



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 30 778 T2** 2007.09.06

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 272 708 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 30 778.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/09762**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 923 270.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/033172**

(86) PCT-Anmeldetag: **12.04.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **25.04.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.01.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **13.09.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.09.2007**

(51) Int Cl.⁸: **D21H 21/16** (2006.01)
D21H 17/00 (2006.01)

(73) Patentinhaber:
Hercules Inc., Wilmington, Del., US

(74) Vertreter:
HOFFMANN & EITLE, 81925 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:
LIN, Tingdong, Mooresville, NC 28117-4407, US

(54) Bezeichnung: **ZUSAMMENSETZUNG ZUR PAPIERLEIMUNG**

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).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

1. Gebiet der Erfindung

[0001] Diese Erfindung betrifft Papierleimungszusammensetzungen, die a) Leimungsmittel, b) Dispergiermittelsystem und c) anorganisches Salz enthalten, und auch Verfahren zum Leimen von Papier unter Verwendung solcher Zusammensetzungen und unter Verwendung solcher Leimungszusammensetzungen hergestellte Produkte.

2. Hintergrund der Erfindung

[0002] Cellulose-reaktive Leimungsmittel wie Alkylketendimere (AKDs) werden weithin in der Papierherstellungsindustrie als Komponenten in Leimungsdispersionsformulierungen verwendet. Die Brauchbarkeit solcher Mittel stammt aus ihrer Fähigkeit, direkt an die Hydroxyl-Gruppen auf der Cellulosekomponente des Papiers zu binden. Häufig werden in diesen Leimungsformulierungen die Leime, z.B. AKDs, mit Dispergiermittelsystemen kombiniert, die kationische Stärke und/oder Natriumlignosulfonat einschließen. Beispiele für solche Dispersionen können in US-PS 4,861,376 (Edwards) und US-PS 3,223,544 (Savina) gefunden werden.

[0003] Die Brauchbarkeit von anorganischen Salzen wie Alaun oder aluminium-haltigen Salzen in Papierherstellungsverfahren ist seit einiger Zeit bekannt. Praktisch verbessern diese Salze sehr stark die Maschinenproduktivität durch Steigerung der Entwässerung. Als allgemeine Regel ist das Entwässerungsvermögen um so besser, je höher die Konzentration der Salze ist.

[0004] Die Kombination aus organischen Leimungsmitteln wie AKD-Dispersionen und anorganischen Salzen wie Alaun ist somit eine wertvolle Kombination, die sowohl Leimungs- als auch Entwässerungsvermögen liefert. Beispiele für solche Kombinationen werden in US-PSen 5,145,522 (Nakagawa et al.) und 5,627,224 (Lyr-malm et al.) dargestellt. Das Problem, das bei dieser Kombination angetroffen wird, besteht jedoch darin, daß organische Leimungsmittel dazu neigen, relativ inkompatibel mit anorganischen Salzen zu sein, wobei sie sich abtrennen, falls die Konzentration der anorganischen Salze zu hoch in einer flüssigen Phase der organischen Leimungsdispersion wird.

[0005] Deshalb besteht ein Bedarf auf diesem Gebiet an einem Dispergiermittelsystem, das kompatibel mit anorganischen Salzen und organischen Leimungsmitteln ist. Eine Anzahl von Dispergiermittelsystemen wird in der Literatur beschrieben. Zum Beispiel wird in US-PS 5,627,224 ein amphoter Polymer als einziges Dispergiermittel verwendet, um Polyaluminium-Verbindungen in Dispersionen von AKD aufzunehmen. Jedoch war das Erreichen guter Stabilität in Zusammensetzungen, die organische Leime und anorganische Salze enthalten, schwierig. Deshalb besteht ein Bedarf auf diesem Gebiet an Zusammensetzungen, die die zuvor genannten Probleme lösen.

Zusammenfassung der Erfindung

[0006] Angesichts des Vorhergehenden ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Leimungsdispersionen mit verbesserter Stabilität bereitzustellen.

[0007] Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Leimungsdispersionen bereitzustellen, die das Entwässerungsvermögen steigern.

[0008] Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Leimungsdispersionen bereitzustellen, die organische Leimungsmittel und anorganisches Salz in variierenden Konzentrationen, einschließlich hoher anorganischer Salzkonzentrationen, umfassen.

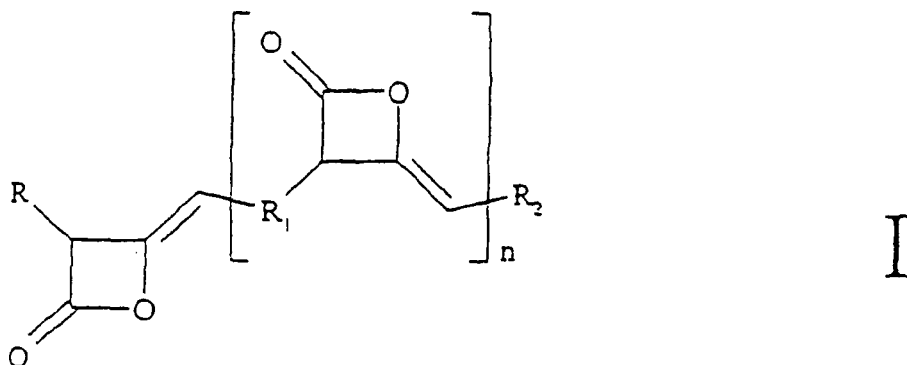
[0009] Die vorliegende Erfindung ist auch auf Zusammensetzungen gerichtet, die (a) Cellulose-reaktiven Leim, (b) Dispergiermittelsystem, das primäres Dispergiermittel und sekundäres Dispergiermittel umfaßt, und (c) anorganisches Salz umfassen, auf Verfahren zur Herstellung und Verwendung der Zusammensetzungen sowie auf Produkte, die die Zusammensetzung einschließen.

[0010] Die vorliegende Erfindung wird durch die Bereitstellung einer wäßrigen Zusammensetzung erreicht, die Cellulose-reaktiven Leim, Dispergiermittelsystem, das anionisches Dispergiermittel und wenigstens ein

kationisches Dispergiermittel oder nichtionisches Dispergiermittel umfaßt, und wenigstens ein Salz umfaßt, das wenigstens ein Metallelement enthält. In bevorzugten Ausführungsformen umfaßt der Cellulose-reaktive Leim wenigstens eines aus Ketendimer und Ketenmultimer; besonders bevorzugt umfaßt das Ketendimer wenigstens eines aus Alkenylketendimer und Alkylketendimer. In anderen bevorzugten Ausführungsformen umfaßt der Cellulose-reaktive Leim wenigstens eines aus Alkenylbernsteinsäureanhydrid und Stearinsäureanhydrid.

[0011] Der Cellulose-reaktive Leim kann organisches Epoxid, das 12 bis 22 Kohlenstoffatome enthält, Acylhalogenid, das 12 bis 22 Kohlenstoffatome enthält, Fettsäureanhydrid aus Fettsäure, die 12 bis 22 Kohlenstoffatome enthält, oder organisches Isocyanat, das 12 bis 22 Kohlenstoffatome enthält, umfassen.

[0012] Bevorzugt umfaßt die Zusammensetzung ein Ketendimer oder Ketenmultimer der Formel (I):



worin n eine ganze Zahl von 0 bis 20 ist, R und R₂ gleich und verschieden sind und gesättigte oder ungesättigte Hydrocarbyl-Gruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen sind und R₁ eine gesättigte oder ungesättigte Hydrocarbyl-Gruppe mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen ist. Bevorzugt hat n einen Wert von 0 bis 6; besonders bevorzugt ist n 0 bis 3; am meisten bevorzugt ist, worin n 0 ist. R kann eine gesättigte oder ungesättigte Hydrocarbyl-Gruppe mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen sein; bevorzugt ist R eine gesättigte oder ungesättigte Hydrocarbyl-Gruppe mit 14 bis 16 Kohlenstoffatomen. R₂ ist bevorzugt eine gesättigte oder ungesättigte Hydrocarbyl-Gruppe mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen; besonders bevorzugt ist R₂ eine gesättigte oder ungesättigte Hydrocarbyl-Gruppe mit 14 bis 16 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt ist R₁ eine gesättigte oder ungesättigte Hydrocarbyl-Gruppe mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen.

[0013] Das anionische Dispergiermittel umfaßt Lignosulfonat, das bevorzugt Natriumlignosulfonat umfaßt. Das Natriumlignosulfonat hat weniger als 5,9 Gew.-%, bevorzugt weniger als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 4,5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 4 Gew.-% und am meisten bevorzugt weniger als 3,6 Gew.-% Sulfonatschwefel auf Basis des Gesamtgewichts des Natriumlignosulfonats.

[0014] Das anionische Dispergiermittel kann in einer Menge von 0,02 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,4 bis 7 Gew.-% und am meisten bevorzugt 0,9 bis 3 Gew.-% des Gewichts des Cellulose-reaktiven Leims vorhanden sein.

