



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑪ **CH 682931 A5**

⑤① Int. Cl.⁵: **D 21 H 17/74**

// (D 21 H 17/74, 17:66, 17:33)

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

②① Gesuchsnummer: 3538/90

②② Anmeldungsdatum: 07.11.1990

②④ Patent erteilt: 15.12.1993

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.12.1993

⑦③ Inhaber:
Van Baerle & Cie. AG, Münchenstein

⑦② Erfinder:
Möri, Peter, Dornach

⑦④ Vertreter:
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG,
Patentanwälte, Basel

⑤④ **Verfahren zum Leimen von Papier und Karton mit Harzseifen.**

⑤⑦ Um beim Leimen mit Harzleim-Dispersion Papier oder Karton zu erhalten, ohne dass diese, wie bisher üblich, saure Eigenschaften besitzen oder eine Zersetzung von gegebenenfalls vorhandenem Calciumcarbonat stattfindet, geht man wie folgt vor:

Ein wässriges Gemisch von feindisperser, saurer Harzdispersion und gelöstem, sauer reagierendem Aluminiumsalz, welches durch Mischen einer wässrigen Harzseifenlösung mit einer wässrigen Lösung einer sauer reagierenden Aluminiumverbindung hergestellt werden kann, wird unter turbulenten Strömungsbedingungen mit einer wässrigen Lösung mindestens einer alkalisch reagierenden Substanz in einer Menge vermischt, dass sich ein pH-Wert von 6 - 8 einstellt. Das erhaltene Gemisch von Harzdispersion und kolloidalen, homogenem Aluminiumhydroxid wird sofort nach der Entstehung unter turbulenten Strömungsbedingungen mit dem Papierstoff vermischt.



Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zum Leimen von Papier und Karton mit Harzleim-Dispersion, welche aus Harzseife erhalten werden kann.

5 Harzseifen, hergestellt durch Umsetzung von Kolophonium oder Tallharzen mit wässriger Natronlauge oder Kallilauge, werden zusammen mit Aluminiumsulfat seit langem zur Masseleimung von Papier eingesetzt. Harzseife kann aber im allgemeinen nur im sauren pH-Bereich von 4–6 eingesetzt werden und ist daher zum Leimen von calciumcarbonathaltigen Papieren wenig geeignet. Andererseits können kaolin- oder talkumhaltige Papiere mit Harzseife und Alaun sauer geleimt werden; die so erzeugten Papiere
10 reagieren jedoch sauer und besitzen nur eine sehr geringe Alterungsbeständigkeit.

Die Leimung von Papier und Karton mit Harzleim-Dispersion ist daher in der Praxis oft unbefriedigend und führt insbesondere im Fall von calciumcarbonathaltigem Papier und Karton zu erheblichen Schwierigkeiten, da die gewöhnlich zur Ausfällung und Fixierung des Harzleims verwendeten Lösungen von sauer reagierenden Aluminiumsalzen, wie Aluminiumsulfat, mit dem Calciumcarbonat in unerwünschter Weise unter Zersetzung reagieren. Bisher wurden in der Praxis verschiedene Massnahmen zur Verhinderung dieser unerwünschten Reaktion ergriffen, wie

– der Ersatz des Aluminiumsulfats durch schwächer sauer reagierende basische Aluminiumpolyhydroxychloride, wie sie in der EP-PS Nr. 0 063 812 und der AT-PS Nr. 356 511 beschrieben sind, oder durch basische Aluminiumpolyhydroxysulfate oder deren Hydrate, wie sie in der EP-A-0 125 221 beschrieben sind;

– der Zusatz eines wasserlöslichen Aluminats, vorzugsweise Natriumaluminat, zu der zu leimenden wässrigen Fasersuspension, bis ein pH-Wert von mindestens 9 erreicht wird, gefolgt von einer Herabsetzung des pH-Werts mit beispielsweise Schwefelsäure oder Aluminiumsulfat auf pH-Werte nicht unter 4,5, wie in der US-PS Nr. 3 540 980 beschrieben;

