



⑫

## NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der neuen Patentschrift :  
**27.10.93 Patentblatt 93/43**

②① Anmeldenummer : **86104329.7**

②② Anmeldetag : **28.03.86**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup> : **D21H 17/62**, D21H 17/66,  
D21H 17/52, D21H 17/37,  
D21H 17/56

### ⑤④ Papierleimungsmittel und ihre Verwendung.

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

③① Priorität : **13.04.85 DE 3513249**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
**10.12.86 Patentblatt 86/45**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung :  
**25.01.89 Patentblatt 89/04**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch :  
**27.10.93 Patentblatt 93/43**

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

⑤⑥ Entgegenhaltungen :  
**EP-A- 0 063 812**  
**EP-A- 0 123 708**  
**EP-A- 0 133 902**  
**WO-A-86/02677**  
**CA-A- 759 363**  
**CH-A- 623 371**  
**DE-A- 3 019 867**  
**DE-C- 897 648**  
**GB-A- 2 050 453**  
**GB-A- 2 159 183**

⑦③ Patentinhaber : **Chemische Fabrik Brühl**  
**Oppermann GmbH**  
**Kölustrasse 235-237a**  
**D-50321 Brühl (DE)**

⑦② Erfinder : **Phau, Awie, Dr. Dipl.-Chem.**  
**Umlandstrasse 5**  
**D-5354 Weilerswist (DE)**

⑦④ Vertreter : **Werner, Hans-Karsten, Dr. et al**  
**Patentanwälte, Von Kreisler-Selting-Werner,**  
**Postfach 10 22 41, Bahnhofsvorplatz 1**  
**D-50462 Köln (DE)**

EP 0 200 002 B2

## Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Papierleimungsmittel auf Basis von Kolophonium-Dispersionen sowie ihre Verwendung zur Herstellung von geleimten Papieren, Pappen und Karton sowie ein Verfahren zur Herstellung von geleimten Papieren.

Die Leimung von Papier, Pappe und Karton erfolgt insbesondere, um diese wasser- und tintenfest zu machen. Prinzipiell ist es auch möglich, fertige Papiere nachträglich zu leimen, vorzugsweise findet jedoch die Leimung bereits während der Produktion in der Masse statt. In der Praxis werden insbesondere drei verschiedene Leimungsverfahren in der Masse eingesetzt:

1. Saure Harzleimung: Bei diesem Verfahren wird erst der Harzleim und dann ein saurer Stoff wie Alaun zugesetzt. Der Harzleim kann sowohl in Seifenform als auch in Dispersionsform vorliegen. Eine effektvolle und problemlose Anwendung dieses Verfahrens ist nur im sauren pH-Bereich des Stoffes möglich. Saure Harzleimung ist in Gegenwart des zunehmend verwendeten billigen Füllstoffs Kreide wegen deren Zersetzung ungeeignet. Die Anwendung des Verfahrens wird weiterhin dadurch in zunehmendem Maße beschränkt, daß die Auflagen bezüglich des Sulfatgehaltes im Abwasser aus Umweltschutzgründen verschärft wurden.

2. Pseudoneutrale Leimung: Bei diesem Verfahren wird der gleiche Harzleim wie bei der sauren Harzleimung verwendet, jedoch wird zur Fixierung statt Alaun Natriumaluminat verwendet. Wegen der alkalischen Eigenschaft und der Wirksamkeit des Natriumaluminats im sauren pH-Bereich ist es notwendig, die zunächst mit Harzleim und dann mit Natriumaluminat behandelte Stoffmasse mit Hilfe von Säuren auf einem pH-Wert dicht unterhalb des Neutralpunktes zu bringen, um überhaupt eine Leimung zu erzielen. Wesentliche Nachteile dieses Verfahrens sind die höheren Kosten für Natriumaluminat und die Notwendigkeit, den pH-Wert im Stoff genau einzuhalten.