[0015] Bevorzugte Zusammensetzungen umfassen kationisches Dispergiermittel, das bevorzugt kationisch modifizierte Stärke, kationisch modifiziertes Guar oder kationisches Polymer mit geringer Ladung ist. Bevorzugt umfaßt die Zusammensetzung kationisch modifizierte Stärke in einer Menge von 0,4 bis 400 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 100 Gew.-% und am meisten bevorzugt 10 bis 30 Gew.-% des Gewichts des Cellulose-reaktiven Leims.

[0016] Das Salz kann ein aus den Gruppen I, II, III, IV, V und Übergangselementen des Periodensystems ausgewähltes Metall und Kombinationen daraus umfassen. Bevorzugt umfaßt das Salz Aluminium, Magnesium, Calcium oder Barium. Bevorzugt umfaßt die Zusammensetzung Aluminiumsalz der Formel Al_x(SO₄)_y(H₂O)_z, worin x 1 bis 3 ist, y 1 bis 4 ist und z 0 bis 20 ist. Bevorzugt ist das Aluminiumsalz Aluminiumsulfat. Das Aluminiumsalz kann auch die Formel Al_n(OH)_mX_{3n-m} haben, worin X ein negatives Ion ist, n und m ganze Zahlen von mehr als 0 sind und 3n-m größer als 0 ist. In solchen Salzen umfaßt das negative Ionen bevorzugt Chlorid oder Acetat, und das Aluminiumsalz umfaßt Polyaluminiumchlorid.

[0017] In einem Aspekt der Erfindung kann das Salz in einer Menge vorhanden sein, die äquivalent zu 5,5 Gew.-% Aluminium bis 10 Gew.-% Aluminium auf Basis des Gewichts des Cellulose-reaktiven Leims ist; besonders bevorzugt ist das Salz in einer Menge vorhanden, die äquivalent zu 6 Gew.-% Aluminium bis 8 Gew.-%

Aluminium auf Basis des Gewichts des Cellulose-reaktiven Leims ist.

[0018] Die vorliegende Erfindung wird weiterhin durch die Bereitstellung einer wäßrigen Zusammensetzung erreicht, die Cellulose-reaktiven Leim, Dispergiermittelsystem, das modifiziertes Lignosulfonat und wenigstens eines aus kationischem Dispergiermittel, nichtionischem Dispergiermittel und Kombinationen daraus umfaßt, und wenigstens ein Salz, das ein Element umfaßt, in einer Menge umfaßt, die äquivalent zu oder größer als 0,2 Gew.-% Aluminium auf Basis des Gewichts des Cellulose-reaktiven Leims ist. In solchen Zusammensetzungen kann das Salz in einer Menge vorhanden sein, die äquivalent zu oder größer als 0,4 Gew.-% Aluminium auf Basis des Gewichts des Cellulose-reaktiven Leims ist. Bevorzugt ist das Salz in einer Menge vorhanden, die äquivalent zu oder größer als 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt äquivalent zu oder größer als 3 Gew.-%, besonders bevorzugt äquivalent zu oder größer als 4,4 Gew.-%, besonders bevorzugt äquivalent zu oder größer als 5,5 Gew.-% und am meisten bevorzugt äquivalent zu oder größer als 6 Gew.-% Aluminium auf Basis des Gewichts des Cellulose-reaktiven Leims ist.

[0019] Die Zusammensetzung kann Salz in einer Menge umfassen, die äquivalent zu oder weniger als 40 Gew.-%, besonders bevorzugt äquivalent zu oder weniger als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt äquivalent zu oder weniger als 20 Gew.-%, besonders bevorzugt äquivalent zu oder weniger als 15 Gew.-%, besonders bevorzugt äquivalent zu oder weniger als 12 Gew.-%, besonders bevorzugt äquivalent zu oder weniger als 10 Gew.-% und am meisten bevorzugt äquivalent zu oder weniger als 8 Gew.-% Aluminium auf Basis des Gewichts des Cellulose-reaktiven Leims ist.

[0020] Die Zusammensetzung kann Salz in einer Menge umfassen, die äquivalent zu 0,2 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,4 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 4,4 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt 5,5 bis 10 Gew.-% und am meisten bevorzugt 6 bis 8 Gew.-% Aluminium auf Basis des Gewichts des Cellulose-reaktiven Leims ist.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0021] Diese Erfindung stellt Papierleimungszusammensetzungen bereit, die anorganisches Salz, Dispergiermittelsystem und Cellulose-reaktives Leimungsmittel wie Ketendimer enthalten. Die Leimungszusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sind stabil, selbst unter einer Umgebung hoher Konzentration anorganischer Salze. Die Leimungszusammensetzungen, die die anorganischen Salze zusammen mit den Dispergiermitteln einschließen, fördern die Wirkung der reaktiven Leimungsmittel und stellen eine verbesserte Entwässerungseffizienz während der Papierherstellung bereit.

[0022] Wenn nicht anders angegeben, sind alle hier angegebenen Prozentwerte, Teile, Verhältnisse etc. gewichtsbezogen. Außerdem sind alle in dieser Anmeldung verwendeten Prozentwerte, wenn nicht anders angegeben, gewichtsbezogen berechnet auf Basis von 100% eines gegebenen Probengewichts. Somit stellt zum Beispiel 30% 30 Gew.-Teile aus 100 Gew.-Teilen der Probe dar.

[0023] Wenn nicht anders angegeben, schließt ein Verweis auf eine Verbindung oder Komponente die Verbindung oder Komponente selbst sowie in Kombination mit anderen Verbindungen oder Komponenten, wie z.B. Mischungen von Verbindungen, ein. Zum Beispiel soll der Begriff Cellulose-reaktiver Leim, wie er hier verwendet wird, Cellulose-reaktive Leime allein und/oder Kombinationen von Cellulose-reaktiven Leimen einschließen, und der Begriff anorganisches Salz soll anorganische Salze allein und/oder Kombinationen von anorganischen Salzen einschließen.

[0024] Wie hier verwendet, versteht es sich, daß der Begriff "Hydrocarbyl" "aliphatisch", "cycloaliphatisch" und "aromatisch" einschließt. Es versteht sich, daß die Hydrocarbyl-Gruppen Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- und Alkaryl-Gruppen einschließen. Ferner versteht es sich, daß "Hydrocarbyl" sowohl unsubstituierte Hydrocarbyl-Gruppen als auch substituierte Hydrocarbyl-Gruppen einschließt, wobei sich letztere auf den Kohlenwasserstoffanteil beziehen, der neben Kohlenstoff und Wasserstoff zusätzliche Substituenten trägt.

[0025] Wie hier verwendet, bedeutet der Begriff "stabil", daß die beanspruchte Zusammensetzung wenigstens drei Kriterien erfüllt: 1) die Zusammensetzung geliert nicht für einen Alterungszeitraum von wenigstens 2 Wochen; 2) die wäßrige Zusammensetzung bewahrt eine Viskosität von weniger als 5000 Centipoise für einen Alterungszeitraum von wenigstens 2 Wochen; und 3) die wäßrige Zusammensetzung trennt sich nicht in getrennte Phasen während eines Alterungszeitraums von wenigstens 2 Wochen. Jedes Kriterium wird nachfolgend beschrieben.

[0026] Das erste Kriterium ist das Fehlen von Gelierung. Wie hier verwendet, bedeutet Gel oder gelieren, daß die Zusammensetzung ein feststoffartiges Verhalten unter der Einwirkung mechanischer Kraft aufweist. Gelieren sollte wie folgt getestet werden: unmittelbar nach der Herstellung der Zusammensetzung werden zwei Proben in 100 g-Flaschen gegeben. Die erste Flasche wird unmittelbar auf Gelieren getestet. Ein einfacher Test für das Gelieren erfolgt durch Beobachten der Probe, während sie langsam auf 15° gekippt wird. Falls die Probe nicht fließt, wird sie als geliert betrachtet. Die zweite Flasche wird auf Gelieren nach Lagerung für 2 Wochen bei 32°C getestet. Das Gelieren wird bei Raumtemperatur gemessen.

[0027] Das zweite Kriterium ist die Viskosität. Bevorzugt ist die Viskosität der Probe weniger als 5000, besonders bevorzugt weniger als 4000, noch mehr bevorzugt weniger als 3000, noch mehr bevorzugt weniger als 1000, noch mehr bevorzugt weniger als 500, noch mehr bevorzugt weniger als 300 und am meisten bevorzugt weniger als 200 Centipoise. Die Viskosität wird unter Verwendung eines Brookfield DV-II-Viskosimeters bestimmt. Die Wahl von Spindel und Geschwindigkeit (U/min) wird leicht durch einen Fachmann festgelegt. Die Viskosität sollte wie folgt getestet werden: Unmittelbar nach der Herstellung der Zusammensetzung werden zwei 100 g-Proben in 100 g-Flaschen gegeben. Die erste Flasche wird unmittelbar auf ihre Viskosität untersucht. Die zweite Flasche wird auf ihre Viskosität nach Lagerung für 2 Wochen bei 32°C untersucht. Vor dem Testen sollte jede Probenflasche Raumtemperatur erreichen.