– die Verwendung eines Mittels zur Masseleimung im Neutralbereich, das ein Alkalialuminat und den Harzleim enthält und mit der calciumcarbonathaltigen Fasersuspension vermischt und anschliessend mit organischen oder anorganischen Säuren und/oder sauer reagierenden Salzen, wie Aluminiumsulfat, aktiviert wird, wie in der EP-PS Nr. 0 112 525 beschrieben;

– die Verwendung eines Leimungsmittels auf der Basis von

30 Kolophonium-Dispersionen, das basische Aluminiumpolyhydroxychloride enthält, wie in der EP-PS Nr. 0 200 002 beschrieben,

– das Vermischen einer verdünnten Harzleim-Dispersion mit einer verdünnten Aluminiumsulfat- oder Aluminiumpolyhydroxychlorid-Lösung vor der Zugabe zum Papierstoff.

Allen diesen Verfahren ist gemeinsam, dass eine calciumcarbonathaltige Fasersuspension mit einer sauer reagierenden Verbindung – sei es eine Säure oder ein sauer reagierendes Salz – in Berührung kommt, was bekanntlich zur Zersetzung des Calciumcarbonates führt.

Aus der Praxis ist ausserdem ein Leimungsverfahren bekannt, bei dem man dem Papierstoff, der Calciumcarbonat und eine Harzleim-Dispersion enthält, zur Neutralisation der sauer reagierenden Aluminiumverbindungen vor oder gleichzeitig mit oder unmittelbar nach der Zugabe dieser Verbindungen und vor oder an oder unmittelbar nach der Zugabestelle dieser Verbindungen eine Natriumaluminatlösung zusetzt. Dieses Verfahren ermöglicht eine Leimung im neutralen Bereich, und eine Zersetzung des Calciumcarbonats tritt nur in geringem Umfang ein, wird jedoch nicht vollständig unterdrückt.

Versuche im Laboratoriumsmassstab, die zur Ausfällung und Fixierung des Harzleims dienende Aluminiumkomponente in Form von Aluminiumhydroxid zuzusetzen, das durch Fällung aus einer Aluminiumsulfatlösung mit Natronlauge oder Natriumaluminatlösung erhalten worden war, ergaben negative Resultate, da das auf diese Weise hergestellte Aluminiumhydroxid zwar hochvoluminös, aber gallertartig ist und sich daher nur ausserordentlich schwer im Papierstoff verteilen lässt. Zudem ist das so gefällte Aluminiumhydroxid inhomogen, das heisst, es enthält alkalisch reagierende Einschlüsse, die die Leimung stören. Ein weiterer Nachteil ist die rasche Alterung des gefällten Aluminiumhydroxids, wodurch seine Wirkung auf die Leimung zusätzlich beeinträchtigt wird.

Im älteren Schweizer Patent Nr. 676 258 der Anmelderin wird ferner ein Verfahren zum Leimen mit Harzleim-Dispersionen im neutralen Bereich beschrieben, gemäss welchem eine wässrige kolloidale Lösung von homogenem Aluminiumhydroxid mit einem pH-Wert von 6–8 während oder unmittelbar nach der Entstehung mit dem Papierstoff oder der Harzleim-Dispersion vermischt wird.

55 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Leimen von Papier und Karton mit Harzleim-Dispersion, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man ein wässriges Gemisch von feindisperser, saurer Harzdispersion und gelöstem, sauer reagierendem Aluminiumsalz unter turbulenten Strömungsbedingungen mit einer wässrigen Lösung mindestens einer alkalisch reagierenden Substanz in einer Menge mischt, dass sich ein pH-Wert von 6–8 einstellt, und dass man das erhaltene Gemisch von Harzdispersion und kolloidalem, homogenem Aluminiumhydroxid sofort nach der Entstehung unter turbulenten Strömungsbedingungen mit dem Papierstoff vermischt.

60 Das wässrige Gemisch von feindisperser, saurer Harzdispersion und gelöstem, sauer reagierendem Aluminiumsalz kann vorzugsweise erhalten werden, indem man eine wässrige Lösung von Harzseife mit einer wässrigen Lösung einer sauer reagierenden Aluminiumverbindung vermischt. Die Herstellung des Gemisches kann mit Vorteil unmittelbar vor der Neutralisation erfolgen.

