

CH 678 868 A5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

11 CH 678 868 A5

51 Int. Cl.⁵: D 21 H 19/12

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 **PATENTSCHRIFT** A5

21 Gesuchsnummer: 1040/89

73 Inhaber:
Sandoz AG, Basel

22 Anmeldungsdatum: 21.03.1989

30 Priorität(en): 25.03.1988 DE 3810109

24 Patent erteilt: 15.11.1991

45 Patentschrift
veröffentlicht: 15.11.1991

72 Erfinder:
Lang, Theodor, Basel

54 **Oberflächenleimung von Papiergebilden.**

57 Beschrieben werden ein Verfahren zur Oberflächenleimung von Papierstoff-Flächengebilden mit (a) einem Chitosan und (b) einem (C₁₂₋₂₂-Fettsäure)-Chrom(III)-komplex als leimungsaktive Bestandteile in Leimungspräparaten, die (a) und (b) enthaltenden wässrigen Präparate und Komplexe und deren Herstellung.

Beschreibung

Es wurde gefunden, dass durch kombinierte Verwendung von Chitosanen und bestimmten Fettsäure-Chrom(III)-komplexen, wie unten beschrieben, für die Oberflächenleimung von Flächengebilden aus Papierstoff hervorragende Leimungseffekte erreicht werden können.

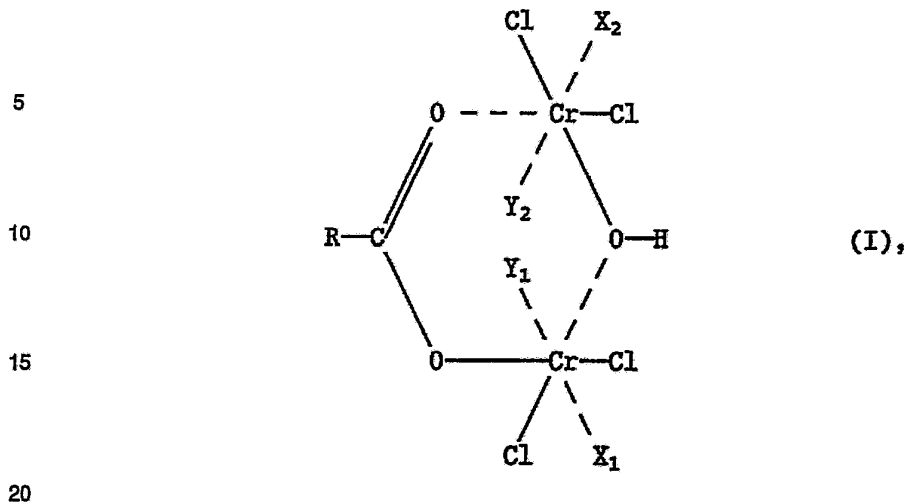
Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Oberflächenleimung von Papierstoff-Flächengebilden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man sie nach der Flächenbildung mit einem Leimungspräparat behandelt, welches

- (a) ein Chitosan und
- (b) einen (C₁₂₋₂₂-Fettsäure)-Cr(III)-komplex als leimungsaktive Bestandteile enthält.

Als Substrate für das erfindungsgemässe Leimungsverfahren eignen sich Papiergebilde aus beliebigen Papiersorten, wie sie üblicherweise als Substrate für die Oberflächenleimung eingesetzt werden können, u.zw. von feinem Dünndruckpapier bis zu Karton und schwerer Pappe; sie können aus den verschiedensten üblichen Cellulosefasermaterialien verschiedener Herkunft hergestellt sein, z.B. Zellstoff, Holzschliff, Einjahrespflanzenfasern, Hadern (Leinen, Hanf, Baumwolle, Jute usw.) oder aufgearbeitetem Altpapier. Das erfindungsgemäss an der Oberfläche zu leimende Papiergebilde kann ungeleimt oder vorgeleimt sein und gegebenenfalls mit Nassfestmitteln ausgerüstet sein (wie es z.B. bei Etikettenpapieren für die maschinelle Etikettierung von Flaschen und Dosen üblich ist). Das eingesetzte Cellulosefasermaterial kann gebleicht oder ungebleicht sein. Gelegentlich können auch synthetische Papiere als Substrat verwendet werden. Vorteilhaft werden Papiergebilde von mindestens 60 g/m² (schwerere Papiere, Karton und Pappe) verwendet, insbesondere Karton und Pappe mit einem m²-Gewicht von mindestens 400 g. Die erfindungsgemässe Oberflächenleimung erweist sich als besonders vorteilhaft auf Papierstoff-Flächengebilden, die aus wiederverwertetem, gegebenenfalls gebleichtem, Altpapier hergestellt sind.