[0028] Das dritte Kriterium ist die Trennung, die als der Bodenfeststoffgehalt der wäßrigen Zusammensetzung gemessen wird. Der Bodenfeststoffgehalt (BTS%) sollte sich nicht mehr als 20% innerhalb von zwei Wochen Alterung bei 25°C verändern. Besonders bevorzugt verändert sich der Bodenfeststoffgehalt nicht mehr als 15%, besonders bevorzugt nicht mehr als 10% und am meisten bevorzugt nicht mehr als 5%.

[0029] Der Bodenfeststoffgehalt sollte wie folgt getestet werden: unmittelbar nach der Herstellung der Zusammensetzung werden zwei 100 g-Proben in 100 g-Flaschen gegeben. Die erste Flasche wird unmittelbar auf ihren Bodenfeststoffgehalt getestet. Die zweite Flasche wird auf ihren Bodenfeststoffgehalt nach Alterung für 2 Wochen bei 25°C getestet. Der Bodenfeststoffgehalt wird durch Entnahme einer Probenmenge vom "Boden" jeder Probe mit einer Pipette bestimmt. Diese Probennahme wird bevorzugt durch Berühren des Bodens einer 100 g-Flasche der Probe mit der Pipette und Entnehmen von ca. 2 g Probe durchgeführt. Von diesen ca. 2 g Probe werden 1,5 g auf eine Waagschale aus Aluminium gegeben. Diese 1,5 g von pipettierter Probe werden in einem Ofen mit 150°C für ca. 45 Minuten erhitzt. Der Prozentwert des nichtflüchtigen Gehalts in der Dispersion wird durch Messung der verbleibenden Masse nach dem Trocknen bestimmt. Der verbleibende Prozentwert einer vom Boden einer 100 g-Glasflasche der Probe erhaltenen Probe wird als "Bodenfeststoffgehalt" BTS% bezeichnet. Die prozentuale Veränderung während des Alterns wird durch Vergleichen der Bodenfeststoffgehalte aus der gealterten Probe mit den Bodenfeststoffgehalten aus der nicht gealterten Probe berechnet.

[0030] In den vorhergehenden Beschreibungen der Stabilitätskriterien wird der zweiwöchige Alterungszeitraum als bevorzugt betrachtet. Besonders bevorzugt sind die Kriterien noch nach wenigstens einem Monat erfüllt, und besonders bevorzugt sind die Kriterien noch nach drei Monaten erfüllt. Am meisten bevorzugt erfüllen die Zusammensetzungen die Stabilitätskriterien nach 6 Monaten.

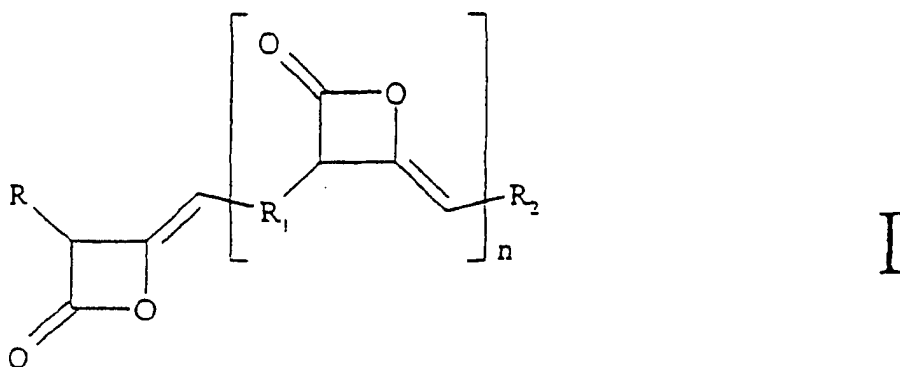
[0031] Erfindungsgemäße Zusammensetzungen umfassen (a) Cellulose-reaktiven Leim, (b) Dispergiermittelsystem, das primäres anionisches Dispergiermittel und ein sekundäres Dispergiermittel umfaßt, das wenigstens ein Mitglied umfaßt, das aus kationischem oder nichtionischem Dispergiermittel ausgewählt ist, und (c) anorganisches Salz. Einzelheiten der Komponenten (a), (b) und (c) werden nachfolgend behandelt.

Cellulose-reaktiver Leim

[0032] Zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeigneter Cellulose-reaktiver Leim schließt bevorzugt Leime ein, von denen angenommen wird, daß sie kovalente chemische Bindungen durch Reaktion mit den Hydroxyl-Gruppen von Cellulose bilden können. Zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignete Cellulose-reaktive Leime, die bevorzugt hydrophob sind, können im Endprodukt als wasserabstoßende Mittel wirken.

[0033] Bevorzugte Cellulose-reaktive Leime schließen ohne Beschränkung Ketendimere und -multimere wie Alkylketendimer (AKD) und Alkenylketendimer; Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA); Stearinsäureanhydrid; organische Epoxide, die 12 bis 22 Kohlenstoffatome enthalten; Acylhalogenide, die 12 bis 22 Kohlenstoffatome enthalten; Fettsäureanhydride aus Fettsäuren, die 12 bis 22 Kohlenstoffatome enthalten; und organische Isocyanate ein, die 12 bis 22 Kohlenstoffatome enthalten.

[0034] Erfindungsgemäß verwendete Ketendimere und -multimere haben bevorzugt die Formel (I):



worin n eine ganze Zahl von 0 bis 20 oder mehr ist, bevorzugt von 0 bis 6, besonders bevorzugt von 0 bis 3 und am meisten bevorzugt 0. R und R_2 , die gleich oder verschieden sein können, sind gesättigte oder ungesättigte Hydrocarbyl-Gruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 10 bis 20 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt 14 bis 16 Kohlenstoffatomen. R_1 ist eine gesättigte oder ungesättigte Hydrocarbyl-Gruppe mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 4 bis 20 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt sind wenigstens 25% der R - und R_2 -Gruppen ungesättigt.

[0035] Bevorzugt umfaßt Ketendimer (a) Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl-, Eicosyl-, Docosyl-, Tetracosyl-, Phenyl-, Benzyl-, β -Naphthyl- und Cyclohexylketendimere und/oder (b) Ketendimere, die aus organischen Säuren hergestellt werden, wie einer oder mehreren aus Montansäure, Naphthensäure, 9,10-Decylensäure, 9,10-Dodecylensäure, Palmitoleinsäure, Oleinsäure, Ricinolsäure, Linolsäure, Eläostearinsäure, natürlich vorkommenden Mischungen aus Fettsäuren, die Kokosöl, Babassuöl, Palmkernöl, Palmöl, Olivenöl, Erdnußöl, Rapsöl, Rindertalgöl, Schmalz und Waltran gefunden werden, und Mischungen aus beliebigen der oben bezeichneten Fettsäuren. Am meisten bevorzugt wird das Ketendimer aus der Gruppe ausgewählt, die aus Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl-, Eicosyl-, Docosyl-, Tetracosyl-, Phenyl-, Benzyl-, β -Naphthyl- und Cyclohexylketendimeren besteht.

[0036] Alkylketendimere werden kommerziell seit vielen Jahren verwendet und werden durch Dimerisierung der aus gesättigten, geradkettigen Fettsäurechloriden hergestellten Alkylketene hergestellt; die am häufigsten verwendeten werden aus Palmitin- und/oder Stearinsäure hergestellt. Wäßrige Dispersionen dieser Stoffe sind als Hercon®-Papierleimungsmittel von Hercules Incorporated, Wilmington, DE erhältlich.

[0037] Ketenmultimere zur Verwendung im Verfahren dieser Erfindung haben die obige Formel (I), worin n eine ganze Zahl von wenigstens 1 ist, R und R_2 , die gleich oder verschieden sein können, gesättigte oder ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Alkyl-Gruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 10 bis 20 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt 14 bis 16 Kohlenstoffatomen sind; und R_1 eine gesättigte oder ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 4 bis 8 oder 28 bis 40 Kohlenstoffatomen ist.

[0038] Ketenmultimere werden beschrieben in EP 0,629,741 A1, US-PS 5,685,815 und WO 97/30218, von denen jedes hier durch Verweis in seiner Gesamtheit eingeführt wird.

[0039] Ketendimere und -multimere zur Verwendung in der Erfindung schließen diejenigen ein, die fest sind oder bei 25°C nicht fest sind (nicht substantiell kristalliner, halbkristalliner oder wachsartiger Feststoff; d.h. sie fließen beim Erwärmen ohne Schmelzwärme).

[0040] Ketendimere und -multimere können Mischungen von Verbindungen der obigen Formel (I) sein, worin n bevorzugt 0 bis 6, besonders bevorzugt 0 bis 3 und am meisten bevorzugt 0 ist; R und R_2 , die gleich oder verschieden sein können, gesättigte oder ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Alkyl-Gruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen sind; R_1 eine gesättigte oder ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 4 bis 32 Kohlenstoffatomen ist; und worin wenigstens 25% der R - und R_2 -Gruppen in der Mischung der Verbindungen ungesättigt sind.

