungen und unter größerem Energieverbrauch hergestellt werden.

Aus der FR-A-2 214 738 ist ein Leimungsmittel für Papier in Abwesenheit von Aluminiumsulfat 30 bekannt, welches aus einer wäßrigen Dispersion eines mit einer carboxylgruppenhaltigen dienophilen Verbindung modifizierten Kolophoniumharzes besteht. Dieses Dispersion enthält beispielsweise mit Ammoniak aufgeschlossenes Casein als Schutzkolloid und kann auch ein Polyaminderivat enthalten. Das dispergierte modifizierte Kolophoniumharz muß zu mindestens 90 % unverseift sein. Die Herstellung dieser Dispersion erfordert intensives Rühren.

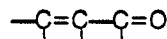
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Neutralleimungsmittel für cellulosehaltige Flächengebilde, insbesondere einen Papierleim, auf der Grundlage eines mit einer carboxylgruppenhaltigen 35 dienophilen Verbindung modifizierten Kolophoniumharzes bereitzustellen, das einfach herzustellen und nicht von der Verwendung im sauren pH-Bereich abhängig ist und dem Papiermacher erlaubt, den für sein Produkt optimalen pH-Bereich zwischen 4 und 7 zu wählen.

40 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Kolophoniumharz (a) verseift ist und das Leimungsmittel in Form einer Seifenlösung oder eines Trockenleimes vorliegt.

Durch den Gehalt des Neutralleimungsmittels an dem verseiften, modifizierten Kolophoniumharz und an dem aufgeschlossenen Protein, das überraschenderweise die Retention des Leimes an dem Papier verbessert und somit als Fixiermittel dient, wird eine sehr einfache Herstellung des Leimungsmittels in 45 Form einer Seifenlösung oder eines Trockenleimes und die Anwendung des Harzleimes in der Masse bei neutralem pH-Wert ermöglicht. Somit werden Korrosionsprobleme auf ein Minimum reduziert, und der Einsatz von Aluminiumsulfat oder einem anderen Aluminiumsalz kann wesentlich verringert oder sogar vermieden werden. Das erfindungsgemäße Neutralleimungsmittel ist bei der Papierleimung besonders vorteilhaft, weil es nicht von einer Verwendung im sauren pH-Bereich abhängig ist und sich mit Wasser in 50 jedem gewünschten Verhältnis mischen läßt. Es ist insbesondere in der Lage, durch die Anwendung in einem breiten pH-Bereich zwischen 4,5 und 7, in Grenzfällen auch darüberhinaus, Schwankungen der Stoffzusammensetzung, die bei Verwendung von Altpapier auftreten, auszugleichen.

Das im erfindungsgemäßen Neutralleimungsmittel eingesetzte modifizierte Kolophoniumharz kann aus jedem der im Handel erhältlichen Kolophoniumharze, z. B. Wurzelharz, Balsamharz, Tallöl-Harz und 55 Gemischen zweier oder mehrerer dieser Harze im Roh- oder raffinierten Zustand hergestellt werden. Harze mit einer Kristallisationstendenz können bei erhöhten Temperaturen mit Formaldehyd oder Paraformaldehyd in Gegenwart eines sauren Katalysators, z. B. p-Toluolsulfonsäure, in bekannter Weise behandelt werden. So kann mit Formaldehyd behandeltes Harz verwendet werden und fällt unter den hier verwendeten Ausdruck Kolophoniumharz.

60 Als modifiziertes oder verstärktes Kolophoniumharz wird ein Reaktionsprodukt von Kolophonium mit einer sauren, dienophilen Verbindung, die den Rest



5 enthält, verwendet, das durch Umsetzen von Kolophonium mit einer dienophilen Verbindung bei erhöhten Temperaturen, gewöhnlich etwa 150 bis 210 °C, als Addukt erhalten wird. Die eingesetzte Menge der dienophilen Verbindung wird so eingestellt, daß ein modifiziertes Kolophoniumharz mit einem Gehalt von 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 12 Gew.-%, der addierten dienophilen Verbindung, bezogen auf das Gewicht der verstärkten Kolophoniumharzes, erhalten wird. Verfahren zur Herstellung verstärkter Kolophoniumharze sind in den US-PSen 2 628 918 und 2 684 300 beschrieben.

10 Beispiele für dienophile, den Rest $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ enthaltende Verbindungen, die zur Herstellung des

verstärkten Kolophoniumharzes verwendet werden können, sind die α,β -ungesättigten, organischen Säuren und ihre zugänglichen Anhydride. Spezielle Beispiele hierfür sind Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Acrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäure und Citraconsäureanhydrid sowie Zitronensäure. Bevorzugte Modifizierungsmittel sind Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure. Gegebenenfalls können zur Herstellung des Kolophoniumharzes Säuregemische eingesetzt werden.