3. Neutrale Leimung: Bei dieser Methode wird mit einer reaktiven Substanz (z.B. Ketendimeren) oder einer kationischen Kunststoff-Dispersion als Papierleimungsmittel gearbeitet. Die Verwendung dieser Leimungsmittel bereitet oft Schwierigkeiten, wenn z.B. Alaun, Holzstoff oder andere Störstoffe in der Stoffmasse zugegen sind. Dies erfordert zumindest einen hohen Mengeneinsatz des Leimungsmittels und bedingt somit sehr hohe Kosten des Verfahrens.

Aus der CH-A 623 371 ist bekannt, zur Ausfällung von Kolophonium-Dispersionen anstelle von Alaun praktisch sulfatfreie Aluminiumpolyhydroxychloride zu verwenden. Auch bei diesem Verfahren wird das

Aluminiumpolyhydroxychlorid als Fällungsmittel erst zugegeben, nachdem der Faserstoff bereits mit der Kolophonium-Dispersion als Leimungsmittel homogen vermischt worden ist.

Aus der EP-B 0 063 812 ist bekannt, zur Fällung ein Aluminiumpolyhydroxychlorid zu verwenden, welches ein Chlor/OH-Verhältnis von 3n-m/m von 5:1 aufweist.

Aus der EP-A 0 099 547 ist ein Verfahren zur Leimung von Papier bekannt, bei welchem zu der wäßrigen Suspension der Fasern mit der Kolophonium-Dispersion Aluminiumpolyhydroxychloride verwendet werden und als Füllstoff Calciumcarbonat eingesetzt werden kann. Dieses Verfahren wird im pH-Bereich von mindestens 7 durchgeführt.

Aus der EP-A 0 133 902 ist ein Verfahren zur Leimung von Papier bekannt, bei dem den Cellulosefasern ein synthetisches Leimungsmittel zugegeben wird, sowie ein Füllstoff, der im sauren Bereich empfindlich ist, wobei als Retentionsmittel Aluminiumpolyhydroxychloride eingesetzt werden. Auch bei diesem Verfahren wird das Aluminiumpolyhydroxychlorid erst zugesetzt, nachdem das Fasermaterial mit dem Leimungsmittel und dem Füllstoff Calciumcarbonat homogen vermischt worden war.

Aus der CA-A 759 363 ist ebenfalls die Verwendung von Kolophonium und Polyaluminiumhydroxychloriden bekannt, wobei ausdrücklich empfohlen wird, erst das Kolophonium und dann das Fällungsmittel zuzusetzen. Es wird davon abgeraten, diese Substanzen in umgekehrter Reihenfolge oder gar zusammen unter Bildung eines Niederschlags zuzugeben.

Die GB-A-2 050 453 entsprechend DE-A-30 19 867 beschreibt ein Papierleimungsmittel unter Verwendung einer Harzdispersion und Aluminiumsulfat. Das Aluminiumsulfat bildet mit der im Altpapier vorhandenen Kreide Calciumsulfat und erhöht darüber hinaus den Sulfatgehalt im Abwasser. Schließlich sind diese Leimungsmittel stark pH-abhängig und liefern insbesondere bei niedrigen pH-Werten deutlich schlechtere Ergebnisse. Sie haben daher keinen Eingang in die Praxis gefunden.

Die GB-A-1 107 717 beschreibt Emulsionen aus hydrophobierenden Material und basischen Aluminiumsalzen. Als hydrophobierendes Material wird vor allem Paraffinwachs eingesetzt. Obwohl bei der Würdigung des damaligen Standes der Technik ausdrücklich übliche Kolophoniumdispersionen erwähnt werden, die aus Kolophonium und dessen Natriumsalz bestehen, werden diese nicht mehr bei der Umsetzung mit basischen Aluminiumsalzen erwähnt. Für den Fall, daß damals überhaupt eine derartige Agglomeration beobachtet und daher dieses Gemisch für unbrauchbar gehalten.