[0041] Die Ketendimere und -multimere können eine Mischung von Ketendimer- oder -multimerverbindungen umfassen, die das Reaktionsprodukt einer Reaktionsmischung sind, die ungesättigte Monocarbonsäuren umfassen. Die Reaktionsmischung kann ferner gesättigte Monocarbonsäuren und Dicarbonsäuren umfassen. Bevorzugt umfaßt die Reaktionsmischung zur Herstellung der Mischung von Dimer- oder Multimer-Ver-

bindungen wenigstens 25 Gew.-% ungesättigte Monocarbonsäuren und besonders bevorzugt wenigstens 70 Gew.-% ungesättigten Monocarbonsäuren.

[0042] Die ungesättigten Monocarbonsäuren, die in der Reaktionsmischung eingeschlossen sind, haben bevorzugt 10–26 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 14–22 Kohlenstoffatome und am meisten bevorzugt 16–18 Kohlenstoffatome. Diese Säuren schließen zum Beispiel Oleinsäure, Linolsäure, Dodecensäure, Tetradecensäure (Myristoleinsäure), Hexadecensäure (Palmitoleinsäure), Octadecadiensäure (Linolelaidinsäure), Octadecatriensäure (Linolensäure), Eicosensäure (Gadoleinsäure), Eicosatetraensäure (Arachidonsäure), cis-13-Docosensäure (Erucasäure), trans-13-Docosensäure (Brassidinsäure) und Docosapentaensäure (Clupanodonsäure) und ihre Säurehalogenide, bevorzugt Chloride, ein. Eine oder mehrere der Monocarbonsäuren können verwendet werden. Bevorzugte ungesättigte Monocarbonsäuren sind Oleinsäure, Linolsäure, Linolensäure und Palmitoleinsäure und ihre Säurehalogenide. Die am meisten bevorzugten ungesättigten Monocarbonsäuren sind Oleinsäure und Linolsäure und ihre Säurehalogenide.

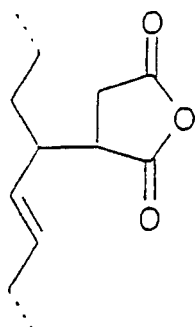
[0043] Die zur Herstellung der in dieser Erfindung verwendeten Ketendimer- und -multimerverbindungen verwendeten gesättigten Monocarbonsäuren haben bevorzugt 10–26 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 14–22 Kohlenstoffatome und am meisten bevorzugt 16–18 Kohlenstoffatome. Diese Säuren schließen zum Beispiel Stearinsäure, Isostearinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Margarinsäure, Pentadecansäure, Decansäure, Undecansäure, Dodecansäure, Tridecansäure, Nonadecansäure, Arachinsäure und Behensäure und ihre Halogenide, bevorzugt Chloride, ein. Eine oder mehrere der gesättigten Monocarbonsäuren können verwendet werden. Bevorzugte Säuren sind Palmitinsäure und Stearinsäure.

[0044] Die zur Herstellung der Ketenmultimerverbindungen zur Verwendung in dieser Erfindung verwendeten Alkyldicarbonsäuren haben bevorzugt 6–44 Kohlenstoffatome und besonders bevorzugt 9–10, 22 oder 36 Kohlenstoffatome. Solche Dicarbonsäuren schließen zum Beispiel Sebacinsäure, Azelainsäure, 1,10-Dodecandisäure, Korksäure, Brazylinsäure, Docosandisäure und C_{36} -Dimersäuren, z.B. EMPOL 1008, erhältlich von Henkel-Emery, Cincinnati, Ohio, und ihre Halogenide, bevorzugt Chloride ein. Eine oder mehrere dieser Dicarbonsäuren können verwendet werden. Dicarbonsäuren mit 9–10 Kohlenstoffatomen sind besonders bevorzugt. Die am meisten bevorzugten Dicarbonsäuren sind Sebacin- und Azelainsäure.

[0045] Wenn Dicarbonsäuren in der Herstellung der Ketenmultimere zur Verwendung in dieser Erfindung verwendet werden, ist das maximale Molverhältnis von Dicarbonsäure zu Monocarbonsäure (die Summe von sowohl gesättigt als auch ungesättigt) bevorzugt ca. 5. Ein besonders bevorzugtes Maximum ist ca. 4, und das am meisten bevorzugte Maximum ist ca. 2. Die Mischung aus Dimer- und Multimerverbindungen kann unter Verwendung von Verfahren hergestellt werden, die zur Herstellung von Standardketendimeren bekannt sind. Im ersten Schritt werden Säurehalogenide, bevorzugt Säurechloride, aus einer Mischung von Fettsäuren oder einer Mischung von Fettsäuren und Dicarbonsäuren unter Verwendung von PCl_3 oder einem anderen Halogenierungsmittel, bevorzugt Chlorierungsmittel, gebildet. Die Säurehalogenide werden dann zu Ketenen in Gegenwart von tertiären Aminen (einschließlich Trialkylaminen und cyclischen Alkylaminen), bevorzugt Triethylamin, umgewandelt. Die Keteneinheiten dimerisieren dann unter Bildung der gewünschten Verbindungen.

[0046] Ketendimere und -multimere werden in US-PS 5,685,815 und in WO 97/30218 offenbart. Ketendimere sind als Precis[®]-Leimungsmittel erhältlich, ebenfalls von Hercules Incorporated.

[0047] Erfindungsgemäße Alkenylbernsteinsäureanhydride (ASA) sind bevorzugt aus ungesättigten Kohlenwasserstoffketten zusammengesetzt, die absteigende Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen enthalten. Sie werden gewöhnlich in einem zweistufigen Verfahren hergestellt, ausgehend von α -Olefin. Das Olefin wird zuerst durch zufälliges Bewegen der Doppelbindung aus der α -Stellung isomerisiert. Im zweiten Schritt wird das isomerisierte Olefin mit Maleinsäureanhydrid umgesetzt, um das fertige ASA mit der Formel (II) zu ergeben:



II

[0048] Typische Olefine, die zur Reaktion mit Maleinsäureanhydrid verwendet werden, schließen Alkenyl-, Cycloalkenyl- und Aralkenyl-Verbindungen ein, die 8 bis 22 Kohlenstoffatome enthalten. Spezifische Beispiele sind Isooctadecenylbernsteinsäureanhydrid, n-Octadecenylbernsteinsäureanhydrid, n-Hexadecenylbernsteinsäureanhydrid, n-Dodecylbernsteinsäureanhydrid, i-Dodecenylbernsteinsäureanhydrid, n-Decenylbernsteinsäureanhydrid und n-Octenylbernsteinsäureanhydrid.

[0049] Alkenylbernsteinsäureanhydride werden in US-PS 4,040,900 und von C. E. Farley und R. B. Wasser, The Sizing of Paper, 2. Auflage, herausgegeben von W. F. Reynolds, Tappi Press, 1989, S. 51–62, offenbart. Eine Vielzahl von Alkenylbernsteinsäureanhydriden ist kommerziell erhältlich von Albemarle Corporation, Baton Rouge, Louisiana. Alkenylbernsteinsäureanhydride zur Verwendung in der Erfindung sind bevorzugt bei 25°C flüssig. Besonders bevorzugt sind sie bei 20°C flüssig.

[0050] Die Menge des Cellulose-reaktiven Leims ist bevorzugt eine Menge, die zur Bereitstellung einer Leimungswirkung für die Zusammensetzung ausreichend ist. Am unteren Ende ist die Menge des Cellulose-reaktiven Leims in der Zusammensetzung bevorzugt größer als 1 Gew.-% des Gewichts der wässrigen Zusammensetzung, besonders bevorzugt größer als 5 Gew.-% des Gewichts der wässrigen Zusammensetzung und am meisten bevorzugt größer als 7 Gew.-% des Gewichts der wässrigen Zusammensetzung. Am oberen Ende ist die Menge des Cellulose-reaktiven Leims bevorzugt weniger als 50 Gew.-% des Gewichts der wässrigen Zusammensetzung, besonders bevorzugt weniger als 30 Gew.-% des Gewichts der wässrigen Zusammensetzung und am meisten bevorzugt weniger als 15 Gew.-% des Gewichts der wässrigen Zusammensetzung. Ausgedrückt als Bereich ist die Menge des Cellulose-reaktiven Leims in der Zusammensetzung bevorzugt 1 bis 50 Gew.-% des Gewichts der wässrigen Zusammensetzung, besonders bevorzugt 5 bis 30 Gew.-% des Gewichts der wässrigen Zusammensetzung und am meisten bevorzugt 7 bis 15 Gew.-% des Gewichts der wässrigen Zusammensetzung.

Dispergiermittelsystem

[0051] Die Zusammensetzung umfaßt ferner ein Dispergiermittelsystem, das bevorzugt dem Zweck dient, die Zusammensetzung stabil zu machen. Das Dispergiermittelsystem umfaßt ein primäres und ein sekundäres Dispergiermittel. Die Begriffe "primär" und "sekundär" werden hier zur Vereinfachung der Bezugnahme verwendet und dürfen nicht als Beschränkung aufgefaßt werden. Das primäre Dispergiermittel umfaßt Lignosulfonate, die Natriumlignosulfonat und modifiziertes Natriumlignosulfonat einschließen.