Überraschenderweise wurde nämlich gefunden, dass Mischungen aus verdünnten, mit sauer reagierendem Aluminiumsalz (zum Beispiel Aluminiumsulfat) abgesäuerten und anschliessend neutralisierten Harzseifenlösungen und aktivem, homogenem Aluminiumhydroxid zur Leimung von Papier und Karton gut geeignet sind. Mit dem vorliegenden Verfahren kann vermieden werden, dass das erzeugte Papier bzw. der erzeugte Karton sauer reagiert. Insbesondere ermöglicht das erfindungsgemässe Verfahren aber das Leimen von calciumcarbonathaltigem Papier und Karton ohne jegliche Zersetzung des Calciumcarbonats.

Als Harzseifen kann man vorzugsweise mit Natronlauge verseifte Balsam- oder Tallharze verwenden. Die Harze können gewünschtenfalls in üblicher Weise chemisch modifiziert – beispielsweise veräthert, verestert, mit bis zu etwa 8% mit Fumarsäure oder Maleinsäureanhydrid verstärkt oder disproportioniert – sein. Vorzugsweise werden die Harze bzw. Harzseifen in einer Menge von 0,2–3 Gew.-%, insbesondere 0,2–1 Gew.-%, berechnet als absolut trockenes Harz, bezogen auf den Papierstoff eingesetzt.

Zur Herstellung der abgesäuerten Harzseifenlösung wird eine wässrige Lösung von Harzseife mit einer Konzentration von zweckmässigerweise 1–100 g/Liter, vorzugsweise etwa 20–50 g/Liter verwendet.

Als sauer reagierende Aluminiumsalze kommen Aluminiumsulfat, Aluminiumchlorid, Aluminiumdihydrogenphosphat, ein basisches Aluminiumpolyhydroxychlorid der Formel $Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$ oder ein basisches Polyhydroxysulfat der Formel $Al_n(OH)_m(SO_4)_{\frac{3n-m}{2}}$, worin jeweils $n > 1$ und $m > 1$ ist,

oder deren Hydrate in Frage.

Das sauer reagierende Aluminiumsalz wird vorzugsweise als wässrige Lösung mit einer Konzentration von 1–100 g/Liter eingesetzt. Besonders bevorzugt ist ein Konzentrationsbereich von 15–20 g/Liter.

Die Menge an Aluminiumsalz bzw. Aluminiumsalzlösung richtet sich nach der verwendeten Harzseifenmenge und der zur Leimungsausbildung benötigten Aluminiummenge. In der Regel ist ein Überschuss an Aluminiumsalzlösung bevorzugt, um die Umsetzung der Harzseife und eine ausreichende Aluminiummenge zu gewährleisten. Bezogen auf die Papier- oder Kartonmasse beträgt die Gesamtmenge an Aluminiumsalz vorzugsweise 0,05–1,5 Gew.-% insbesondere 0,07–0,9 Gew.-% berechnet als Aluminiumoxid. Das sauer reagierende Aluminiumsalz wird daher vorzugsweise in diesen Mengen oder, wenn als Base eine Aluminiumverbindung eingesetzt wird, in entsprechend niedrigeren Mengen verwendet. Vorzugsweise wird ferner die Menge an Aluminiumsalzlösung so gewählt, dass sich in der entstehenden Harzdispersion ein pH-Wert von etwa 3–4 einstellt.

Das Mischen der Harzseifenlösung und der Aluminiumsalzlösung kann in einem üblichen Mischer, beispielsweise in einem T-Mischer, erfolgen.

Die Neutralisation des wässrigen Gemisches von feindisperser, saurer Harzdispersion und gelöstem, sauer reagierendem Aluminiumsalz wird unter turbulenten Strömungsbedingungen vorzugsweise in einem statischen Mischer durchgeführt. Wie bereits oben erwähnt, beträgt die verwendete Harzmenge vorzugsweise 0,2–3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2–1 Gew.-%, berechnet als absolut trockenes Harz, bezogen auf den Papierstoff. Die Menge an Aluminiumsalz (Gesamtmenge von sauer reagierendem Aluminiumsalz und gegebenenfalls verwendetem basischen Aluminiumsalz) beträgt vorzugsweise 0,05–1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,07–0,9 Gew.-%, berechnet als Aluminiumoxid, bezogen auf die Papier- oder Kartonmasse. Der pH-Wert der Harzdispersion beträgt vorzugsweise etwa 3–4. Wird die Harzdispersion – wie oben beschrieben – vorgängig aus Harzseife hergestellt, so kann deren Neutralisation mit Vorteil in einem direkt nachgeschalteten Mischer erfolgen.