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, neue Papierleimungsmittel auf Basis von Kolophonium-

Dispersionen zu entwickeln, die einerseits von dem üblichen, und preiswerten Rohstoff Kolophonium ausgehen und zum anderen in verschiedenen in der Praxis vorkommenden pH-Bereichen der Stoffmasse zur Anwendung kommen können, so daß ohne Alaun oder sonstige zusätzliche Retentionsmittel oder Fixiermittel gearbeitet werden kann. Insbesondere sollen die neuen Papierleimungsmittel auch bei minderwertigen Materialqualitäten wie Altpapier und holzhaltigen Materialien eingesetzt werden können und dennoch zuverlässig und einfach zu einwandfrei geleimten Produkten führen.

Die Erfindung hat sich weiterhin die Aufgabe gestellt, das Verfahren zur Herstellung von geleimten Papieren unter Verwendung von Kolophonium-Dispersionen und Polyaluminiumhydroxychloriden als Fällungsmittel zu vereinfachen und dadurch das Verfahren auch sicherer und reproduzierbarer durchzuführen zu können.

Die erste Aufgabe wird überraschenderweise durch Papierleimungsmittel gelöst, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie zusätzlich Polyaluminiumhydroxychloride und ggf. Retentions- und/oder Fixierungsmittel und/oder Naßfestmittel enthalten, wobei die Komponenten vorgemischt wurden unter Vermeidung von Agglomeration.

Vorzugsweise enthalten die Papierleimungsmittel die Polyaluminiumhydroxychloride in handelsüblicher wäßriger Lösung mit einem Gehalt von 8 bis 20 Gew.-% Aluminiumoxid. Das Gesamtgemisch enthält vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-% derartiger Polyaluminiumhydroxychlorid-Lösungen.

Dieses Ergebnis war völlig überraschend, da der Fachmann zunächst davon ausgehen mußte, daß beim Zusammengeben der Kolophonium-Dispersion mit den Polyaluminiumhydroxychloriden als Fällungsmittel eine vorzeitige Ausfällung erfolgt, die zu völlig unbrauchbaren Ergebnissen führt. Keinesfalls konnte erwartet werden, daß derartige Mischungen aus Leimungsmitteln und Fällungsmineln, die gegebenenfalls auch die Retentions- und/oder Fixierungsmittel und/oder Naßfestmittel enthalten, überhaupt noch homogen auf und in das Fasermaterial eingebracht werden können und damit zur Leimung des Papiers führen.

Es hat sich weiterhin gezeigt, daß bei Verwendung der erfindungsgemäßen Gemische aus Papierleimungsmittel und Fällungsmittel wesentlich bessere und zuverlässigere Ergebnisse bei der Leimung erzielt werden können und sich das Verfahren zur Herstellung von geleimten Papieren dabei leichter und zuverlässiger durchführen läßt.

Die weitere Aufgabe der Erfindung, nämlich ein Verfahren zur Herstellung von geleimten Papieren unter Verwendung von Kolophonium-Dispersionen und Polyaluminiumhydroxychloriden als Fällungsmittel zu verbessern, wird dadurch gelöst, daß die Kolophonium-Dispersionen bereits vor dem Einsatz mit

den Polyaluminiumhydroxychloriden unter Vermeidung von Agglomeration vermischt werden.

Überraschenderweise ist es möglich und sogar bevorzugt, diesen Gemischen auch bereits die Retentions- und/oder Fixierungsmittel und/oder Naßfestmittel zuzugeben.

Als Kolophonium-Dispersionen werden entweder herkömmlich unverstärkte Dispersionen aus Kolophoniumharz oder die herkömmlich verstärkten Harzleim-Dispersionen verwendet, die aus maleinsäureanhydrid- oder fumarsäuremodifiziertem Kolophonium unter Zusatz von Schutzkolloiden hergestellt werden. Der Mengenanteil dieser Harzleimdispersion in dem erfindungsgemäßen Papierleimungsmittel beträgt 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-%. Diese Kolophonium-Dispersionen sind im Handel erhältlich und besitzen üblicherweise einen Feststoffgehalt von 10 bis 50 Gew.-%.