[0052] Das Lignosulfonat umfaßt ein Lignosulfonat, das eine Hydrophobizität aufweist, die relativ zu normalen Lignosulfonaten erhöht ist, wie zum Beispiel Norlig 12F® (Lignotech, USA Inc., WI), und hat deshalb ein hydrophiles-lipophiles Gleichgewicht (HLB), das hin zu einem stärker hydrophoben Wert im Vergleich zu unmodifizierten Lignosulfonaten verschoben ist. Daher sind Lignosulfonate hydrophobe Lignosulfonate. Eine Zunahme der Hydrophobizität von Lignosulfonaten wird durch Verringerung des Gewichtsprozentwertes von Sulfonatschwefel im Lignosulfonat erreicht. Eine allgemeine Beschreibung der Verfahren zur Modifizierung von Lignosulfonaten und insbesondere zur Verringerung der Sulfonatschwefel-Konzentration wird beschrieben in "A Working Chemist's Guide to the Chemistry of Lignosulfonates", S. 1–12, Reed Inc., Chemical Division (Quebec, Kanada), dessen gesamter Inhalt hier durch Verweis eingeführt wird.

[0053] Lignosulfonate sind Natriumlignosulfonate, die weniger als 5,9 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 5 Gew.-%, noch mehr bevorzugt weniger als 4,5 Gew.-%, noch mehr bevorzugt weniger als 4 Gew.-% und am meisten bevorzugt 3,6 Gew.-% Sulfonatschwefel auf Basis des Gesamtgewichts des Natriumlignosulfonats umfassen. Bevorzugt umfassen die Natriumlignosulfonate mehr als 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 1,5 Gew.-% und am meisten bevorzugt mehr als 2,5 Gew.-% Sulfonatschwefel auf Basis des Gesamtgewichts des Natriumlignosulfonats. Bevorzugte Natriumlignosulfonate umfassen 0,5 bis 5,9 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,5 bis 5 Gew.-% und am meisten bevorzugt 2,5 bis 4 Gew.-% Sulfonatschwefel auf Basis des Gesamtgewichts des Natriumlignosulfonats.

[0054] Die Molekulargewichte geeigneter Natriumlignosulfonate sind bevorzugt größer als 2000 g/mol, besonders bevorzugt größer als 5000 g/mol und am meisten bevorzugt größer als 10 000 g/mol. Geeignete Natriumlignosulfonate haben bevorzugt Molekulargewichte von weniger als 150 000 g/mol, besonders bevorzugt weniger als 120 000 g/mol und am meisten bevorzugt weniger als 80 000 g/mol. Bevorzugte Natriumlignosulfonate liegen in einem Bereich des Molekulargewichts von 2000 bis 150 000 g/mol, besonders bevorzugt 5000 bis 120 000 g/mol und am meisten bevorzugt 10 000 bis 80 000 g/mol.

[0055] Bevorzugt werden die anionischen Dispergiermittel in einer Menge von mehr als 0,01 Gew.-%, beson-

ders bevorzugt mehr als 0,05 Gew.-% und am meisten bevorzugt mehr als 0,1 Gew.-% des Gewichts der wäßrigen Zusammensetzung verwendet. Bevorzugt werden die anionischen Dispergiermittel in Mengen von weniger als 10 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 5 Gew.-% und am meisten bevorzugt weniger als 3 Gew.-% des Gewichts der wäßrigen Zusammensetzung verwendet. Bevorzugt liegt die Menge des anionischen Dispergiermittels im Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-% und am meisten bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-% des Gewichts der wäßrigen Zusammensetzung.

[0056] Die Menge des anionischen Dispergiermittels kann als Prozentwert des Gewichts des Cellulose-reaktiven Leims ausgedrückt werden. Bevorzugt ist das anionische Dispergiermittel 0,02 bis 20 Gew.-% des Gewichts des Leimungsmittels, besonders bevorzugt 0,40 bis 7 Gew.-% des Gewichts des Cellulose-reaktiven Leims und am meisten bevorzugt 0,90 bis 3 Gew.-% des Gewichts des Cellulose-reaktiven Leims.

[0057] Ein Beispiel für ein geeignetes Natriumlignosulfonat mit hoher Hydrophobizität ist Dynasperse LCD® (Lignotech USA, Inc., WI), und ein Beispiel für ein Natriumlignosulfonat ist Norlig 12F® (Lignotech, USA Inc., WI).

[0058] Das Dispergiermittelsystem umfaßt ferner ein sekundäres Dispergiermittel, das als Stabilisierungsmittel wirken kann. Das sekundäre Dispergiermittel umfaßt in geeigneter Weise eines, das kein anionisches Dispergiermittel ist, d.h. das ein kationisches und/oder nichtionisches Dispergiermittel ist. Kationische Dispergiermittel sind diejenigen Dispergiermittel, die eine kationische Nettoladung haben. Kationische Dispergiermittel schließen ohne Beschränkung kationisch modifizierte Stärken und Guar-Typen oder kationische Polymere mit geringer Ladung ein. Kationische Polymere mit geringer Ladung schließen diejenigen Polymere ein, in denen bevorzugt weniger als 51% der Struktureinheiten im Polymer kationische Ladung tragen, während der Rest der Struktureinheiten entweder keine Ladung oder anionische Ladung trägt, mit der Maßgabe, daß die Nettoladung auf dem Polymer eine kationische Ladung ist. Beispiele für kationische Polymere mit geringer Ladung schließen Kymene® 557H, LX, SLX und ULX (Hercules Incorporated, Wilmington, DE), die Polyamidopolyamid-Epichlorhydrin-Harze sind, und Merquat 550 (Calgon Corporation, Pittsburgh, PA) ein. Polyaminopolyamid-Epichlorhydrin-Harze werden in US-PSen 4,470,742 (Bull et al.), 5,714,552 (Bower), 5,171,795 (Miller et al.) und 5,614,597 (Bower) beschrieben. Die Verwendung von kationischen Polymeren in Leimungszusammensetzungen wird allgemein in US-PSen 4,243,481, 4,240,935, 4,279,794, 4,295,931, 4,317,756 und 4,522,686 (alle Dumas) beschrieben. Nichtionische Dispergiermittel schließen ohne Beschränkung alle wasserlöslichen nichtionischen Polymere wie Stärken und Polyethylenoxide ein. Das sekundäre Dispergiermittel umfaßt bevorzugt kationisch modifizierte Stärke.

[0059] Sekundäres Dispergiermittel wird bevorzugt in einer Menge von mehr als 0,2 Gew.-%, besonders bevorzugt von mehr als 0,5 Gew.-% und am meisten bevorzugt von mehr als ca. 1 Gew.-% verwendet. Bevorzugt wird das sekundäre Dispergiermittel in einer Menge von weniger als 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von weniger als 5 Gew.-% und am meisten bevorzugt von weniger als 3,5 Gew.-% verwendet. Bevorzugt ist die Menge des sekundären Dispergiermittels im Bereich von 0,2 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 5 Gew.-% und am meisten bevorzugt von 1 bis 3,5 Gew.-% auf Basis des Gewichts der wäßrigen Zusammensetzung.

[0060] Die Menge des sekundären Dispergiermittels kann als Prozentwert des Gewichts des verwendeten Cellulose-reaktiven Leims ausgedrückt werden. Bevorzugt ist das sekundäre Dispergiermittel 0,4 bis 400 Gew.-% des Gewichts des Cellulose-reaktiven Leims, besonders bevorzugt 2 bis 100 Gew.-% des Gewichts des Cellulose-reaktiven Leims und am meisten bevorzugt 10 bis 30 Gew.-% des Gewichts des Cellulose-reaktiven Leims.

[0061] Bevorzugte sekundäre Dispergiermittel umfassen Stärken, die ohne Beschränkung alle wasserlöslichen kationischen Stärken einschließen. Bevorzugte Stärken schließen kationische wachsartige Maisstärken mit entweder tertiären oder quaternären Amino-Gruppen als Quelle der Ladung ein. Der bevorzugte Viskositätsbereich der Stärke ist von niedrig bis moderat.

[0062] Die Viskosität der Stärkelösung kann durch Kochen der Stärke in Wasser bei 95°C für 30 Minuten bei pH 4,5–6 erhalten werden. Wie hier verwendet, bedeutet moderate Viskosität eine Brookfield-Viskosität von ca. 101 bis ca. 2000 Centistokes, gemessen mit einer Spindel #2 bei 100 U/min und 38°C unter Verwendung einer 10 Gew.-%igen Stärkelösung. Wie hier verwendet, bedeutet geringe Viskosität eine Brookfield-Viskosität von ca. 1 bis 100 Centistokes, gemessen mit einer Spindel #2 bei 100 U/min und 38°C unter Verwendung einer 10 Gew.-%igen Stärkelösung. Ein Beispiel für eine bevorzugte Stärke ist Stalok® 140, hergestellt von A. E. Staley Manufacturing Company, Illinois.