Auch können Gemische verschiedener verstärkter Kolophoniumharze verwendet werden. Es kann z. B. ein Gemisch des Maleinsäureanhydridadduktes an Kolophonium und des Fumarsäureadduktes an Kolophonium zur Herstellung der erfindungsgemäßen Neutralleimungsmittel verwendet werden.

20 Das im erfindungsgemäßen Neutralleimungsmittel enthaltene tierische oder pflanzliche, aufgeschlossene Protein kann z. B. aus Sojaprotein, Casein oder Stärkeeisweiß, das mit Ammoniak, Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Borax, Metaborat, Triethanolamin, Lithiumhydroxid oder Phosphaten aufgeschlossen ist, bestehen. Als Stärkeeisweiß kann z. B. ein Abfallprodukt der Kartoffelmehlherstellung verwendet werden.

25 Das erfindungsgemäße Neutralleimungsmittel kann ggf. als zweites Fixiermittel ein Polyaminderivat, d. h. ein kationisches Fixiermittel bzw. Retentionsmittel, enthalten. Beispiele für derartige Fixiermittel sind Polyethyleniminderivate. Das zweite Fixiermittel kann in Mengen bis zu 10 %, bezogen auf das fertige Neutralleimungsmittel, zugesetzt werden. In diesem Fall kann auf die Verwendung von Aluminiumsulfat oder anderen Aluminiumsalzen vollständig verzichtet werden.

30 Das erfindungsgemäße Neutralleimungsmittel kann weiterhin gegebenenfalls bekannte Zuschlagstoffe, z. B. Wachse, insbesondere Paraffinwachs und mikrokristallines Wachs, Kohlenwasserstoffharze einschließlich der von Erdölkohlenwasserstoffen und Terpenen abgeleiteten, Spindelöl oder Polyglykole, enthalten. Diese können in Mengen bis zu 95 Gew.-%, vorzugsweise etwa 3 bis 20 Gew.-% Zuschlagstoffe, bezogen auf das Gewicht des Kolophoniumharzes zugemischt werden.

35 Es kann auch ein Streckmittel zugesetzt werden. Als Streckmittel, die in Mengen von 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Kolophoniumharzes, eingesetzt werden können, kommen z. B. Tallölderivate infrage.

Das erfindungsgemäße Neutralleimungsmittel kann weiterhin Stabilisatoren, wie z. B. Isopropanol, Methanol, Ethanol, Glycerin, Glykol oder Polyglykole enthalten. Diese Stabilisatoren können in Mengen 40 bis zu 5 %, bezogen auf das fertige Neutralleimungsmittel, zugesetzt werden.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Neutralleimungsmittels wird eine wäßrige Lösung des verseiften modifizierten Kolophoniumharzes (a) mit einer wäßrigen Lösung des aufgeschlossenen Proteins (b) und gegebenenfalls dem zweiten Fixiermittel (c) und/oder üblichen Streckmitteln, Zuschlagstoffen und/oder Stabilisatoren (d) vermischt. Die Bestandteile können in verdünnter oder Konzentrierter 45 Form, d. h. mit Feststoffkonzentration zwischen 30 und 60 % miteinander vermischt werden. Zur Herstellung des Trockenleimes wird eine Schmelze des modifizierten Kolophoniumharzes (a) unter Zugabe eines Verseifungsmittels und einer wäßrigen Lösung des aufgeschlossenen Proteins (b) und gegebenenfalls des zweiten Fixiermittels (c) und/oder üblicher Bestandteile (d) verseift.

50 Das fertige Neutralleimungsmittel kann einen Feststoffgehalt von 10 bis 95 % aufweisen. Vorzugsweise liegt der Feststoffgehalt der Seifenlösung bei 30 bis 60 % und wird erst vor Anwendung weiter verdünnt. Der Feststoffgehalt des Trockenleimes liegt vorzugsweise bei 85 bis 95 %.