Als Chitosane, die erfindungsgemäss als Komponente (a) einsetzbar sind, eignen sich beliebige, unter dieser Bezeichnung bekannte Abkömmlinge des Chitins, die mindestens kolloidal in wässriger Säure löslich sind (die Löslichkeit wird unter solchen Bedingungen verstanden – insbesondere Konzentration, Säuregehalt und Temperatur – wie sie bei der Applikation der Präparate vorkommen). Es kommen insbesondere die Desacetylierungsprodukte von Chitinen verschiedenster Herkunft in Betracht, z.B. der α -, β - oder γ -Formen des Chitins oder auch Gemische davon. (Siehe z.B. M. Florkin u. E.H. Stotz «Comprehensive Biochemistry», Vol. 26, Part C, Kapitel IX – Elsevier Publishing Company, 1971). Der Desacetylierungsgrad kann in weiten Grenzen variieren, insbesondere so dass der durchschnittliche Substitutionsgrad der Aminogruppen des Polyaminosaccharidgrundgerüsts durch Acetyl (als Acetyl-amino) [=Sg(NAc)] im Bereich von 0,70 bis 0,00 liegt [Sg(NAc) = 1,0 entspricht einem Chitin, in welchem alle Aminogruppen des Polyaminosaccharidgrundgerüsts als Acetylamino vorliegen]. Vorteilhaft werden Chitosane eingesetzt, in welchen der genannte Substitutionsgrad Sg(NAc) $\leq$ 0,50, vorzugsweise $\leq$ 0,30 ist. Vornehmlich werden solche Produkte eingesetzt, in welchen Sg(NAc) $\geq$ 0,00 ist, insbesondere $\geq$ 0,05 ist. Die freien Aminogruppen des Chitosans können unsubstituiert oder protoniert sein oder gegebenenfalls (z.B. durch Alkylierungsreaktionen, vornehmlich durch Alkylierung mit C₁₋₄-Alkyl) alky-substituiert sein, gewünschtenfalls bis zur quaternären Stufe. Gegebenenfalls können die Chitosane teilweise oxydiert sein. Das durchschnittliche Molekulargewicht Mw der Chitosane liegt vorteilhaft im Bereich von 1×10^5 bis 1×10^7 , vorzugsweise im Bereich von 5×10^5 bis 5×10^6 . Am einfachsten und bevorzugt werden im erfindungsgemässen Leimungsverfahren Chitosane eingesetzt, die weder oxydiert noch am Stickstoff alkyliert sind aber vorzugsweise protoniert sind. Für die Protonierung eignen sich z.B. Mineralsäuren, insbesondere Salzsäure, oder organische, vorzugsweise aliphatische Carbonsäuren mit vorteilhaft 1–6, vorzugsweise 2–4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Apfelsäure, Maleinsäure, Oxalsäure, Acrylsäure, Crotonsäure, Weinsäure, Glykolsäure und Ascorbinsäure, worunter diejenigen mit 2–4 Kohlenstoffatomen, insbesondere die Maleinsäure und die Essigsäure, vor allem letztere, bevorzugt sind; vorteilhaft werden die vorhandenen Aminogruppen erschöpfend protoniert.

Als Fettsäure-Chrom(III)-komplexe, die als Komponente (b) erfindungsgemäss einsetzbar sind, sind im wesentlichen sogenannte Werner-Komplexe gemeint, wie sie z.B. durch Umsetzung von entsprechenden Fettsäuren mit basischen Chrom(III)-salzen monobasischer Säuren, insbesondere basischem Chromchlorid [Cr(OH)Cl₂] in wasserfreiem Medium, vorzugsweise in einem Alkohol, entstehen. Diese Komplexe enthalten durchschnittlich 2 Chromatome pro Fettsäurerest und können angelagertes Wasser oder auch angelagerte Alkohole enthalten, welche z.B. diejenigen des Reaktionsmediums oder durch Austausch eingeführte Alkohole sein können. Diese Komplexe können durch die allgemeine Formel



worin R einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 11 bis 21 Kohlenstoffatomen, X_1 , X_2 , Y_1 und Y_2 jeweils H_2O oder $R'-OH$ und R' gegebenenfalls durch $-O-$ unterbrochenes C_{1-8} -Alkyl bedeuten,