Die alkalisch reagierende Substanz kann eine anorganische Substanz, wie Alkalimetallhydroxid, Alkalimetallaluminat oder Wasserglas, beispielsweise Natriumhydroxid, Natriumaluminat oder eine Mischung aus Natriumaluminat und Natron- oder Kaliwasserglas, oder eine organische Base sein. Beispiele geeigneter organischer Basen sind primäre, sekundäre oder tertiäre Alkylamine, wie Methylamin, Ethylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Trimethylamin und Triethylamin, oder quaternäre Alkylammoniumhydroxide, wie Tetraethylammoniumhydroxid, oder Mono-, Di- oder Trialkanolamine, wie Monoethanolamin, Diethanolamin oder Triethanolamin.

Als wässrige Lösung der alkalisch reagierenden Substanz wird vorzugsweise eine Lösung mit einer Konzentration von 1–100 g/Liter, besonders bevorzugt 1–50 g/Liter, beispielsweise 10–20 g/Liter, verwendet. Die Menge an wässriger Lösung alkalisch reagierender Substanz wird wie erwähnt so gewählt, dass die gebildete kolloidale Aluminiumhydroxid-Lösung einen pH-Wert von 6–8 aufweist. Bevorzugt ist ein pH-Wert von 6,5–7,5, insbesondere von 6,8–7,2.

Die erhaltene homogene Lösung aus gefällter Harzseife und kolloiden Aluminiumhydroxid wird vorzugsweise mit einer Fliessgeschwindigkeit von 2–10 m/sec. intensiv mit dem Papierstoff gemischt. Sie kann dem Papierstoff kontinuierlich vor oder nach der Mischpumpe zugegeben werden.

Die wässrige Lösung des sauer reagierenden Aluminiumsalzes bzw. der alkalisch reagierenden Substanz kann durch Verdünnen einer höher konzentrierten Lösung unter turbulenten Strömungsbedingungen, z.B. mittels eines statischen Mixers, vorzugsweise mit Papiermaschinen-Klarwasser, hergestellt werden. Man kann der wässrigen Lösung einer sauer reagierenden Aluminiumverbindung ein kationisches Fixiermittel und/oder ein Retentionsmittel zusetzen, z.B. kationische Verbindungen, wie RESO-

PLAN® CAT, das durch Kondensation von Dicyandiamid mit Formaldehyd in Gegenwart von Ammoniumchlorid hergestellt wird und einen Feststoffgehalt von 50 Gew.-% und einen pH-Wert von 3 bis 4 hat, Polyethylenimin, Polyacrylamide, Epichlorhydrinharze oder kationische Stärke oder Retentionsmittel, wie Kieselsäuresol. Wird eine kationische Verbindung zugesetzt, so erhält man ein homogenes Aluminiumhydroxid, das infolge seines kationischen Charakters sowohl die Harzleim-Teilchen als auch Störstoffe adsorbiert, so dass die Störstoffe eliminiert werden. Auch wenn dem homogenen Aluminiumhydroxid aktive Kieselsäure beigemischt ist, werden die Störstoffe bei der Leimung entfernt. Dies kann z.B. erreicht werden, indem man eine Aluminiumsulfatlösung mit einer Lösung einer Mischung aus Natriumaluminat und Natron- oder Kaliwasserglas oder auch mit einer Lösung einer Mischung aus Natronlauge und Natron- oder Kaliwasserglas oder nur mit einer Natronwasserglaslösung unter turbulenten Strömungsbedingungen umsetzt.

Das folgende Beispiel soll die Erfindung weiter veranschaulichen. Das im Beispiel verwendete Reagens RESOPLAN® ACTIF ist ein Natriumalginat mit einem Gehalt von 25,5 Gew.-%, berechnet als Aluminiumoxid, und einem Molverhältnis von 1,26:1,0, berechnet als Verhältnis von Natriumoxid zu Aluminiumoxid. RESOPLAN® ACTIF (als wässrige Lösung) und RESOPLAN® CAT werden von der Anmelderin unter diesem Namen vertrieben.