Vorzugsweise enthalten die neuen Papierleimungsmittel bereits Retentions- und/oder Fixierungsmittel und/oder Naßfestmittel. Diese Zusätze bestehen im allgemeinen aus wäßrigen Lösungen oder Dispersionen beispielsweise von Polyamin-Epichlorhydrin-Harzen, Polyamid-Epichlorhydrin-Harzen, Polyacrylamiden, Polyethylenimininen, Kondensationsprodukten aus Formaldehyd mit Harnstoff oder Dicyandiamid oder Melamin oder Gemischen dieser Lösungen und Dispersionen. Der Mengenanteil dieser Zusätze beträgt 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 15 Gew.-%. Auch hierbei handelt es sich meist um Handelsprodukte.

Die Polyaluminiumhydroxychloride sind ebenfalls Handelsprodukte, die bisher insbesondere zur Fällung und Ausflockung gelöster Bestandteile von Abwässern eingesetzt wurden. Gemäß den oben genannten Patentschriften ist es möglich, sie auch anstelle von Alaun als Fällungsmittel oder bei künstlichen Leimungsmitteln als Retentionsmittel einzusetzen. Bei der praktischen Erprobung haben sich jedoch erhebliche Schwierigkeiten und Störungen gezeigt. Überraschenderweise wurde aber jetzt festgestellt, daß diese Polyaluminiumchloride üblichen Kolophonium-Dispersionen zugesetzt werden können, ohne daß es zur Ausflockung oder Ausfällung des Harzes kommt, oder hierbei völlig unbrauchbare Gemische entstehen. Überraschenderweise sind derartige Gemische in der Lage, in einem breiten pH-Bereich Papier, Pappe und Karton einwandfrei und differenziert zu leimen. Die pH-Unempfindlichkeit ist so groß, daß sogar der Zusatz von Alaun nicht stört, obwohl erfindungsgemäß gerade auf den Einsatz von Alaun verzichtet werden kann.

Die erfindungsgemäßen Papierleimungsmittel sind im Gegensatz zu den synthetischen Leimungsmitteln in der Lage, minderwertige Ausgangsmaterialien wie Altpapier und holzhaltige Fasern einwandfrei zu verleimen.

Als Füllstoff wurde nämlich bisher in erster Linie

Kaolin verwendet. In zunehmendem Maße wird aber auch Kreide, d.h. Calciumcarbonat als Füllstoff verwendet. Dieser Füllstoff ist gegen Alaun und Säure empfindlich, so daß es zu unerwünschten Umsetzungen, Verklebungen, Ausfällungen und sonstigen Betriebsstörungen kommt. Insbesondere bei Verwendung von Altpapier muß heute in zunehmendem Maße damit gerechnet werden, daß erhebliche Mengen von Kreide im Produkt vorhanden sind, welche bei der sauren Fixierung zu den genannten Störungen führt. Die erfindungsgemäßen Papierleimungsmittel können zumindest im pH-Bereich zwischen 3,5 und 9,0 einwandfrei eingesetzt werden. Vorzugsweise werden sie im neutralen Bereich eingesetzt, da in diesem Bereich erfahrungsgemäß die optimalen mechanischen Eigenschaften des geleimten Papiers entstehen. Die erfindungsgemäßen Papierleimungsmittel weisen den weiteren Vorteil auf, daß sie anwendungsfertig herstellbar sind. Sie sind ausreichend lange stabil und können gewünschtenfalls in jedem beliebigen Verhältnis mit Wasser verdünnt werden. Gegenüber herkömmlichen Papierleimungsmitteln unter Verwendung von Alaun wirken die neuen Papierleimungsmittel weniger korrosiv, sie führen zu verringerten Ablagerungen am Sieb, in den Filzen und den übrigen Maschinenteilen und bilden keinen Schaum im Stoffsystem.