dargestellt werden. Die Fettsäurereste $R-COO-$ können Reste üblicher Fettsäuren sein, vornehmlich der Laurinsäure, der Palmitinsäure, der Myristinsäure, der Ölsäure, der Stearinsäure, der Behensäure oder der Arachinsäure oder auch von Gemischen von Fettsäuren, insbesondere technischen Gemischen, insbesondere der Kokosfettsäure, der technischen Ölsäure oder der Talgfettsäure. Unter den genannten Fettsäuren sind diejenigen mit 12–18 Kohlenstoffatomen bevorzugt. Die Alkohole, die gegebenenfalls an die Komplexe angelagert sein können (z.B. als X_1 , X_2 , Y_1 oder Y_2) können linear oder verzweigt sein und, insbesondere wenn sie 3 oder mehr Kohlenstoffatome enthalten, können sie durch $-O-$ unterbrochen sein (z.B. durch bis zu 3 $-O-$, insbesondere Mono-, Di- oder Triäthylenglykolmonoalkyläther); vorzugsweise kommen aliphatische Alkanole mit 1–4 Kohlenstoffatomen in Betracht, insbesondere Methanol, Äthanol, Isopropanol oder Butanol, oder auch Ätheralkohole, insbesondere Butylcarbitol. In den genannten Komplexen ist vorteilhaft mindestens ein Teil der koordinativ gebundenen Moleküle X_1 , X_2 , Y_1 und Y_2 , vorzugsweise X_1 und X_2 , Wasser.

Diese WERNER-Komplexe können auf an sich bekannte Weise hergestellt werden, z.B. wie in den US-Patenten 2 273 040 und 3 284 215 beschrieben, auf welche ausdrücklich Bezug genommen wird. Vorzugsweise werden sie in Form von alkoholischem oder wässrig/alkoholischem Präparat mit einem Fettsäurechromkomplexgehalt von vorzugsweise 10–50 Gew.-% des Präparates, verwendet, wobei der Alkohol ein solcher der Formel $R'-OH$ ist; in den wässrig/alkoholischen Präparaten liegt das Gewichtsverhältnis Wasser/Alkohol vorteilhaft im Bereich von 1:1 bis 1:10, vorzugsweise 1:2 bis 1:6.

Das Gewichtsverhältnis (a)/(b) liegt vorteilhaft im Bereich von 1/0,2 bis 1/5, vorzugsweise 1/0,6 bis 1/3 – bezogen auf die nicht-protonierte Form von (a). Beim Zusammenbringen der Komponenten (a) und (b) können Komplexe entstehen. In diesen Komplexen kann ein Teil der angelagerten Moleküle X_1 , X_2 , Y_1 und Y_2 durch eine Amino- oder Ammoniumgruppe des Chitosans und/oder gegebenenfalls durch Hydroxygruppen des Chitosans ersetzt sein.

Für die Applikation auf die Flächengebilde werden die Komponenten (a) und (b) zweckmässig als wässrige Leimungspräparate formuliert, welche vorteilhaft 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 0,25 Gew.-% der Komponente (a) und vorteilhaft 0,03 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,04 bis 0,6 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 0,4 Gew.-% der Komponente (b) enthalten. Die auf die Komponente (a) bezogenen, hier angegebenen Mengen, beziehen sich auf die nicht-protonierte Form; die Säure für die Protonierung der Komponente (a) kann z.B. direkt in das Leimungspräparat gegeben werden, so dass gleichzeitig die protonierte Form der Komponente (a) entsteht, oder es kann die protonierte Form der Komponente (a) vorher hergestellt werden und der Säuregehalt des Leimungspräparates kann dann nur noch auf den gewünschten Wert justiert werden. Der pH der Leimungspräparate liegt vorteilhaft bei Werten zwischen 3 und 6, vorzugsweise zwischen 3,5 und 4,5. Vorteilhaft wird das Chitosan (a) in Form von wässriger Stammlösung der protonierten Form eingesetzt; vorzugsweise wird eine Stammlösung, die 0,5 bis 1,2 Gew.-% Chitosan (als nicht protoniertes Chitosan berechnet) in 0,1 N bis 1,0 N Säure, insbesondere 0,2 N bis 0,6 N Säure enthält, hergestellt. Die Komponente (b) (vorzugsweise in Form von alkoholischer oder wässrig/alkoholischer Lösung wie oben angegeben) wird vorteilhaft erst dann zugegeben, wenn die Komponente (a) in gelöster Form vorliegt.