Das Verhältnis von Kolophoniumharz zu Protein beträgt im erfindungsgemäßen Neutralleimungsmittel 100 : 1 bis 100 : 20.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung :

55

Beispiel 1

a. Herstellung eines mit Maleinsäureanhydrid verstärkten Kolophoniumharzes

60 100 Teile Kolophoniumharz wurden mit 12 Teilen Maleinsäureanhydrid unter Rühren auf 180 °C erhitzt ; nach 2 Stunden bei Reaktionstemperatur wurde abgekühlt.

b. Verseifung des verstärkten Kolophoniumharzes

65 100 Teile des Harzes aus Stufe a wurden mit 16 Teilen Natronlauge als 50 %ige Lösung verseift und

mit Wasser auf einen Trockengehalt von 50 % eingestellt.

c. Aufschließen des Proteins

- 5 29 Teile Casein wurden mit 2 Teilen 45 %iger Natronlauge in 150 Teilen Wasser dispergiert und 15 Minuten auf 60 °C erhitzt.

d. Leimherstellung

- 10 100 Teile der in Stufe b erhaltenen Seifenlösung wurden mit 2,5 Teilen der in Stufe c erhaltenen Caseinlösung versetzt und vermischt. Die so erhaltene Mischung, die einen Trockengehalt von 49,1 % aufwies, wurde auf dem Blattbildner (System Rapid-Köthen der Firma Frank, Weinheim) zur Masseleimung von Blättern aus Fichtensulfitzellstoff eingesetzt, wobei der pH-Wert mit Aluminiumsulfat auf 6,8 eingestellt wurde. Der Fichtensulfitzellstoff hatte einen Mahlgrad von 45° Schopper-Riegler (SR). Der
15 Leim wurde in einer Menge von 2 % absolut trocken, bezogen auf Zellstoff, verwendet. Sodann wurde die Fichtensulfitzellstoffs eingesetzt und getestet, wobei jeweils 2 % Leim absolut trocken, bezogen auf Zellstoff, verwendet wurden und der pH-Wert in jedem Fall mit $Al_2(SO_4)_3$ auf 6,8 eingestellt wurde. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle I aufgeführt.

20 Beispiele 2 bis 7

- Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei in Stufe d die Menge der zugesetzten Caseinlösung aus Stufe c variiert wurde von 2,5 bis 50 Teilen Caseinlösung pro 100 Teile Leimlösung aus Stufe b. Alle so erhaltenen Leime wurden nach der Arbeitsweise von Beispiel 1d zur Leimung des
25 Fichtensulfitzellstoffs eingesetzt und getestet, wobei jeweils 2 % Leim absolut trocken, bezogen auf Zellstoff, verwendet wurden und der pH-Wert in jedem Fall mit $Al_2(SO_4)_3$ auf 6,8 eingestellt wurde.

Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle I zusammengefaßt :

Tabelle I

30

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	0-Probe
Seifenlösung b	100	100	100	100	100	100	100	100
35 Caseinlösung c	2,5	5	10	15	20	30	50	-
%Trockengehalt	49,1	48,6	47,3	46,1	45,0	43,1	40,0	50
TSD* (sec.)	120	150	140	150	150	135	135	60

40

*Tintenschwimmdauer

Beispiel 8

- 45 Die Arbeitsweise von Beispiel 4 wurde wiederholt, wobei jedoch anstelle der dort verwendeten Caseinlösung c eine Proteinlösung verwendet wurde, die durch Dispergieren von 18 Teilen Sojaprotein mit 2,5 Teilen KOH in 100 Teilen kaltem Wasser und Erhitzen auf 70 °C erhalten wurde. Der erhaltene Leim ergab eine Tintenschwimmdauer von 145 sec.

50

Beispiel 9

- Dieses Beispiel verdeutlicht die Herstellung eines Trockenleimes. 100 Teile Harz wurden geschmolzen und unter Zugabe einer Mischung von 60 g NaOH 45 % und 20 g einer Caseinlösung gemäß Beispiel 1c verseift. Die Tintenschwimmdauer betrug 60 sec gegenüber 35 sec der 0-Probe.

55

Beispiele 10 bis 18

- Diese Beispiele verdeutlichen die Verwendung unterschiedlicher Aufschlußmittel für das Protein. Es wurde die Arbeitsweise von Beispiel 1 wiederholt, wobei jedoch in Stufe c unterschiedliche Aufschlußmittel für das Casein eingesetzt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle II aufgeführt. Die
60 Blattbildung erfolgte wie in den Beispielen 1 bis 7.

(Siehe Tabelle II Seite 5 f.)