Die erfindungsgemäßen Papierleimungsmittel werden vorzugsweise kontinuierlich kurz vor dem Stoffauflauf der Papier- oder Kartonmaschine in den Stoffstrom eindosiert. Bei dieser Arbeitsweise gelingt es, mechanische Einflüsse auszuschalten und ein Maximum an Leimungswirkung zu erreichen. Diese kontinuierliche Dosierung erlaubt es, rasch auf den Leimungseffekt Einfluß nehmen zu können, wenn dies erforderlich ist. Die Leimung kann somit sehr differenziert eingestellt werden von der Halb-Leimung bis zur Voll-Leimung.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Produktes ist relativ einfach. Sie kann beispielsweise erfolgen, in dem man die einzelnen Komponenten in einen Rührbehälter einleitet. Die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten ist nicht kritisch. Vorzugsweise wird jedoch die Kolophonium-Dispersion (Harzleim-Dispersion) vorgelegt und dann die Lösung des Polyaluminiumhydroxychlorids zugeleitet. Dabei ist jedoch darauf zu achten, daß die Dosiergeschwindigkeit und die Rührgeschwindigkeit so eingestellt werden, daß eine Agglomeration vermieden wird. Die dritten und weiteren Komponenten, nämlich Retentionsmittel, Fixiermittel und Naßfestmittel werden gleichzeitig oder nacheinander der Mischung unter weiterem Rühren zugegeben. Die erfindungsgemäßen Papierleimungsmittel sind flüssig und liegen in Dispersionsform vor.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Produkte zur Leimung von Papier, Pappe und Karton erfolgt in der Stoffmasse. Die Zugabestelle kann zwischen

Pulper oder Holländer bis kurz vor dem Stoffauflauf liegen. Die Einsatzmenge wird meist zwischen 0,5 und 2% Festharz bezogen auf trockenen Faserstoff gewählt. Der damit erzielbare Leimungsgrad liegt dann zwischen 15 und 35 Cobb<sub>60</sub>.

In den nachfolgenden Beispielen sind einige typische Rezepturen sowie ihre Anwendung näher beschrieben.

#### Beispiel 1

In einem Rührbehälter, versehen mit einem Rührer und Zuleitungen wird 200 g Harzleimdispersion (Kolophonium-Dispersion) mit einem Feststoffgehalt von 15 Gew.-% vorgelegt. Unter ständigem Rühren werden 200 g Polyaluminiumhydroxychlorid mit einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt von 10 Gew.-% zudosiert. Die Dosierungsgeschwindigkeit und Rührgeschwindigkeit werden so eingestellt, daß eine Agglomeration der beiden Komponenten vermieden wird. Nach der Beendigung der Zudosierung des Polyaluminiumhydroxychlorids wird noch eine halbe Stunde weiter gerührt, bis eine homogene Mischung entstanden ist. Das so hergestellte flüssige Produkt hat einen Feststoffgehalt von 22,5 Gew.-%. Das Mischverfahren kann auch umgekehrt werden, wobei das Polyaluminiumhydroxychlorid vorgelegt und die Harzdispersion zugemischt wird. Die Dispersion ist ca. 3 Wochen stabil.

#### Beispiel 2

In der gleichen Apparatur wie im Beispiel 1 werden 200 g Harzleim-Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von 15 Gew.-% vorgelegt. Unter ständigem Rühren werden 150 g Polyaluminiumhydroxychlorid mit einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt von 10 Gew.-% zugemischt. Anschließend gibt man 50 g Polyamidoamin-Epichlorhydrinharz als 20%-ige Dispersion zu (Luresin/BASF). Nach weiterem Rühren von 30 Min. erhält man ein flüssiges Produkt mit einem Feststoffgehalt von 21,25 Gew.-%. Die Reihenfolge der Zusammengabe der drei Komponenten kann beliebig variiert werden. Die Dispersion ist mindestens 6 Wochen stabil.

#### Beispiel 3

In gleicher Weise wie im Beispiel 2 beschrieben wird ein Papierleimungsmittel hergestellt unter Zusatz von 50 g einer Dispersion aus Formaldehyd und aliphatischen Amiden (Levogen PNK/Bayer) oder Fixiermittel (FP/BASF). Die Dispersion ist mindestens 6 Wochen stabil.