Gewünschtenfalls können dem Leimungspräparat auch weitere kompatible Leimungskomponenten zugegeben werden, insbesondere nicht-ionische oder kationische Leimungszusätze (c), z.B. Stärke, Polyvinylalkohol oder kationische Stärke. Das Mengenverhältnis (c)/(b) liegt dann vorteilhaft im Bereich

von 0,3:1 bis 7,0:1, vorzugsweise im Bereich von 1,3:1 bis 5,0:1. Besonders bevorzugt wird aber keine weitere Komponente zugegeben, sondern es werden (a) und (b) als alleinige leimungsaktive Substanzen in den erfindungsgemässen Präparaten eingesetzt. Die wässrigen, (a) und (b) enthaltenden [insbesondere im wesentlichen aus (a), (b), Wasser und der erforderlichen Menge Säure sowie gegebenenfalls Alkohol – aus der alkoholischen oder wässrig/alkoholischen Lösung von (b), wenn (b) in dieser Form zugegeben wird – bestehenden] Leimungspräparate können direkt nach der Herstellung für die Leimung eingesetzt werden oder können vor ihrem Gebrauch gewünschtenfalls auch längere Zeit gelagert werden.

Die Leimung der Papierstoff-Flächengebilde kann nach üblichen, an sich bekannten Oberflächenleimungsmethoden durchgeführt werden, z.B. durch Beschichtung mit einem Luftmesser, mit einem Rakel oder mit einer Giessmaschine oder noch in der Leimpresse. Die erfindungsgemässen Leimungspräparate können sowohl auf das noch feuchte (z.B. nur teilweise getrocknete) Substrat oder auch auf das vollständig trockene Substrat appliziert werden und das behandelte Substrat kann dann auf übliche Weise und bei üblichen Temperaturen (insbesondere bei Temperaturen zwischen 80 und 130°C) getrocknet werden.

Die erfindungsgemässen Leimungspräparate sind hochwirksam und sehr ausgiebig. Je nach gewünschtem Leimungseffekt können pro m² Oberfläche insbesondere solche Mengen Leimungspräparat aufgetragen werden, die 0,005 bis 0,3 g der Summe der Komponenten (a) + (b) pro m² entsprechen. Je nach Beschaffenheit des Substrates und gewünschtem Effekt können die jeweiligen Mengen noch optimiert werden.

Durch das erfindungsgemässe Leimungsverfahren kann eine hervorragende hochwertige Leimung, insbesondere Oberflächenleimung, erreicht werden, welche sich durch sehr gute Eigenschaften, insbesondere Beschreibbarkeit, Bedruckbarkeit und Biegeverhalten und verringertes Wasseraufnahmevermögen, auszeichnen. Die Präparate lassen sich auch problemlos auf die Substrate applizieren.

In den folgenden Beispielen ist das eingesetzte Chitosan ein α -Chitosan, das aus einem aus Krabben-schalen gewonnenen α -Chitin hergestellt worden ist, einen $Sg(NAc) = 0,23$ und eine optische Drehung $[\alpha]_D^{26} = -5^\circ$ ($c = 0,9$ in 2%iger wässriger Essigsäure) aufweist («Flonac-N»); der eingesetzte Fettsäurechromkomplex wird in Form von 40%iger Lösung in Butylcarbitol/Wasser (3,7/1) eingesetzt und ist ein Myristinsäure-chromhydroxychloridkomplex des Werner-Typs; die angegebenen Mengen an Fettsäurechromkomplex beziehen sich auf die 40%ige Lösung in Butylcarbitol/Wasser. Die angegebenen Chitosanmengen beziehen sich auf das trockene Chitosan. Das Chitosan ist als 1%ige Stammlösung in 2,5%iger wässriger Essigsäure eingesetzt. Die Leimungsmittel-Lösungen werden hergestellt, indem man den Cr-Komplex in diese Lösung einrührt und dann die jeweils erforderliche Menge Wasser und erforderlichenfalls Essigsäure zugibt. Die Prozente sind Gewichtsprozente, die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Die angegebenen Cobb-Werte sind nach 24 Stunden bestimmt.

Beispiel 1

Ein in der Masse ungeleimter Graukarton hergestellt aus 100% gemischtem Altpapier, mit einer flächenbezogenen Masse von 450 g/m² wird auf der Oberfläche folgendermassen geleimt:

Eine wässrige Lösung enthaltend

0,25 g/l Chitosan

2,0 g/l Fettsäure-Cr(III)-komplex (40%ig) und

2,5 g/l Essigsäure

wird mit einem Rakel in einer Auftragsmenge von 16g/m² einseitig auf die Oberfläche des Kartons aufgetragen und anschliessend wird die behandelte Seite am Trockenzylinder anliegend während 5 Minuten bei 90°C getrocknet.