Beispiel

a) Es wird ein Papierstoff mit 4% Stoffdichte hergestellt, bestehend aus 70 Teilen Zellstoff Birke gebleicht Sulfat und 30 Teilen Zellstoff Kiefer gebleicht Sulfat, mit einem Mahlgrad von 26° SR, sowie 30 Teilen Calciumcarbonat-Füllstoff und 1% kationischer Stärke PERFECTAMYL® PLV der Firma AVEBE in Holland.

b) 250 g dieses Papierstoffes wird in einem Vorratsgefäß I mit Frischwasser auf 1% Stoffdichte verdünnt. Mit einer Laborpumpe wird die Fasersuspension aus dem Vorratsgefäß I mit einer Förderleistung von 1,0 Liter/Minute in ein Vorratsgefäß II gepumpt. Während des Pumpens wird der Faserstoffsuspension ein gemäss Absatz c) erhaltenes, homogenes Gemisch aus Tallharz, kationischem Fixiermittel und aktivem Aluminiumhydroxid zugemischt.

c) Das homogene Gemisch aus Tallharz, kationischem Fixiermittel und aktivem Aluminiumhydroxid wird wie folgt aus Stammlösungen A–E in 3 hintereinander geschalteten T-Mischern hergestellt.

Lösung A: 15 g handelsübliche, 50-prozentige Tallharzseife werden in 1 Liter Wasser gelöst.

Lösung B: 7,06 g Aluminiumsulfat, mit einem Gehalt von 17% berechnet als Aluminiumoxid, werden in 1 Liter Wasser gelöst.

Lösung C: 2,5 g RESOPLAN® CAT (kationisches Fixiermittel) werden in 1 Liter Wasser gelöst.

Lösung D: 2,4 g RESOPLAN® ACTIF (Natriumaluminat), mit einem Gehalt von 25% berechnet als Aluminiumoxid, werden in 1 Liter Wasser gelöst.

Lösung E: 1,2 g RESOPLAN® ACTIF (Natriumaluminat), mit einem Gehalt von 25% berechnet als Aluminiumoxid, werden in 1 Liter Wasser gelöst.

Lösungen A und B werden mit Strömungsgeschwindigkeiten von x ml/Minute für Lösung A bzw. z ml/Minute für Lösung B in Mischer 1 gepumpt. Dem Reaktionsgemisch aus Mischer 1 wird in Mischer 2 Lösung C mit einer Strömungsgeschwindigkeit von y ml/Minute zudosiert. Dem Reaktionsgemisch aus Mischer 2 wird in Mischer 3 Lösung D oder E mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 50 ml/Minute zugemischt. Die Strömungsgeschwindigkeiten der Lösungen A–C und die jeweils verwendete Natriumaluminat-Lösung (D oder E) sind aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich. Das in Mischer 3 erhaltene homogene Gemisch wird wie in Absatz b) angegeben sofort dem Faserstoff zugemischt.

d) Aus der Fasersuspension im Vorratsgefäß II (welche das homogene Gemisch aus Mischer 3 enthält) werden auf einem Rapid Köthen-Blattbildner Blätter hergestellt. Die erzeugten Blätter haben ein Flächengewicht von 89 g/m². Die Ergebnisse der Leimungsprüfung nach Cobb der fertigen Blätter sind in der Tabelle angegeben. Der pH-Wert der Faserstoffsuspension im Vorratsgefäß II betrug jeweils 7,3.