Anorganisches Salz

[0063] Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung umfassen ein Salz, das bevorzugt ein anorganisches Salz ist. Bevorzugt ist das Salz eine Verbindung, die die Entwässerung verbessert. Bevorzugte anorganische Salze leisten diese Funktion, obwohl das anorganische Salz auch andere Funktionen in der Zusammensetzung leisten kann. Zum Beispiel kann das anorganische Salz (die anorganischen Salze) auch zur Verbesserung der Retention der Leimungsmittel wirken.

[0064] Bevorzugt umfaßt das anorganische Salz ein Metallsalz, das ein Erdalkalimetallsalz (Gruppe II des Periodensystems), ein Alkalimetallsalz (Gruppe I des Periodensystems) oder ein aus den Übergangsmetallen (des Periodensystems) oder aus den Metallen der Gruppe III, IV und V (des Periodensystems) gebildetes Salz sein kann. Jede Anzahl an Salzen ist in dieser Hinsicht nützlich, einschließlich von Salzen von Magnesium, Barium, Aluminium und Calcium, aber bevorzugt ausgewählt werden sie aus Aluminiumsalzen und Calciumsalzen. Geeignete Aluminiumsalze schließen ohne Beschränkung Aluminiumsulfat mit der Formel $Al_x(SO_4)_y(H_2O)_z$ ein, worin x 1 bis 3 ist, y 1 bis 4 ist und z 0 bis 20 ist. Ein als Alaun bezeichnetes geeignetes Aluminiumsulfat ist kommerziell erhältlich (General Chemical Corporation, NJ). Andere Aluminiumsalze schließen Polyaluminium-Verbindungen mit der Formel $Al_n(OH)_mX_{3n-m}$ ein, worin X ein negatives Ion wie Chlorid oder Acetat ist und n und m ganze Zahlen von mehr als Null sind, so daß $(3n-m)$ größer als Null ist. Wenn X Chlorid ist, ist das Salz Polyaluminiumchlorid (PAC). Calciumsalze, die zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, haben bevorzugt die Formel CaY_n , worin Y ein negatives Ion wie Chlorid, Acetat oder Nitrat ist und n 1 bis 2 ist. Eine Mischung von Salzen kann auch verwendet werden.

[0065] Wenn Aluminiumsalz verwendet wird, ist die Menge bevorzugt 0,02 bis 2 Gew.-% von Aluminiumelement, besonders bevorzugt 0,04 bis 1,5 Gew.-% und am meisten bevorzugt 0,08 bis 0,8 Gew.-% von Aluminiumelement auf Basis des Gewichts der wäßrigen Zusammensetzung. Wenn Calciumsalz verwendet wird, ist die Menge bevorzugt 0,04 bis 4,4 Gew.-% Calciumelement, besonders bevorzugt 0,1 bis 3,3 Gew.-% Calciumelement und am meisten bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-% Calciumelement auf Basis des Gewichts der wäßrigen Zusammensetzung.

[0066] Die Menge von Aluminiumelement, wenn vorhanden, kann als Prozentwert des Gewichts des verwendeten Cellulose-reaktiven Leims ausgedrückt werden. Bevorzugt ist das Aluminiumelement in einer Menge von mehr als 0,2 Gew.-%, besonders bevorzugt von mehr als 0,4 Gew.-%, besonders bevorzugt von mehr als 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von mehr als 3 Gew.-%, besonders bevorzugt von mehr als 4,4 Gew.-%, besonders bevorzugt von mehr als 5,5 Gew.-% und am meisten bevorzugt von mehr als 6 Gew.-% des Gewichts des Cellulose-reaktiven Leims vorhanden. Bevorzugt ist das Aluminiumelement in einer Menge von weniger als 40 Gew.-%, besonders bevorzugt von weniger als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von weniger als 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von weniger als 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von weniger als 12 Gew.-%, besonders bevorzugt von weniger als 10 Gew.-% und am meisten bevorzugt von weniger als 8 Gew.-% des Gewichts des Cellulose-reaktiven Leims vorhanden. Ausgedrückt als Bereich ist das Aluminiumelement bevorzugt in einer Menge von 0,2 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,4 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 3 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von 4,4 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5,5 bis 10 Gew.-% und am meisten bevorzugt von 6 bis 8 Gew.-% des Gewichts des Cellulose-reaktiven Leims vorhanden.

[0067] Die erfindungsgemäß zu verwendende Menge der Metallsalze kann durch ihre Äquivalenz zu Aluminium bestimmt werden. Für die Zwecke dieser Offenbarung wird Äquivalenz zu Aluminium durch Berechnung des Verhältnisses der Atommasse zur Ladung des Metallelements (der Metallelemente) im Salz bestimmt. Zum Beispiel hat Aluminium eine Atommasse von 27 und eine Ladung von 3^+ , was zu einem Verhältnis von Atommasse zu Ladung von 9 ($27/3$) umgewandelt wird. Calcium hat eine Atommasse von 40 und eine Ladung von 2^+ und hat somit ein Verhältnis von Atommasse zu Ladung von 20. Zur Bestimmung der Äquivalenz von Calcium zu Aluminium wird das Verhältnis von Atommasse zu Ladung von Calcium, 20, durch das Verhältnis der Atommasse zu Ladung von Aluminium, 9, geteilt, was zu 2,2 führt. Die resultierende Zahl, 2,2, ist der Multiplikator zur Bestimmung des Gewichts von Calcium, das äquivalent dem Gewicht von Aluminium ist. Falls somit ein Gramm Aluminium erforderlich ist, werden 2,2 g Calcium äquivalent sein. Als weitere Beispiele ist der Multiplikator für Magnesium ($24/2 = 12$) 1,3 ($12/9$); für Natrium ($23/1 = 23$) 2,6 ($23/9$); für Beryllium ($9/2 = 4,5$) 0,50 ($4,5/9$); und für Lithium ($6,9/1 = 6,9$) 0,77 ($6,9/9$). Diese Umwandlungen sind für jedes Metall einsetzbar. Durch Verwendung dieser Äquivalenzformel kann man jede Anzahl unterschiedlicher anorganischer Salze zum Erreichen der gewünschten Wirkung kombinieren.

[0068] Als Beispiel betrachte man das nachfolgende Beispiel 1: 445,6 g einer 48,5%igen Lösung von Alaun

(Aluminiumsulfat, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, MG 594) wird zu einer Probe mit 222,8 g AKD (ein Cellulose-reaktiver Leim) gegeben. Diese Menge an Alaun umfaßt 19,6 g Aluminium ($445,6 \times 0,485 = 216,116$; $216,116 \text{ g Aluminiumsulfat} \times 54 \text{ g Aluminium}/594 \text{ g Aluminiumsulfat} = 19,6 \text{ g Aluminium}$). Unter Verwendung der oben gezeigten Umwandlung ist diese Menge an Aluminium äquivalent zu 43,2 g Calcium ($19,6 \times 2,2$), 25,5 g Magnesium ($19,6 \times 1,3$), 9,5 Beryllium ($19,6 \times 0,5$) und 15,1 g Lithium ($19,6 \times 0,77$). Somit könnte man leicht mit wenig Schwierigkeit ein anorganisches Salz durch ein anderes ersetzen oder unterschiedliche Salze kombinieren. Zusätzlich sollte bei der Berechnung der Äquivalenz der Nichtmetallanteil des Salzes nicht berücksichtigt werden. Zum Beispiel wird bei Aluminiumsulfat das Verhältnis von Atommasse zu Ladung für Sulfat nicht berücksichtigt.

[0069] Deshalb ist wie hier verwendet eine Menge eines Elements, das "äquivalent" zu einer Menge von Aluminium ist, diejenige Menge, die äquivalent unter Verwendung der vorhergehenden Umwandlungen ist. Zum Beispiel wird eine Menge von Calcium, Magnesium oder Barium, die äquivalent zu X Gew.-% Aluminium ist, unter Verwendung der vorhergehenden Umwandlungen bestimmt. Kurz gesagt würde dies die Bestimmung der Anzahl von Gramm an Aluminium in X Gew.-% Aluminium mit sich bringen. Aus der Anzahl an Gramm von Aluminium wird eine einfache Umwandlung zur Bestimmung einer Menge von Calcium, Magnesium oder Barium durchgeführt, die äquivalent zu X Gew.-% Aluminium ist.

[0070] Und natürlich ist eine Menge Aluminium, die äquivalent zu einer Menge von Aluminium ist, die gleiche Menge. Somit ist "eine Menge von Aluminium, die äquivalent zu 6 Gew.-% Aluminium ist", 6 Gew.-% Aluminium. Diese wahrscheinlich offensichtliche Tatsache wird hier der Klarheit halber dargestellt.

[0071] Diese einfache Weise der Umwandlung trifft auch für Mengen zu, die eine Menge von Aluminium betreffen. Zum Beispiel ist wie hier verwendet eine Menge eines Elements, das "größer als" oder "weniger als" eine Menge von Aluminium ist, diejenige Menge, die größer als oder weniger als unter Verwendung der vorhergehenden Umwandlungen ist. Zum Beispiel wird eine Menge von Calcium, Magnesium oder Barium, die größer als X Gew.-% Aluminium ist, unter Verwendung der vorhergehenden Umwandlungen bestimmt. Kurz gesagt würde diese die Bestimmung der Anzahl an Gramm von Aluminium in X Gew.-% Aluminium mit sich bringen. Aus der Anzahl von Gramm Aluminium wird eine einfache Umwandlung zur Bestimmung einer Menge an Calcium, Magnesium oder Barium durchgeführt, die größer als X Gew.-% Aluminium ist.