Wasseraufnahmevermögen (Cobb-Werte) des Kartons:

Unbehandelter Karton:

Cobb₆₀ 46

Cobb₆₀₀ 360

Behandelter Karton:

Cobb₆₀ 13

Cobb₆₀₀ 80

Beispiel 2

Ein in der Masse ungeleimter Graukarton hergestellt aus 100% gemischtem Altpapier, mit einer flächenbezogenen Masse von 520 g/m² wird auf der Oberfläche folgendermassen geleimt:

Eine wässrige Lösung enthaltend

0,75 g/l Chitosan,

5,0 g/l Fettsäure-Cr(III)-komplex (40%ig) und

2,5 g/l Essigsäure

wird mit einem Rakel in einer Auftragsmenge von 16 g/m² einseitig auf die Oberfläche des Kartons aufge-

tragen. Anschliessend wird die behandelte Seite am Trockenzylinder anliegend während 5 Minuten bei 90°C getrocknet.

Wasseraufnahmevermögen (Cobb-Werte) des Kartons:

Unbehandelter Karton:

5 Cobb₆₀ 525

Cobb₆₀₀ 690

Behandelter Karton:

Cobb₆₀ 15

Cobb₆₀₀ 75

10

Beispiel 3

Ein in der Masse ungeleimtes Papier hergestellt aus 100% gemischtem Altpapier, mit einer flächenbezogenen Masse von 120 g/m² wird auf der Oberfläche folgendermassen geleimt:

15 Das Papier wird in der Leimpresse beidseitig mit je 9 g/m² einer wässrigen Lösung enthaltend

0,25 g/l Chitosan

2,0 g/l Fettsäure-Cr(III)-komplex (40%ig) und

2,5 g/l Essigsäure

behandelt. Anschliessend erfolgt die Trocknung auf dem Trockenzylinder während 5 Minuten bei 90°C.

20 Wasseraufnahmevermögen (Cobb-Werte) des Papiers:

Unbehandeltes Papier:

Cobb₆₀ 100

Cobb₆₀₀ 150

Behandeltes Papier:

25 Cobb₆₀ 20

Cobb₆₀₀ 70

Beispiel 4

30 Ein in der Masse ungeleimter Graukarton hergestellt aus 100% gemischtem Altpapier, mit einer flächenbezogenen Masse von 600 g/m² wird auf der Oberfläche folgendermassen geleimt.

Der Karton wird mittels Rakelauftrag beidseitig mit je 45 g/m² einer wässrigen Lösung enthaltend

1 g/l Chitosan

5 g/l Fettsäure-Cr(III)-komplex (40%ig) und

35 2,5 g/l Essigsäure

auf der Oberfläche behandelt. Anschliessend erfolgt die Trocknung auf dem Trockenzylinder während 5 Minuten bei 110°C.

Heisswasserbeständigkeit des Kartons:

Der Grad der Leimung (Imprägnierung) wird getestet mittels Schwimmprobe auf Wasser mit einer Temperatur von 90–95°C. Ein Muster des Kartons wird auf der Wasseroberfläche zum Schwimmen gebracht und die Zeit gemessen, bis das Wasser den Karton durchdringt.

40 Unbehandelter Karton: Schwimmprobe 20 Sekunden

Behandelter Karton: Schwimmprobe über 5 Minuten

Die Schwimmproben werden eine Stunde nach der Behandlung bestimmt.

45

Beispiel 5

Ein in der Masse ungeleimtes, gebleichtes Rohpapier mit einer flächenbezogenen Masse von 90 g/m² wird auf der Oberfläche folgendermassen geleimt.

50 Das Papier wird in der Leimpresse beidseitig mit je 9 g/m² einer wässrigen Lösung enthaltend

0,5 g/l Chitosan

6,0 g/l Fettsäure-Cr(III)-komplex (40%ig) und

2,5 g/l Essigsäure

behandelt. Anschliessend erfolgt die Trocknung auf dem Trockenzylinder während 5 Minuten bei 90°C.