65

Beispiel 19

Tableau II

Aufschluß-	Beispiel																	
mittel	10	11	12	13	14	15	16	17	18									
KOH 45 %	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-									
NaOH 45 %	-	1,5	-	-	-	-	-	-	-									
$K_2P_4O_7$	-	-	-	-	-	-	-	-	2									
Natriumpolyphosphat mit einem Anteil an 64% P_2O_5	-	-	2,0	-	-	-	-	-	-									
Aminomethylpropanol	-	-	-	2,5	-	-	-	-	-									
NH_3	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-									
Triethanolamin	-	-	-	-	-	2,0	-	-	-									
Borax	-	-	-	-	-	-	3,0	-	-									
Natriummetaborat	-	-	-	-	-	-	-	3,0	-									
H_2O	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0									
Casein	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0									
TSD* (sec)	150	150	150	145	152	148	150	152	151									

a. Herstellung eines mit Fumarsäure verstärkten Harzes

100 Teile Kolophoniumharz wurden 7,5 Teilen Fumarsäure versetzt und unter Rühren auf 210 °C
5 erhitzt. Nach 2 Stunden ließ man abkühlen.

b. Verseifung des fumarsäureverstärkten Harzes

100 Teile des verstärkten Harzes aus Stufe a wurden mit 17 Teilen NaOH als 50 %ige Lösung verseift
10 und auf 50 % Trockengehalt mit Wasser eingestellt.

c. Leimherstellung

Ein Leim aus 100 Teilen der Seifenlösung von Stufe b und 10 Teilen der Caseinlösung von Beispiel 1c
15 ergab eine Tintenschwimmdauer von 110 sec gegenüber 60 sec der 0-Probe.

Beispiel 20

Dieses Beispiel verdeutlicht die Verwendung eines zweiten Fixiermittels im Neutralleimungsmittel.
20 Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch in Stufe d anstelle der 2,5 Teile der in Stufe c erhaltenen Caseinlösung 5 Teile der Caseinlösung und zusätzlich 5 Teile eines Polyethyleniminderivates mit den 100 Teilen der in Stufe b erhaltenen Seifenlösung vermischt wurden. Bei der Leimungsprüfung bei einem pH-Wert von 7,0 wurde eine Tintenschwimmdauer von 300 sec. gemessen.

25 Patentansprüche

1. Neutralleimungsmittel für cellulosehaltige Flächengebilde, enthaltend
 - (a) mindestens ein mit einer carboxylgruppenhaltigen dienophilen Verbindung modifiziertes Kolophoniumharz,
 - 30 (b) ein tierisches oder pflanzliches, aufgeschlossenes Protein,
 - (c) gegebenenfalls ein Polyaminderivat als Fixiermittel und
 - (d) gegebenenfalls übliche Streckmittel, Zuschlagstoffe und/oder Stabilisatoren,
 wobei das Gewichtsverhältnis von (a) zu (b) 100 : 1 bis 100 : 20 beträgt, dadurch gekennzeichnet, daß das Kolophoniumharz (a) verseift ist und das Leimungsmittel in Form einer Seifenlösung oder eines
35 Trockenleimes vorliegt.
2. Neutralleimungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Trockengehalt von 10 bis 95 % besitzt.
3. Neutralleimungsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Trockengehalt von 30 bis 60 % besitzt.
- 40 4. Neutralleimungsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Trockengehalt von 85 bis 95 % besitzt.
5. Neutralleimungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als Protein (b) aufgeschlossenes Casein enthält.
6. Neutralleimungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es als
45 Kolophoniumharz (a) ein mit 8 bis 12 Gew.-% Maleinsäureanhydrid modifiziertes Kolophoniumharz enthält.
7. Neutralleimungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es als Fixiermittel (c) ein Polyethyleniminderivat enthält.
8. Verfahren zur Herstellung des Neutralleimungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 7 durch
50 Vermischen einer wäßrigen Lösung des Bestandteils (b) mit den übrigen Bestandteilen in einem Gewichtsverhältnis von (a) zu (b) von 100 : 1 bis 100 : 20, wobei das modifizierte Kolophoniumharz gegebenenfalls in der Schmelze angewendet wird, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wäßrige Lösung des verseiften modifizierten Kolophoniumharzes (a) mit der wäßrigen Lösung des Bestandteils (b) und gegebenenfalls Bestandteilen (c) und/oder (d) in verdünnter oder konzentrierter Form vermischt und
55 das erhaltene Gemisch gegebenenfalls weiter mit Wasser verdünnt oder daß man eine Schmelze des modifizierten Kolophoniumharzes (a) unter Zugabe eines Verseifungsmittels und der wäßrigen Lösung des Bestandteils (b) und gegebenenfalls Bestandteilen (c) und/oder (d) verseift.
9. Verwendung des Neutralleimungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Neutralleimung cellulosehaltiger Flächengebilde, insbesondere zur Masseleimung von Papier.