#### Beispiel 4

In gleicher Weise wie im Beispiel 2 beschrieben

wird ein Papierleimungsmittel hergestellt unter Zusatz von 50 g Polyethylenimin (Polymin-Typen/BASF). Die Dispersion ist mindestens 6 Wochen stabil.

#### Beispiel 5

Zur Prüfung der Wirksamkeit der in den Beispielen 1 bis 4 beschriebenen Produkte wurden Probenblätter hergestellt. Dazu wurde ein Zellstoff verwendet, der aus 50% gebleichtem Sulfitzellstoff und 50% gebleichtem Sulfatzellstoff bestand. Dieser Stoff wurde mit Stadtwasser aufgeschlagen, auf 40°SR gemahlen und auf 2% Stoffdichte gebracht. Unter Zugabe von 20% Kreide als Füllstoff und entsprechender Menge an Leimungsmittel gemäß den Beispielen 1 bis 4 wurden die Probenblätter mittels Rapid-Köthen-Gerät hergestellt. Zur Prüfung des Leimungsgrades wurde die Cobb-Methode (60 Sek.) angewendet. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Leimungsmittel aus Beispiel Nr.	Menge (% atro)	pH	Cobb <sub>60</sub>
1	1,5	7,3	27
2	1,5	7,3	26
3	1,5	7,3	26
4	1,5	7,3	26

Zum Vergleich wurde ein Probeblatt mit 1% atro Harzdispersion und 2% Alaun hergestellt. Dies wies einen Cobb-Wert von 35 auf.

#### Patentansprüche

1. Papierleimungsmittel auf Basis von herkömmlich unverstärkten Kolophonium-Dispersionen oder herkömmlich verstärkten Harzleim-Dispersionen, die aus maleinsäureanhydrid- oder fumar-säure-modifiziertem Kolophonium unter Zusatz von Schutzkolloiden hergestellt werden, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Polyaluminiumhydroxychloride und gegebenenfalls Retentions- und/oder Fixierungsmittel und/oder Naßfestmittel enthalten, wobei die Komponenten vorgemischt wurden unter Vermeidung von Agglomeration.
2. Papierleimungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyaluminiumhydroxychloride in Form wäßriger Lösungen mit einem Gehalt von 8 bis 20 Gew.-% Aluminiumoxid eingesetzt werden.
3. Papierleimungsmittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Polyaluminiumhydroxychloridlösung 5 bis 50 Gew.-%

% bezogen auf das Gesamtgemisch beträgt.

4. Papierleimungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Retentionsmittel, Fixiermittel und Naßfestmittel 1 bis 20 Gew.-% wäßriger Lösungen oder Dispersionen von Polyamin-Epichlorhydrin-Harzen, Polyamid-Epichlorhydrin-Harzen, Polyacrylamiden, Polyethylenimin, Kondensationsprodukten aus Formaldehyd mit Harnstoff oder Dicyandiamid oder Melamin oder Gemischen dieser Lösungen und Dispersionen enthalten.
5. Verwendung von Papierleimungsmitteln gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, zur Herstellung von geleimten Papieren ohne Zusatz von Alaun oder anderen zusätzlichen Fällungsmitteln.
6. Verfahren zur Herstellung von geleimten Papieren unter Verwendung von Kolophonium-Dispersionen gemäß Anspruch 1 und Polyaluminiumhydroxychloriden als Fällungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß die Kolophonium-Dispersionen bereits vor dem Einsatz mit den Polyaluminiumhydroxychloriden unter Vermeidung von Agglomeration vermischt werden.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß dem Gemisch aus Kolophonium-Dispersion und Polyaluminiumhydroxychloriden auch bereits die Retentions- und/oder Fixierungsmittel und/oder Naßfestmittel zugegeben werden.