Tabelle

Versuch Nr.	1	2	3	4
5 Lösung A: x ml/Minute	20	40	40	20
Lösung B: z ml/Minute	19,9	26,7	20,1	13,3
Lösung C: y ml/Minute	1,8	3,6	3,6	1,8
10 Lösung D: ml/Minute	50	50	–	–
Lösung E: ml/Minute	–	–	50	50
Cobb 60 SS-Wert (g/m ²):				
Blatt 1	29	22	24,5	31,5
15 Blatt 2	30	23	25	32

Patentansprüche

- 20 1. Verfahren zum Leimen von Papier und Karton mit Harzleim-Dispersion, dadurch gekennzeichnet, dass man ein wässriges Gemisch von feindisperser, saurer Harzdispersion und gelöstem, sauer reagierendem Aluminiumsalz unter turbulenten Strömungsbedingungen mit einer wässrigen Lösung mindestens einer alkalisch reagierenden Substanz in einer Menge mischt, dass sich ein pH-Wert von 6–8 ein-
- 25 stellt, und dass man das erhaltene Gemisch von Harzdispersion und kolloidalem, homogenem Aluminiumhydroxid sofort nach der Entstehung unter turbulenten Strömungsbedingungen mit dem Papierstoff vermischt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Harzmenge von 0,2–3 Gew.-%, vorzugsweise 0,2–1 Gew.-%, berechnet als absolut trockenes Harz, bezogen auf den Papier-
- 30 stoff verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das Aluminiumsalz in einer Menge von 0,05–1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,07–0,9 Gew.-%, berechnet als Aluminiumoxid, bezogen auf den Papierstoff verwendet.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch
- 35 von feindisperser, saurer Harzdispersion und gelöstem, sauer reagierendem Aluminiumsalz mit einem pH-Wert von 3–4 verwendet.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als alkalisch reagierende Substanz eine anorganische Substanz, wie Alkalimetallhydroxid, Alkalimetallaluminat oder Wasserglas, oder eine organische Base, wie ein primäres, sekundäres oder tertiäres Alkylamin, bei-
- 40 spielsweise Methylamin, Ethylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Trimethylamin oder Triethylamin, oder ein quaternäres Alkylammoniumhydroxid, beispielsweise Tetramethylammoniumhydroxid oder Tetraethylammoniumhydroxid, oder ein Mono-, Di- oder Trialkanolamin, wie Monoethanolamin, Diethanolamin oder Triethanolamin, verwendet.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als alkalisch reagierende Sub-
- 45 stanz Natriumaluminat verwendet.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Lösung alkalisch reagierender Substanz mit einer Konzentration von 1–100 g/Liter, vorzugsweise 1–50 g/Liter, verwendet.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Lösung al-
- 50 kalisch reagierender Substanz in einer Menge mischt, dass sich ein pH-Wert von 6,5–7,5, vorzugsweise 6,8–7,2, einstellt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man das wässrige Gemisch von feindisperser, saurer Harzdispersion und gelöstem, sauer reagierendem Aluminiumsalz herstellt, indem man eine wässrige Lösung von Harzseife mit einer wässrigen Lösung einer sauer rea-
- 55 gierenden Aluminiumverbindung vermischt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Lösung von Harzseife mit einer Konzentration von 1–100 g/Liter, vorzugsweise 20–50 g/Liter, einsetzt.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als Harzseife mit Na-
- tronlauge verseiftes Balsam- oder Tallharz, welches chemisch modifiziert sein kann, verwendet.
- 60 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man als sauer reagierendes Aluminiumsalz Aluminiumsulfat, Aluminiumchlorid, Aluminiumdihydrogenphosphat, ein basisches Aluminiumpolyhydroxychlorid der Formel $Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$ oder ein basisches Polyhydroxysulfat

der Formel $\text{Al}_n(\text{OH})_m(\text{SO}_4)_{\frac{3n-m}{2}}$, worin jeweils $n > 1$ und $m > 1$ ist, oder deren Hydrate ver-

5 wendet.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Lösung einer sauer reagierenden Aluminiumverbindung mit einer Konzentration von 1–100 g/Liter, vorzugsweise 15–20 g/Liter, verwendet.

10 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man der wässrigen Lösung einer sauer reagierenden Aluminiumverbindung ein kationisches Fixiermittel und/oder ein Retentionsmittel zusetzt.

15 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass man die wässrige Lösung des sauer reagierenden Aluminiumsalzes bzw. der alkalisch reagierenden Substanz durch Verdünnen einer höher konzentrierten Lösung unter turbulenten Strömungsbedingungen, z.B. mittels eines statischen Mischers, vorzugsweise mit Papiermaschinen-Klarwasser herstellt.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65