60 Claims

1. Neutral sizing agent for cellulose-containing flat structures, comprising
 - (a) at least one colophonium rosin, modified by a carboxyl groups containing dienophilic
65 compound,

- (b) a hydrolyzed animal or vegetable protein,
 - (c) if indicated, a polyamine derivative as fixative, and,
 - (d) if indicated, customary extenders, additives and/or stabilizers,
- whereby the weight ratio of (a) to (b) is from 100 : 1 to 100 : 20, characterized in that the colophonium rosin (a) is saponified and the sizing agent is present in the form of a soap solution or a dry glue.
2. Neutral sizing agent according to claim 1, characterized in that it has a dry content of from 10 to 95 %.
 3. Neutral sizing agent according to claim 2, characterized in that it has a dry content of from 30 to 60 %.
 4. Neutral sizing agent according to claim 2, characterized in that it has a dry content of from 85 to 95 %.
 5. Neutral sizing agent according to one of claims 1 to 4, characterized in that it contains hydrolyzed casein as protein (b).
 6. Neutral sizing agent according to one of claims 1 to 5, characterized in that it contains a colophonium rosin, modified by from 8 to 12 % by weight of maleic acid anhydride as colophonium rosin (a).
 7. Neutral sizing agent according to one of claims 1 to 6, characterized in that it contains a polyethylene imine derivative as fixative (c).
 8. Process for the preparation of the neutral sizing agent according to one of claims 1 to 7 by admixing an aqueous solution of component (b) with the further components in a weight ratio of (a) to (b) from 100 : 1 to 100 : 20, whereby the modified colophonium rosin, if indicated, is used in molten state, characterized in that an aqueous solution of the saponified modified colophonium rosin (a) is admixed with the aqueous solution of component (b) and, if indicated, components (c) and/or (d) in diluted or concentrated form, and the obtained mixture, if indicated, is further diluted with water or that a melt of the modified colophonium rosin (a) is saponified by adding a saponification agent and the aqueous solution of component (b) and, if indicated, components (c) and/or (d).
 9. Use of the neutral sizing agent according to one of claims 1 to 7 for neutrally sizing cellulose-containing flat structures, particularly for the mass sizing of paper.

Revendications

1. Agent d'encollage neutre pour produits plats comportant de la cellulose, contenant
 - (a) au moins une résine de colophane modifiée avec un composé diénophile contenant des groupes carboxyle,
 - (b) une protéine animale ou végétale désagrégée,
 - (c) le cas échéant un dérivé de polyamine comme fixateur et
 - (d) le cas échéant des diluants, additifs et/ou stabilisateurs habituels,
 où le rapport pondéral de (a) à (b) s'élève à 100 : 1 à 100 : 20, caractérisé en ce que la résine de colophane (a) est saponifiée et en ce que l'agent d'encollage se présente sous la forme d'une solution de savon ou d'une colle sèche.
2. Agent d'encollage neutre selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il possède une teneur en substance sèche de 10 à 95 %.
3. Agent d'encollage neutre selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il possède une teneur en substance sèche de 30 à 60 %.
4. Agent d'encollage neutre selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il possède une teneur en substance sèche de 85 à 95 %.
5. Agent d'encollage neutre selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il contient comme protéine (b) de la caséine désagrégée.
6. Agent d'encollage neutre selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il contient comme résine de colophane (a) une résine de colophane modifiée avec de 8 à 12 % en poids d'anhydride de l'acide maléique.
7. Agent d'encollage neutre selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il contient comme fixateur (c) un dérivé de polyéthylène-imine.
8. Procédé de préparation de l'agent d'encollage neutre selon l'une des revendications 1 à 7 par mélange d'une solution aqueuse du composant (b) avec les autres composants dans un rapport pondéral de (a) à (b) de 100 : 1 à 100 : 20, où la résine de colophane modifiée est appliquée le cas échéant dans la masse en fusion, caractérisé en ce qu'on mélange une solution aqueuse de la résine de colophane modifiée saponifiée (a) avec la solution aqueuse du composant (b) et le cas échéant les composants (c) et/ou (d) sous forme diluée ou concentrée et en ce que le cas échéant on dilue plus avant avec de l'eau le mélange obtenu, ou en ce qu'on saponifie une masse en fusion de la résine de colophane modifiée (a) avec addition d'un agent de saponification et de la solution aqueuse du composant (b) et le cas échéant les composants (c) et/ou (d).
9. Application de l'agent d'encollage neutre selon l'une des revendications 1 à 7 à l'encollage neutre de produits plats comportant de la cellulose, en particulier à l'encollage en cuve du papier.