55 Wasseraufnahmevermögen (Cobb-Werte) des Papiers:

Unbehandeltes Papier: Cobb₆₀ 96

Behandeltes Papier: Cobb₆₀ 18

Beispiel 6

60

Ein in der Masse mit Harz und Aluminiumsulfat vorgeleimtes und mit Nassfestmittel ausgerüstetes Etikettenroh papier mit einem Aschegehalt von 12% (China Clay) und einer flächenbezogenen Masse von 65 g/m² wird in der Leimpresse auf der Oberfläche mit insgesamt 10 g/m² einer wässrigen Lösung enthaltend

65 15 g/l Fettsäure-Cr(III)-komplex (40%ig)

0,75 g/l Chitosan und

2,5 g/l Essigsäure

behandelt. Anschliessend erfolgt die Trocknung auf dem Trockenzylinder bei 90°C während 5 Minuten.

Wasseraufnahmevermögen (Cobb-Werte) des Papiers:

5 unbehandeltes Papier: Cobb₆₀ 40

behandeltes Papier: Cobb₆₀ 16,5

Leimungsgrad nach der Stöckigt-Testmethode:

unbehandeltes Papier: 8 Sekunden

behandeltes Papier: 70 Sekunden

10 Die Cobb- und Stöckigtwerte werden 24 Stunden nach der Behandlung bestimmt.

Beispiele 1bis – 6bis

15 Auf analoge Weise wird in den Beispielen 1–6 anstelle der 40%igen Lösung des Fettsäure-Cr(III)-komplexes in Butylcarbitol/Wasser eine 40%ige Lösung davon in Isopropanol/Wasser eingesetzt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oberflächenleimung von Papierstoff-Flächengebilden, dadurch gekennzeichnet, dass man sie nach der Flächenbildung mit einem Leimungspräparat behandelt, welches

(a) ein Chitosan und

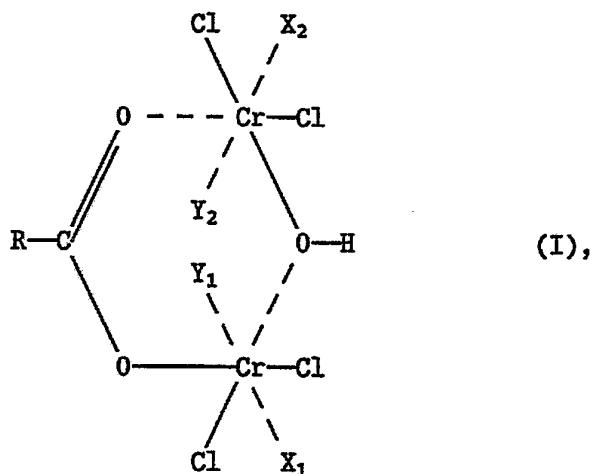
(b) einen (C₁₂₋₂₂-Fettsäure)-Cr(III)-komplex, als leimungsaktive Bestandteile enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Oberflächenleimung von Papier, Karton oder Pappe aus wiederverwertetem Altpapier.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man mit einer wässrigen (a) und (b) enthaltenden sauren Flotte leimt.

4. Wässriges Präparat zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an den Komponenten (a) und (b), welche wie im Anspruch 1 definiert sind.

5. Wässriges Präparat gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass (a) einen durchschnittlichen Substitutionsgrad der Aminogruppen des Polyaminosaccharidgrundgerüsts durch Acetyl (als Acetylamino) im Bereich von 0,00 und 0,50 aufweist und (b) ein Komplex der Formel



worin R einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 11 bis 21 Kohlenstoffatomen,

X₁, X₂, Y₁ und Y₂ jeweils H₂O oder R'-OH und

R' gegebenenfalls durch -O- unterbrochenes C₁₋₈-Alkyl bedeuten, ist.

6. Wässriges Präparat gemäss Anspruch 4 oder 5 mit einem pH im Bereich von 3–6, bestehend im wesentlichen aus (a), (b), Wasser und der erforderlichen Menge Säure sowie gegebenenfalls Alkohol.

7. (C₁₂₋₂₂-Fettsäure)-Cr(III)-komplex zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er angelagertes Chitosan (a) enthält.

8. Verfahren zur Herstellung der Präparate gemäss einem der Ansprüche 4–6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponente (b) mit einer wässrigen sauren Lösung der Komponente (a) mischt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass (b) in Form von alkoholischer oder wässrig/alkoholischer Lösung zugegeben wird.

10. Verwendung der Präparate gemäss einem der Ansprüche 4–6 oder Chromkomplexe gemäss Anspruch 7, zur Oberflächenleimung von Papierstoff-Flächengebilden.