#### Claims

1. Paper sizing agents based on conventionally unstrengthened colophony dispersions or conventionally strengthened resin size dispersions which have been prepared from colophony modified with maleic anhydride or fumaric acid with the addition of protective colloids, characterized in that they additionally contain polyaluminium hydroxychlorides and optionally retention agents and/or fixing agents and/or wet-strength agents, the components having been pre-mixed such as to avoid agglomeration.
2. Paper sizing agents according to claim 1, characterized in that the polyaluminium hydroxychlorides are employed in the form of aqueous solutions having a content of from 8 to 20% by weight of aluminium oxide.
3. Paper sizing agents according to claim 1 or 2, characterized in that the polyaluminium hydroxychloride solution content is from 5 to 50% by

weight, based on the total mixture.

4. Paper sizing agents according to any one of claims 1 to 3, characterized in that they contain, as retention agents, fixing agents and wet-strength agents, from 1 to 20% by weight of aqueous solutions or dispersions of polyamine-epichlorohydrin resins, polyamide-epichlorohydrin resins, polyacryl amides, polyethylene imines, condensation products of formaldehydes with urea or dicyandiamide or melamine or mixtures of said solutions and dispersions. 5 10
5. Use of paper sizing agents according to any one of claims 1 to 4 for the preparation of sized paper with out an addition of alum or other additional precipitating agents. 15
6. A process for the preparation of sized paper by using colophony dispersions and polyaluminium hydroxychlorides as precipitating agents characterized in that the colophony dispersions are already mixed with the polyaluminium hydroxychlorides prior to use such as to avoid agglomeration. 20 25
7. The process according to claim 6, characterized in that also the retention agents and/or fixing agents and/or wet-strength agents are already added to the mixture of colophony dispersion and polyaluminium hydroxychlorides. 30

## Revendications

1. Agents d'encollage du papier à base de dispersions normales non concentrées de colophane ou de dispersions normales concentrées de colle de résine, qui sont obtenues à partir de colophane modifiée par l'anhydride de l'acide maléique ou par l'acide fumarique, avec addition de colloïdes protecteurs, caractérisés en ce qu'ils contiennent en outre des polyhydroxychlorures d'aluminium et éventuellement des produits de rétention et/ou de fixation et/ou de résistance au mouillage, les composants étant préalablement mélangés en évitant leur agglomération. 35 40 45
2. Agents d'encollage du papier selon la revendication 1, caractérisés en ce que les polyhydroxychlorures d'aluminium sont employés sous forme de solutions aqueuses avec une teneur de 8 à 20 % en poids d'oxyde d'aluminium. 50
3. Agents d'encollage du papier selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce que la teneur en solution de polyhydroxychlorure d'aluminium est de 5 à 50 % en poids, rapporté au mélange glo-

bal.

4. Agents d'encollage du papier selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisés en ce qu'ils contiennent comme agents de rétention, agents de fixation et agents de résistance au mouillage 1 à 20 % en poids de solutions ou dispersions aqueuses de résines épichlorhydrine-polyamine, résines épichlorhydrine-polyamide, amides polyacryliques, polyéthylèneimines, produits de condensation de formaldéhyde avec de l'urée ou du dicyanodiamide ou de la mélamine, ou des mélanges de ces solutions et dispersions.
5. Utilisation des agents d'encollage du papier selon l'une des revendications 1 à 4, pour fabriquer des papiers encollés sans addition d'alun ou d'autres agents de précipitation supplémentaires.
6. Procédé pour la fabrication de papiers encollés en utilisant des dispersions de colophane selon la revendication 1 et de polyhydroxychlorures d'aluminium comme agents de précipitation, caractérisé en ce qu'on mélange avant l'emploi les dispersions de colophane avec les polyhydroxychlorures d'aluminium, en évitant l'agglomération.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que les agents de rétention et/ou de fixation et/ou de résistance à l'état mouillé sont aussi déjà ajoutés au mélange de dispersion de colophane et de polyhydroxychlorures d'aluminium.