[0072] Andere Bestandteile, die üblich auf dem Gebiet der Papierherstellung sind, wie zum Beispiel Biozide, Ton, Calciumcarbonat, Titandioxid, nichtionische Tenside, optische Aufheller, Retentions- und Entwässerungsmittel etc., können in ihren normalen Bereichen verwendet werden, und es wird festgestellt oder erwartet, daß sie kompatibel mit den oben beschriebenen Zusammensetzungen sind. Wasser wird zum Auffüllen der gesamten Zusammensetzung auf 100% verwendet.

[0073] Diese Erfindung kann in der Masseleimung, in der die Leimungsdispersionen zur Zellstoffaufschlammung in der Naßpartie des Papierherstellungsprozesses hinzugegeben werden, oder in der Oberflächenleimung verwendet werden, in der die Leimungsdispersionen an der Presse oder an der Beschichtungsmaschine eingesetzt werden. Diese Erfindung kann auch in einem oder beiden Teilen eines zweiteiligen Leimungssystems verwendet werden. Zum Beispiel kann ein Teil intern mit dem Holzschliff vermischt und ein zweiter Teil an der Leimpresse eingesetzt werden, eine übliche Praxis in der Papierherstellung.

[0074] Ohne weitere Ausführung wird angenommen, daß ein Fachmann unter Verwendung der vorhergehenden Beschreibung die vorliegende Erfindung in ihrem vollsten Ausmaß verwenden kann. Die folgenden bevorzugten spezifischen Ausführungsformen sollen deshalb als bloß illustrativ und nicht als beschränkend für den Rest der Offenbarung in irgendeiner Weise aufgefaßt werden. Alle Teile oder Prozentanteile sind gewichtsbezogen, wenn nichts anderes angegeben ist.

[0075] Die gesamten Offenbarungen aller oben und nachfolgend genannten Patente und Patentveröffentlichungen werden hier durch Verweis eingeführt, als ob sie vollständig aufgeführt wären.

Beispiel 1

Herstellung von Leimungsdispersion

[0076] Eine AKD-Leimungsdispersion als Vergleich wurde wie folgt hergestellt. 5,6 g eines unmodifizierten Natriumlignosulfonats, das ca. 6% Sulfonatschwefel enthielt (Norlig 12F® Lignotech, USA Inc., WI), und 1269,2 g Wasser wurden in einen Jet-Cooker gegeben. Das Rühren wurde durchgeführt, bis das Norlig 12F® vollstän-

dig gelöst war. 55,8 g einer kationischen Stärke (Sta Lok 169[®], A. E. Staley Mfg. Co., IL) wurden zum Kocher hinzugegeben. Der Kocher wurde für 60 Minuten auf 95°C dampfbeheizt, und Rühren wurde im Kocher während des Kochens eingesetzt. Die gebildete Mischung ist ein gemischtes Dispergiermittelsystem. Diese Mischung wurde dann auf 70°C abgekühlt, und 222,8 g AKD (Aquapel 364[®], Hercules Incorporated, DE) und 1,2 g Biozid (AMA 424[®], Vinings Indus., GA) wurden hinzugegeben. Das Rühren wurde für 5 Minuten bei 70°C durchgeführt. Dann wurde die Mischung unter einem Druck von 211 kg/cm² mit einem 15 M Gaulin Laboratory Homogenizer (Gaulin Corporation, MA) homogenisiert und dann schnell auf 25°C abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurde die AKD-Leimungsdispersion (I) durch Zugabe von 445,6 g einer 48,5%igen Alaunlösung (General Chemical Co., NJ) unter Rühren hergestellt.

Beispiel 2

Herstellung von Leimungsdispersionen

[0077] In ähnlicher Weise wurden erfindungsgemäße AKD-Leimungsdispersionen, die mit Natriumlignosulfonat hergestellt wurden, das eine relativ hohe Hydrophobizität aufwies, wie folgt hergestellt. 5,6 g eines Natriumlignosulfonats, das ca. 3,6 Gew.-% Sulfonatschwefel enthielt (Dynasperse LCD[®], Lignotech USA, Incorporated, Wisconsin), und 1269,2 g Wasser wurden in einen Jet-Cooker gegeben. Das Rühren wurde durchgeführt, bis das Dynasperse LCD[®] vollständig gelöst war. 55,8 g kationische Stärke (Sta Lok 169[®], A. E. Staley Mfg. Co., Illinois) wurden zum Kocher hinzugegeben. Der Kocher wurde für 60 Minuten auf 95°C dampfbeheizt, und Rühren wurde im Kocher während des Kochens durchgeführt. Die gebildete Mischung ist das gemischte Dispergiermittelsystem. Die Mischung wurde dann auf 70°C abgekühlt, und 222,8 g AKD (Aquapel 364[®], Hercules Incorporated, Wilmington, Delaware) und 1,2 g Biozid (AMA 424[®], Vinings Indus., Georgia) wurden hinzugegeben. Das Rühren wurde bei der Temperatur von 70°C für 5 Minuten durchgeführt. Die Mischung wurde dann unter einem Druck von 211 kg/cm² mit einem 15 M Gaulin Laboratory Homogenizer (Gaulin Corp., Massachusetts) homogenisiert und dann schnell auf 25°C abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurden die AKD-Leimungsdispersion (II) durch Zugabe von 445,6 g einer 48,5%igen Alaunlösung, die von General Chemical Corp. (NJ) verkauft wird, unter Rühren hergestellt. In ähnlicher Weise wurde die AKD-Leimungsdispersion (III) durch Zugabe von 222,8 g der Alaunlösung hergestellt, und Dispersion (IV) wurde zur Zugabe von 89,1 g der Alaunlösung hergestellt. Die Leimungsdispersion (V) wurde in ähnlicher Weise zur Dispersion (II) hergestellt, außer daß kein Dynasperse LCD[®] hinzugegeben wurde. Die Leimungsdispersion (VI) wurde in ähnlicher Weise zur Dispersion (II) hergestellt, außer daß keine kationischen Stärken hinzugegeben wurden.

Beispiel 3

[0078] Die in den Beispielen 1 und 2 hergestellten Dispersionen wurden zur Durchführung von Viskositätsstabilitätsuntersuchungen verwendet. Die Viskosität wurde unter Verwendung eines Brookfield DV-II-Viskosimeters mit einer Spindel #1 bei 60 U/min gemessen. Die Viskositäten der Dispersionen wurden unmittelbar nach der Herstellung der Dispersionen gemessen. Die Viskositäten wurden dann erneut nach 2 Wochen Alterung bei 32°C gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Viskositäten der Dispersionen waren stabil für die Proben (I) bis (IV), die das gemischte Dispersionsmittelsystem verwendeten, während die Dispersionen für die Proben (V) und (VI), die kationische Stärke oder Dynasperse LCD[®] separat als einziges Dispergiermittel verwendeten, entweder quollen oder sich abtrennten.

Tabelle 1

Dispersion Nr.	Viskosität (cP ursprünglich)	Viskosität (2 Wochen, cP)
I*	40	61
II	31	27
III	49	61
IV	41	85
V	32	gequollen
VI	11	getrennt

* Vergleich

Beispiel 4

[0079] Die in den Beispielen 1 und 2 hergestellten Dispersionen wurden zur Durchführung von Aufschichtungsstabilitätsuntersuchungen verwendet. Typischerweise werden 1,5 g der Dispersion auf eine Aluminiumscheibe gegeben und für 45 Minuten in einem Ofen von 150°C erhitzt. Der Prozentwert des nichtflüchtigen Gehalts in der Dispersion, der durch ein solches Erwärmungsverfahren gemessen wird, wird als "Bodenfeststoffgehalt %" (BTS%) bezeichnet. Der BTS%-Wert der Dispersionen wurde unmittelbar nach der Herstellung der Dispersion gemessen. Dann wurden 100 g der Dispersion in eine 100 g-Glasflasche gegeben. Der BTS%-Wert der Probe vom Boden der Flasche wurde erneut nach 2 Wochen Alterung bei 25°C gemessen. Falls die Differenz zwischen den zwei BTS%-Werten gering ist, wird die Dispersion als stabil gegen Aufschichtung betrachtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Dispersion (I), die aus dem gemischten Dispergiermittelsystem aus dem unmodifizierten Natriumlignosulfonat und der kationischen Stärke hergestellt worden war, hatte einen hohen Grad an Aufschichtung nach der Alterung für 2 Wochen. Jedoch waren die Proben (II) bis (IV), die aus dem gemischten Dispergiermittelsystem aus dem hydrophoben Natriumlignosulfonat und der kationischen Stärke hergestellt worden waren, stabil gegen Aufschichtung. Die Dispersion (V), die aus der kationischen Stärke als einziges Dispergiermittelsystem hergestellt worden war, hatte eine geringe Aufschichtung, aber versagte im Viskositätsstabilitätstest wie in Tabelle 1 gezeigt. Die Dispersion (VI), die aus dem hydrophoben Natriumlignosulfonat als einziges Dispergiermittel hergestellt worden war, trennte sich auf.

Tabelle 2

Dispersion Nr.	BTS% (ursprünglich)	BTS% (2 Wochen, Boden)
I*	20,5	18,7
II	20,5	20,0
III	18,7	18,6
IV	16,6	16,4
V	17,0	16,9
VI	16,2	aufgetrennt

Beispiel 5

[0080] Die in Beispiel 2 hergestellten Dispersionen (II), (III) und (IV) und eine von Hercules Incorporated in Delaware hergestellte Papierleimungsdispersion Hercon 70® als Kontrollprobe wurden zur Durchführung von Entwässerungseffizienzuntersuchungen verwendet. Die Untersuchungen wurden mit einer Testvorrichtung für die Canadian Standard Freeness (CSF) gemäß dem in SCAN-C21:65 beschriebenen Verfahren durchgeführt. Zellstoff aus wiederverwerteten alten Wellpappebehältern (OCC), gemahlen auf 400 CSF, wurde in Wasser auf eine 0,2%ige Aufschlämmung vermischt. Die Leimdispersion wurde als 0,04% AKD auf Basis des trockenen Zellstoffgewichts hinzugegeben. 0,50% Stärke Stalok 400® (A. E. Staley Manufacturing Co., IL) und 0,025% Reten-1523H® (Hercules Incorporated, DE) wurden ebenfalls zur Aufschlämmung hinzugegeben. Der pH der Aufschlämmung wurde auf 7,0 eingestellt. Die Mahlgrade (CSF) der Mischungen wurden gemessen, und die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Verglichen mit der Kontroll Hercon 70® zeigten die Dispersionen (II) bis (IV) eine signifikante Verbesserung der Entwässerung.

Tabelle 3

Dispersion Nr.	CSF (ml)
II	510
III	465
IV	500
Hercon 70®	420

Beispiel 6

[0081] Die wäßrigen Dispersionen (II), (III) und (IV) aus Beispiel 2 wurden zusammen mit einer Kontrollprobe Hercon 70® zur Herstellung von massegeleimtem Papier auf einer Pilotpapiermaschine verwendet. Das Papier wurde aus Zellstoff aus wiederverwerteten alten Wellpappebehältern (OCC), hergestellt, gemahlen auf eine Canadian Standard Freeness von 350 und geformt zu Bögen mit einem Flächengewicht von 40 Pfund/3000 ft² bei einem pH von 7,0. Die Papierbögen wurden auf einen Feuchtigkeitsgrad von 5,0% auf der Rolle getrocknet. Die Leimdispersion wurde zum Dickstoff gerade vor der Verdünnung an der Mischpumpe hinzugegeben. Die Zugabemenge beträgt 0,0225 bis 0,068% AKD auf Basis des trockenen Papiergewichts. 38,0% Natriumsulfat (Haviland Chemical Co., MI), 0,15% Alaun (General Chemical Corp., NJ) und 0,025% Reten-1523H® (Hercules Incorporated) wurden ebenfalls zur Papierherstellung verwendet. Die Papierbögen wurden auf einen Feuchtigkeitsgrad von 5,0% auf der Rolle getrocknet. Die Leimung wurde unter Verwendung des Hercules Size Test (HST) untersucht. Im HST-Test wird eine Bahn aus geleimtem Papier unter eine Tintenlösung gelegt, die 1% Ameisensäure und 1,2% Naphtholgrün B enthält. Das Reflexionsvermögen des Papiers auf der gegenüberliegenden Seite der Lösung wird anfänglich gemessen und dann überwacht, während es aufgrund der Tintendurchdringung abfällt. Die HST-Zeit (in Sekunden) ist die Zeit, die benötigt wird, bis das Reflexionsvermögen auf 80% seines ursprünglichen Wertes fällt. Tabelle 4 faßt die Leimungsergebnisse zusammen. Die Ergebnisse aus Tabelle 4 zeigten, daß die Dispersionen (II) bis (IV) eine signifikant höhere Leimung als die Kontrolle Hercon 70® sowohl bei hohen als auch niedrigen AKD-Beladungsmengen hatten.

Tabelle 4

Dispersion Nr.	AKD %	HST (s)
II	0,0225	71
III	0,0225	99
IV	0,0225	81
Hercon 70®	0,0225	48
II	0,045	1089
III	0,045	1182
IV	0,045	1348
Hercon 70®	0,045	704

[0082] Aus den vorhergehenden Beschreibungen kann ein Fachmann leicht die wesentlichen Eigenschaften dieser Erfindung sicherstellen und ohne Abweichen vom Umfang, wie er durch die angehängten Ansprüche definiert wird, verschiedene Veränderungen und Modifikationen der Erfindung vornehmen, um sie verschiedenen Verwendungen und Bedingungen anzupassen.

Patentansprüche

1. Wässrige Zusammensetzung, die folgendes umfasst:

Cellulose-reaktiven Leim;

Dispergiermittelsystem, das Lignosulfonat mit weniger als 5,9 Gew.-% Sulfonatschwefel auf Basis des Gesamtgewichts des Natriumlignosulfonats und wenigstens eines aus kationischem Dispergiermittel und nicht-ionischem Dispergiermittel umfasst; und

wenigstens ein Salz, das wenigstens ein Metallelement enthält.

2. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin das Lignosulfonat weniger als 5 Gew.-% Sulfonatschwefel auf Basis des Gesamtgewichts des Natriumlignosulfonats umfasst.

3. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2, worin das Lignosulfonat weniger als 4,5 Gew.-% Sulfonatschwefel auf Basis des Gesamtgewichts des Lignosulfonats umfasst.

4. Zusammensetzung gemäss Anspruch 3, worin das Lignosulfonat weniger als 4 Gew.-% Sulfonatschwefel auf Basis des Gesamtgewichts des Natriumlignosulfonats umfasst.

5. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin das Salz in einer solchen Menge vorhanden ist, dass das wenigstens eine Metallelement in einer Menge vorhanden ist, die äquivalent zu oder grösser als 4,4 Gew.-% Aluminium auf Basis des Gewichts des Cellulose-reaktiven Leims ist.

6. Zusammensetzung gemäss Anspruch 5, worin das Salz in einer solchen Menge vorhanden ist, dass das wenigstens eine Metallelement in einer Menge vorhanden ist, die äquivalent zu oder grösser als 6 Gew.-% Aluminium auf Basis des Gewichts des Cellulose-reaktiven Leims ist.

7. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin das Salz in einer solchen Menge vorhanden ist, dass das wenigstens eine Metallelement in einer Menge vorhanden ist, die äquivalent zu oder weniger als 40 Gew.-% Aluminium auf Basis des Gewichts des Cellulose-reaktiven Leims ist.

8. Zusammensetzung gemäss Anspruch 4, worin das Salz in einer solchen Menge vorhanden ist, dass das wenigstens eine Metallelement in einer Menge vorhanden ist, die äquivalent zu 0,2 bis 40 Gew.-% Aluminium auf Basis des Gewichts des Cellulose-reaktiven Leims ist.

9. Zusammensetzung gemäss Anspruch 8, worin das Salz in einer solchen Menge vorhanden ist, dass das wenigstens eine Metallelement in einer Menge vorhanden ist, die äquivalent zu 0,4 bis 30 Gew.-% Aluminium auf Basis des Gewichts des Cellulose-reaktiven Leims ist.

10. Zusammensetzung gemäss Anspruch 9, worin das Salz in einer solchen Menge vorhanden ist, dass das wenigstens eine Metallelement in einer Menge vorhanden ist, die äquivalent zu 1,5 bis 20 Gew.-% Aluminium auf Basis des Gewichts des Cellulose-reaktiven Leims ist.

11. Zusammensetzung gemäss Anspruch 10, worin das Salz in einer solchen Menge vorhanden ist, dass das wenigstens eine Metallelement in einer Menge vorhanden ist, die äquivalent zu 3 bis 15 Gew.-% Aluminium auf Basis des Gewichts des Cellulose-reaktiven Leims ist.

12. Zusammensetzung gemäss Anspruch 11, worin das Salz in einer solchen Menge vorhanden ist, dass das wenigstens eine Metallelement in einer Menge vorhanden ist, die äquivalent zu 6 bis 8 Gew.-% Aluminium auf Basis des Gewichts des Cellulose-reaktiven Leims ist.

13. Verfahren zum Leimen eines Produkts auf Cellulosebasis, das das Zugabe der wässrigen Zusammensetzung, wie in einem der Ansprüche 1 bis 12 definiert, zu Cellulosematerial umfasst.

14. Verfahren gemäss Anspruch 13, worin das Cellulosematerial Zellstoff umfasst.

15. Verfahren gemäss Anspruch 13, worin das Cellulosematerial die Oberfläche eines Papierprodukts umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen