



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 056 551 A1** 2006.05.24

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 056 551.1**

(22) Anmeldetag: **23.11.2004**

(43) Offenlegungstag: **24.05.2006**

(51) Int Cl.⁸: **D21H 17/37 (2006.01)**
D21H 21/18 (2006.01)

(71) Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:

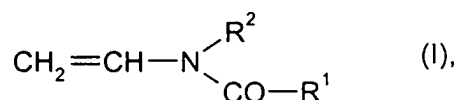
Esser, Anton, Dr., 67117 Limburgerhof, DE;
Hähle, Hans-Joachim, Dr., 67435 Neustadt, DE;
Rübenacker, Martin, Dr., 67122 Altrip, DE; Schall,
Norbert, 67354 Römerberg, DE; Dupuis, Jacques,
Dr., 68775 Ketsch, DE; Neutzner, Josef, Dr., 67434
Neustadt, DE; Nießner, Manfred, Dr., 67105
Schifferstadt, DE; Sturm, Berthold, Dr., 67550
Worms, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit durch getrennte Zugabe eines Vinylamineinheiten enthaltenden Polymers und einer polymeren anionischen Verbindung zu einem Papierstoff, Entwässern des Papierstoffs und Trocknen der Papierprodukte, wobei man als polymere anionische Verbindung mindestens ein Copolymerisat einsetzt, das erhältlich ist durch Copolymerisieren

(a) mindestens eines N-Vinylcarbonsäureamids der Formel



in der R^1 , $\text{R}^2 = \text{H}$ oder C_1 - bis C_6 -Alkyl bedeuten,

(b) mindestens eines Säuregruppen enthaltenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen und gegebenenfalls

(c) anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren und gegebenenfalls

(d) Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweisen.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit durch getrennte Zugabe eines Vinylamineinheiten enthaltenden Polymers und einer polymeren anionischen Verbindung zu einem Papierstoff, Entwässern des Papierstoffs und Trocknen der Papierprodukte.

Stand der Technik

[0002] Zur Herstellung von Papier mit hoher Trockenfestigkeit ist es bekannt, auf die Oberfläche von bereits getrocknetem Papier verdünnte wässrige Lösungen von gekochter Stärke oder von synthetischen Polymerisaten aufzutragen, die jeweils als Trockenverfestiger wirken. Die Mengen an Trockenverfestigungsmittel betragen in der Regel 0,1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf trockenes Papier. Da die Trockenverfestiger einschließlich der Stärke in einer wässrigen verdünnten Lösung aufgetragen werden – im allgemeinen beträgt die Polymer- bzw. Stärkekonzentration der wässrigen Präparationslösung zwischen 1 % und 10 Gew.% – ist bei dem darauf folgenden Trocknungsprozess eine beträchtliche Menge an Wasser zu verdampfen. Der Trocknungsschritt ist daher sehr energieaufwendig. Die Kapazität der üblichen Trocknungseinrichtungen an Papiermaschinen ist aber in vielen Fällen nicht so groß, dass man bei der maximal möglichen Produktionsgeschwindigkeit der Maschine fahren könnte. Die Produktionsgeschwindigkeit der Papiermaschine muß vielmehr zurückgenommen werden, damit das Papier in ausreichendem Maße getrocknet wird.

[0003] Aus dem CA-Patent 1 110 019 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier mit hoher Trockenfestigkeit bekannt, bei dem man zum Papierstoff zunächst ein wasserlösliches kationisches Polymerisat, z. B. Polyethylenimin, zugibt und danach ein wasserlösliches anionisches Polymerisat, z.B. ein hydrolysiertes Polyacrylamid, zufügt und den Papierstoff auf der Papiermaschine unter Blattbildung entwässert. Die anionischen Polymerisate enthalten bis zu 30 Mol% Acrylsäure einpolymerisiert.

[0004] Aus der DE-A 35 06 832 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier mit hoher Trockenfestigkeit bekannt, bei dem man zum Papierstoff zunächst ein wasserlösliches kationisches Polymerisat und anschließend ein wasserlösliches anionisches Polymerisat zugibt. Als anionische Polymerisate kommen beispielsweise Homo- oder Copolymerisate von ethylenisch ungesättigten C₃-C₅-Carbonsäuren in Betracht. Die Copolymerisate enthalten mindestens 35 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten C₃-C₅-Carbonsäure (z.B. Acrylsäure) einpolymerisiert. Als kationische Polymerisate werden in den Beispielen Polyethylenimin, Polyvinylamin, Polydiallyldimethylammoniumchlorid und mit Epichlorhydrin vernetzte Kondensationsprodukte aus Adipinsäure und Diethylentriamin beschrieben. Auch die Verwendung von partiell hydrolysierten Homo- und Copolymerisaten des N-Vinylformamids ist in Betracht gezogen worden. Der Hydrolysegrad der N-Vinylformamidpolymeren beträgt dabei mindestens 30 mol-% und beträgt vorzugsweise 50 bis 100 Mol-%.

[0005] Die JP-A 1999-140787 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Wellpappe, wobei man zur Verbesserung der Festigkeitseigenschaften eines Papierprodukts zum Papierstoff 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, eines Polyvinylamins, das durch Hydrolyse von Polyvinylformamid mit einem Hydrolysegrad von 25 bis 100% zugänglich ist, in Kombination mit einem anionischen Polyacrylamid zugibt, den Papierstoff dann entwässert und trocknet.

[0006] Aus der WO 03/052206 ist ein Papierprodukt mit verbesserten Festigkeitseigenschaften bekannt, dass dadurch erhältlich ist, dass man auf die Oberfläche eines Papierprodukts ein Polyvinylamin und eine polymere anionische Verbindung, die mit Polyvinylamin einen Polyelektrolytkomplex bilden kann, oder eine polymere Verbindung mit Aldehydfunktionen wie Aldehydgruppen enthaltende Polysaccharide aufbringt. Man erhält nicht nur eine Verbesserung der Trocken- und Nassfestigkeit des Papiers, sondern beobachtet auch eine Leimungswirkung der Behandlungsmittel.

[0007] Aus WO 04/061235 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier, insbesondere Tissue, mit besonders hohen Naß- und/oder Trockenfestigkeiten bekannt, bei dem man zum Papierstoff zunächst ein wasserlösliches kationisches Polymerisat zugibt, dass mindestens 1,5 meq/g Polymer an primären Aminofunktionalitäten enthält und ein Molekulargewicht von wenigstens 10.000 Dalton aufweist. Besonders hervorgehoben werden hierbei partiell- und vollhydrolysierte Homopolymerisate des N-Vinylformamids. Anschließend wird ein wasserlösliches anionisches Polymerisat zugegeben, dass anionische und/oder aldehydische Gruppen enthält. Als Vorteil dieses Verfahrens wird vor allem die Variabilität der beschriebenen Zweikomponentensysteme im Hinblick auf verschiedene Papiereigenschaften, darunter Naß- und Trockenfestigkeit, herausgestellt.

[0008] Aus EP-A 438 744 ist die Verwendung von Copolymerisaten aus beispielsweise N-Vinylformamid und

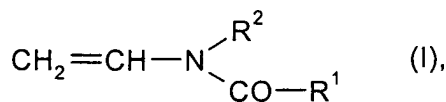
Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure mit einem K-Wert von 8 bis 50 (bestimmt nach H. Fikentscher in 1 %-iger wässriger Lösung bei pH 7 und 25°C) sowie den daraus durch partielle oder vollständige Abspaltung von Formylgruppen aus dem einpolymerisierten Vinylformamid unter Bildung von Vinylamineinheiten erhältlichen Polymerisaten als Belagsverhinderer in wasserführenden Systemen wie Kesseln oder Rohren, bekannt.

[0009] Außerdem ist bekannt, dass man Copolymerisate, die durch Copolymerisieren von N-Vinylcarbonsäureamiden, monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und gegebenenfalls anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren und anschließende Hydrolyse der in den Copolymeren enthaltenden Vinylcarbonsäureeinheiten zu den entsprechenden Amin- bzw. Ammoniumeinheiten erhältlich sind, bei der Papierherstellung als Zusatz zum Papierstoff zur Erhöhung der Entwässerungsgeschwindigkeit und der Retention sowie der Trocken- und Nassfestigkeit des Papiers einsetzen kann, vgl. EP-B 672 212.

[0010] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Papier mit hoher Trockenfestigkeit und möglichst niedriger Nassfestigkeit zur Verfügung zu stellen. Dabei soll jedoch gegenüber den bisher bekannten Verfahren die Steigerung der Trockenfestigkeit, insbesondere in Verpackungspapieren (z.B. Testliner), noch weiter verbessert werden. Darüber hinaus soll die Nassfestigkeit bzw. das Verhältnis von Nass- zu Trockenfestigkeit weiter minimiert werden.

[0011] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit durch getrennte Zugabe eines Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren und einer polymeren anionischen Verbindung zu einem Papierstoff, Entwässern des Papierstoffs und Trocknen der Papierprodukte, wenn man als polymere anionische Verbindung mindestens ein Copolymerisat einsetzt, das erhältlich ist durch Copolymerisieren von

(a) mindestens eines N-Vinylcarbonsäureamids der Formel



in der R¹, R² = H oder C₁- bis C₆-Alkyl bedeuten,

- (b) mindestens eines Säuregruppen enthaltenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen und gegebenenfalls
 (c) anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, und gegebenenfalls
 (d) Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweisen.

[0012] Vorzugsweise setzt man als polymere anionische Verbindung ein Copolymerisat ein, das erhältlich ist durch Copolymerisieren von

- (a) N-Vinylformamid,
 (b) Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalzen und gegebenenfalls
 (c) anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren.

[0013] Die polymere anionische Verbindung enthält beispielsweise

- (a) 10 bis 95 Mol-% Einheiten der Formel I
 (b) bis 90 Mol-% Einheiten einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 8 C-Atomen im Molekül und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze und
 (c) 0 bis 30 Mol-% Einheiten mindestens eines anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren.

[0014] Diese Verbindungen können dahingehend modifiziert sein, dass sie zusätzlich noch mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen im Molekül einpolymerisiert enthalten. Wenn man die Monomeren (a) und (b) oder (a), (b) und (c) in Gegenwart einer solchen Verbindung copolymerisiert, erhält man verzweigte Copolymerisate. Dabei sind die Mengenverhältnisse und Reaktionsbedingungen so zu wählen, dass noch wasserlösliche Polymere erhalten werden. Unter Umständen kann es dazu notwendig sein, Polymerisationsregler einzusetzen. Verwendung finden können alle bekannten Regler wie z.B. Thiole, sec. Alkohole, Sulfite, Phosphite, Hypophosphite, Thiosäuren, Aldehyde usw. (nähere Angaben findet man z.B. in EP-A 438 744, Seite 5, Zeilen 7–12). Die verzweigten Copolymerisate enthalten beispielsweise

- (a) 10 bis 95 Mol-% Einheiten der Formel I
 (b) 5 bis 90 Mol-% Einheiten eines Säuregruppen enthaltenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen,
 (c) 0 bis 30 Mol-% Einheiten mindestens eines anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren und
 (d) 0 bis 2 Mol-%, vorzugsweise 0,001 bis 1 Mol-% mindestens einer Verbindung mit mindestens zwei ethy-

lenisch ungesättigten Doppelbindungen

einpolymerisiert.

[0015] Beispiele für Monomere der Gruppe (a) sind N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinylpropionamid. Die Monomeren der Gruppe (a) können allein oder in Mischung bei der Copolymerisation mit den Monomeren der anderen Gruppen eingesetzt werden.

[0016] Als Monomere der Gruppe (b) kommen insbesondere monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen sowie die wasserlöslichen Salze dieser Carbonsäuren in Betracht. Zu dieser Gruppe von Monomeren gehören beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethacrylsäure, Ethacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itoconsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Allylessigsäure, Vinyl-essigsäure und Crotonsäure. Als Monomere der Gruppe (b) eignen sich außerdem Sulfogruppen enthaltende Monomere wie Vinylsulfonsäure, Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und Styrolsulfonsäure sowie Vinylphosphonsäure. Die Monomeren dieser Gruppe können allein oder in Mischung miteinander, in teilweise oder in vollständig neutralisierter Form bei der Copolymerisation eingesetzt werden. Zur Neutralisation verwendet man beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallbasen, Ammoniak, Amine und/oder Alkanolamine. Beispiele hierfür sind Natronlauge, Kalilauge, Soda, Pottasche, Natriumhydrogencarbonat, Magnesiumoxid, Calciumhydroxid, Calciumoxid, Triethanolamin, Ethanolamin, Morpholin, Diethylentriamin oder Tetraethylenpentamin. Die monomeren der Gruppe (b) werden bei der Copolymerisation vorzugsweise in teilweise neutralisierter Form eingesetzt.

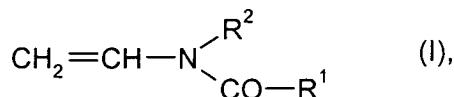
[0017] Die Copolymerisate können zur Modifizierung gegebenenfalls Monomere der Gruppe (c) in einpolymerisierter Form enthalten z.B. Ester von ethylensich ungesättigten C₃-bis C₅-Carbonsäuren wie Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat sowie Vinylester z.B. Vinylacetat oder Vinylpropionat, oder andere Monomere wie N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, Acrylamid und/oder Methacrylamid.

[0018] Eine weitere Modifizierung der Copolymerisate ist dadurch möglich, dass man bei der Copolymerisation Monomere (d) einsetzt, die mindestens zwei Doppelbindungen im Molekül enthalten, z.B. Methlenbisacrylamid, Glykoldiacrylat, Glykoldimethacrylat, Glycerintriacrylat, Triallylamin, Pentaerythrittriallylether, mindestens zweifach mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure veresterte Polyalkylenglykole oder Polyole wie Pentaerythrit, Sobit oder Glukose. Falls mindestens ein Monomer der Gruppe (d) bei der Copolymerisation eingesetzt wird, so betragen die angewendeten Mengen bis zu 2 Mol-%, z.B. 0,001 bis 1 Mol-%.

[0019] Die Copolymerisation der Monomeren erfolgt in bekannter Weise in Gegenwart von radikalischen Polymerisationsinitiatoren und gegebenenfalls in Gegenwart von Polymerisationsreglern, vgl. EP-B 672 212, Seite 4, Zeilen 13–37 oder EP-A 438 744, Seite 2, Zeile 26 bis Seite 8, Zeile 18.

[0020] Als polymere anionische Verbindung kommen auch amphotere Copolymerisate in Betracht, die erhältlich sind durch Copolymerisieren von

(a) mindestens einem N-Vinylcarbonsäureamid der Formel



in der R¹, R² = H oder C₁- bis C₆-Alkyl bedeuten,

(b) mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 8 C-Atomen im Molekül und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen und gegebenenfalls

(c) anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, und gegebenenfalls

(d) Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweisen,

und anschließende teilweise Abspaltung von Gruppen -CO-R¹ aus den in das Copolymerisat einpolymerisierten Monomeren der Formel I unter Bildung von Aminogruppen, wobei der Gehalt an Aminogruppen im Copolymerisat mindestens 5 Mol-% unter dem Gehalt an einpolymerisierten Säuregruppen der Monomere (b) beträgt. Bei der Hydrolyse von N-Vinylcarbonsäureamidpolymeren entstehen in einer sekundären Reaktion Amidineinheiten, indem Vinylamineinheiten mit einer benachbarten Vinylformamideinheit reagieren. Im Folgenden bedeutet die Angabe von Vinylamineinheiten in den amphoteren Copolymerisaten immer die Summe aus Vinylamin- und Amidineinheiten.

[0021] Die so erhältlichen amphoteren Verbindungen enthalten beispielsweise

- (a) 10 bis 95 Mol-% Einheiten der Formel I
- (b) 5 bis 90 Mol-% Einheiten eines Säuregruppen enthaltenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen,
- (c) 0 bis 30 Mol-% Einheiten mindestens eines anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren,
- (d) 0 bis 2 Mol-% mindestens einer Verbindung, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen in Molekül aufweist, und
- (e) 0 bis 42 Mol-% Vinylamineinheiten einpolymerisiert enthält, wobei der Gehalt an Aminogruppen im Copolymerisat mindestens 5 Mol-% unter dem Gehalt an einpolymerisierten Säuregruppen enthaltenden Monomeren (b) beträgt.

[0022] Die Hydrolyse der anionischen Copolymerisate kann in Gegenwart von Säuren oder Basen oder auch enzymatisch durchgeführt werden. Bei der Hydrolyse mit Säuren liegen die aus den Vinylcarbonsäureamideinheiten entstehenden Vinylamingruppen in Salzform vor. Die Hydrolyse von Vinylcarbonsäureamidcopolymerisaten ist in der EP-A 438 744, Seite 8, Zeile 20 bis Seite 10, Zeile 3, ausführlich beschrieben. Die dort gemachten Ausführungen gelten entsprechend für die Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden amphoteren Polymeren.

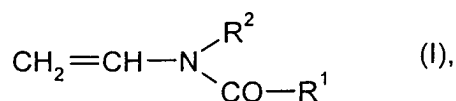
[0023] Als polymere anionische Verbindung setzt man vorzugsweise ein Copolymerisat ein, das

- (a) 50 bis 90 Mol-% N-Vinylformamid,
- (b) 10 bis 50 Mol-% Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalze und gegebenenfalls
- (c) 0 bis 30 Mol-% mindestens eines anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthält.

[0024] Die mittleren Molmassen M_w der anionischen bzw. amphoteren Polymeren beispielsweise 30 000 D bis 10 Millionen D, vorzugsweise 100 000 D bis 1 Million D. Diese Polymeren haben beispielsweise K-Werte (bestimmt nach H. Fikentscher in 5%iger wässriger Kochsalzlösung bei pH 7, einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-% und einer Temperatur von 25°C) in dem Bereich von 20 bis 250, vorzugsweise 50 bis 150.

[0025] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird dem Papierstoff zunächst eine polymere kationische Komponente zugesetzt, bei der es sich ausschließlich um Vinylamineinheiten enthaltende Polymere handelt. Hierfür sind sämtliche Polymere geeignet, die beispielsweise in der zum Stand der Technik zitierten WO 04/061235, Seite 12, Zeile 28 bis Seite 13, Zeile 21 sowie in **Fig. 1** angegeben sind. Die Molmassen M_w der Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren beträgt beispielsweise 1000 bis 5 Millionen und liegt meistens in dem Bereich von 5 000 bis 500 000, vorzugsweise 40 000 D bis 400 000 D.

[0026] Die andere Gruppe von Polymeren, nämlich Vinylamineinheiten enthaltende Polymere, sind beispielsweise erhältlich durch Polymerisieren mindestens eines Monomeren der Formel

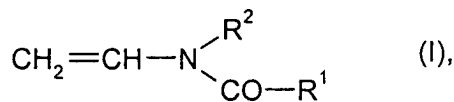


in der R^1 , $\text{R}^2 = \text{H}$ oder C_1 - bis C_6 -Alkyl bedeuten,

und anschließende teilweise oder vollständige Abspaltung der Gruppen $-\text{CO}-\text{R}^1$ aus den in das Polymerisat einpolymerisierten Einheiten der Monomeren I unter Bildung von Aminogruppen. Wie oben bereits dargelegt, können sich in einer sekundären Reaktion aus Vinylamineinheiten und benachbarten Vinylformamideinheiten Amidineinheiten bilden. Auch für die hier beschriebenen kationischen Polymeren umfasst die Angabe von Vinylamineinheiten die Summe aus Vinylamin- und Amidineinheiten im Polymeren. Als Vinylamineinheiten enthaltendes Polymer setzt man beispielsweise ein zu mindestens 10 Mol-% hydrolysiertes Homopolymerisat von N-Vinylformamid ein. Polyvinylamin und/oder zu mindestens 50 Mol-% hydrolysierte Homopolymerisate des N-Vinylformamids werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt als kationische Komponente eingesetzt.

[0027] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann man als kationische Komponente auch amphotere Copolymerisate verwenden, sofern sie mindestens 10 Mol-% mehr kationische als anionische Gruppen aufweisen. Solche amphoteren Polymerisate sind beispielsweise erhältlich durch Copolymerisation

- (a) mindestens eines N-Vinylcarbonsäureamids der Formel



in der R^1 , $\text{R}^2 = \text{H}$ oder C_1 - bis C_6 -Alkyl bedeuten,

(b) mindestens eines Säuregruppen enthaltenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen und gegebenenfalls

(c) anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, und gegebenenfalls

(d) Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweisen

und anschließende teilweise oder vollständige Abspaltung der Gruppen $-\text{CO}-\text{R}^1$ aus den in das Polymerisat einpolymerisierten Einheiten der Monomeren I unter Bildung von Aminogruppen, wobei der Anteil der Aminogruppen im Copolymerisat um mindestens 10 Mol-% größer ist als der Anteil der Einheiten an Säuregruppen enthaltenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren.

[0028] Diese Polymeren sind nach dem selben Verfahren zugänglich wie die oben beschriebenen amphoteren Polymeren, die erfindungsgemäß als anionische Komponente eingesetzt werden, jedoch ist hier lediglich das Verhältnis von kationischen zu anionischen Gruppen anders, so dass man jetzt kationische Polymere erhält. Diese Gruppe von Polymeren enthält beispielsweise bis maximal 35 Mol-%, vorzugsweise bis maximal 10 Mol-% mindestens eines Säuregruppen enthaltenden Monomers der Gruppe (b).

[0029] Als Faserstoffe zur Herstellung der Pulpen kommen sämtliche dafür gebräuchlichen Qualitäten in Betracht, z.B. Holzstoff, gebleichter und ungebleichter Zellstoff sowie Papierstoffe aus allen Einjahrespflanzen. Zu Holzstoff gehören beispielsweise Holzschliff, thermomechanischer Stoff (TMP), chemo-thermomechanischer Stoff (CTMP), Druckschliff, Halbzellstoff, Hochausbeute-Zellstoff und Refiner Mechanical Pulp (RMP). Als Zellstoff kommen beispielsweise Sulfat-, Sulfit- und Natronzellstoffe in Betracht. Vorzugsweise verwendet man ungebleichten Zellstoff, der auch als ungebleichter Kraftzellstoff bezeichnet wird. Geeignete Einjahrespflanzen zur Herstellung von Papierstoffen sind beispielsweise Reis, Weizen, Zuckerrohr und Kenaf. Zur Herstellung der Pulpen wird meistens Altpapier verwendet, das entweder allein oder in Mischung mit anderen Faserstoffen eingesetzt wird oder man geht von Fasermischungen aus einem Primärstoff und zurückgeführtem gestrichenem Ausschuß aus, z.B. gebleichtes Kiefersulfat in Mischung mit zurückgeführtem gestrichenem Ausschuß. Das erfindungsgemäße Verfahren hat insbesondere Bedeutung für die Herstellung von Papier und Pappe aus Altpapier, weil es die Festigkeitseigenschaften der zurückgeführten Fasern deutlich erhöht.

[0030] Der pH-Wert der Stoffsuspension liegt beispielsweise in dem Bereich von 4,5 bis 8, meisten bei 6 bis 7,5. Zur Einstellung des pH-Wertes kann man beispielsweise eine Säure wie Schwefelsäure oder Aluminiumsulfat verwenden.

[0031] Das Vinylamineinheiten enthaltende Polymere, d.h. die kationische Komponente der zum Papierstoff zu dosierenden Polymeren, wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Dickstoff oder vorzugsweise zu einem Dünnstoff zugegeben. Die Zugabestelle liegt vorzugsweise vor den Sieben, kann jedoch auch zwischen einer Scherstufe und einem Screen oder danach liegen. Die anionische Komponente wird meistens erst nach der Zugabe der kationischen Komponente zum Papierstoff zugegeben, kann aber auch gleichzeitig, jedoch getrennt von der kationischen Komponente zum Papierstoff dosiert werden. Weiterhin ist es auch möglich zuerst die anionische und nachfolgend die kationische Komponente zuzugeben. Das Vinylamineinheiten enthaltende Polymer und die polymere anionische Verbindung werden beispielsweise jeweils in einer Menge von 0,1 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 1 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, eingesetzt. Das Verhältnis von Vinylamineinheiten enthaltendem Polymer zu polymerer anionischer Verbindung beträgt beispielsweise 5 : 1 bis 1 : 5 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 2 : 1 bis 1 : 2.

[0032] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man Papierprodukte, die gegenüber den Verfahren des Standes der Technik ein höheres Trockenfestigkeitsniveau bei gleichzeitig niedriger Nassfestigkeit aufweisen.

[0033] Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht der Stoffe. Der K-Wert der Polymerisate wurde nach Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58–64 und 71–74 (1932) bei einer Temperatur von 20°C in 5 gew.-%igen wässrigen Kochsalzlösungen bei einem pH-Wert von 7 und einer Polymerkonzentration von 0,5% bestimmt. Dabei bedeutet $K = k \cdot 1000$.

[0034] Für die einzelnen Tests wurden in Laborversuchen Blätter in einem Rapid-Köthen-Laborblattbildner

hergestellt. Die Trockenreißlänge wurde gemäß DIN 53 112, Blatt 1 und die Nassreißlänge gemäss DIN 53 112, Blatt 2 bestimmt. Die Ermittlung des CMT-Wertes erfolgte nach DIN 53 143, der Trockenberstdruck wurde nach DIN 53 141 ermittelt.

Ausführungsbeispiel

[0035] Aus 100% gemischtem Altpapier wurde eine 0,5%ige wässrige Stoffsuspension hergestellt. Der pH-Wert der Suspension betrug 7,1, der Mahlgrad des Stoffs 50° Schopper-Riegler (°SR). Die Stoffsuspension wurde dann in 36 gleiche Teile geteilt und in den Vergleichsbeispielen 1 bis 26 und in den Beispielen 27 bis 36 unter folgenden Bedingungen zu Blättern einer Flächenmasse von 120 g/qm verarbeitet.

Vergleichsbeispiel 1

[0036] Aus der oben beschriebenen Stoffsuspension wurde ohne weitere Zusätze ein Blatt gebildet.

Vergleichsbeispiele 2–6 gemäß DE-A 35 06 832

[0037] Zu weiteren Proben der oben beschriebenen Stoffsuspension gab man, bezogen auf trockenen Faserstoff, zunächst die in Tabelle 1 angegebenen Mengen eines Polyvinylamins (PVAm 1) mit einem K-Wert von 110 (hergestellt durch Hydrolyse von Polyvinylformamid, Hydrolysegrad 95%) und nach einer Verweilzeit von 5 Minuten, die ebenfalls in Tabelle 1 angegebenen Mengen eines Copolymerisats aus 60% Acrylsäure und 40% Acrylnitril (Copolymerisat 1) zu. Das Copolymer lag in Form des Natriumsalzes vor und hatte einen K-Wert von 130. Nach einer Einwirkungszeit von 1 Minute wurde der in dieser Weise jeweils behandelte Papierstoff unter Blattbildung entwässert.

Tabelle 1

Vergleichsbeispiel	PVAm 1 [%]	Copolymerisat 1 [%]
1	0	0
2	0,25	0,25
3	0,5	0,5
4	0,5	1
5	1	0,5
6	1	1

Vergleichsbeispiele 7–11 gemäß DE-A 35 06 832

[0038] Zu weiteren Proben der oben beschriebenen Stoffsuspension gab man, bezogen auf trockenen Faserstoff, die in Tabelle 2 angegebenen Mengen eines Polyethylenimins, das in 10%-iger wässriger Lösung eine Viskosität von 30 mPas hatte. Nach einer Einwirkungszeit von 5 Minuten fügte man, bezogen auf trockenen Faserstoff, die ebenfalls in Tabelle 2 angegebenen Mengen eines Copolymerisats aus 50% Acrylsäure und 50% Acrylnitril (Copolymerisat 2) zu. Das Copolymer lag in Form des Natriumsalzes vor und hatte einen K-Wert von 120. Nach einer Einwirkungszeit von 1 Minute wurde auch der in dieser Weise behandelte Papierstoff unter Blattbildung entwässert.

Tabelle 2

Nr.	Polyethylenimin [%]	Copolymerisat 2 [%]
7	0,25	0,25
8	0,5	0,5
9	0,5	1
10	1	0,5
11	1	1

Vergleichsbeispiele 12–16 gemäß WO 04/061235

[0039] Zu weiteren Proben der oben beschriebenen Stoffsuspension gab man, bezogen auf trockenen Faserstoff, die in Tabelle 3 angegebenen Mengen eines Polyvinylamins (PVAm 2) mit einem K-Wert von 90 (Catiofast® PR 8106 von BASF, hergestellt durch Hydrolyse von Polyvinylformamid, Hydrolysegrad 90%). Nach einer Verweilzeit von 5 Minuten wurden die ebenfalls in Tabelle 3 angegebenen Mengen eines glyoxylierten kationischen Polyacrylamids (kationisches Copolymer 1, vertrieben von Bayer AG unter der Bezeichnung Parez® 631 NC) zu der Papierstoffsuspension zugegeben. Nach einer Einwirkungszeit von 1 Minute wurde der in dieser Weise behandelte Papierstoff jeweils unter Blattbildung entwässert.

Tabelle 3

Nr.	PVAm 2 [%]	Kationisches Copolymer 1 [%]
12	0,25	0,25
13	0,5	0,5
14	0,5	1
15	1	0,5
16	1	1

Vergleichsbeispiele 17–21 gemäß WO 04/061235

[0040] Zu weiteren Proben der oben beschriebenen Stoffsuspension gab man jeweils, bezogen auf trockenen Faserstoff, die in Tabelle 4 angegebenen Mengen eines Polyvinylamins (PVAm 2) mit einem K-Wert von 90 (hergestellt durch Hydrolyse von Polyvinylformamid, Hydrolysegrad 90%). Nach einer Verweilzeit von 5 Minuten wurden jeweils die in Tabelle 4 angegebenen Mengen eines Copolymerisats aus 80% Acrylsäure und 20% Acrylamid (Copolymerisat 4) zugegeben. Das Copolymer lag in Form des Natriumsalzes vor und hatte einen K-Wert von 120. Nach einer Einwirkungszeit von 1 Minute wurde der jeweils in dieser Weise behandelte Papierstoff unter Blattbildung entwässert.

Tabelle 4

Nr.	PVAm [%]	Copolymerisat 4 [%]
17	0,25	0,25
18	0,5	0,5
19	0,5	1
20	1	0,5
21	1	1

[0041] Zu weiteren Proben der oben beschriebenen Stoffsuspension gab man, bezogen auf trockenen Faserstoff, jeweils die in Tabelle 5 angegebenen Mengen eines Polyvinylamins (PVAm 2) mit einem K-Wert von 90 (Catiofast® PR 8106, hergestellt durch Hydrolyse aus Polyvinylformamid, Hydrolysegrad 90%) zu. Nach einer Verweilzeit von 5 Minuten wurden dann jeweils die in Tabelle 5 angegebenen Mengen eines anionischen glyoxylierten Copolymerisats aus Acrylsäure und Acrylamid zugegeben (Copolymerisat 3, erhältlich unter der Bezeichnung Parez® von Bayer AG). Nach einer Einwirkungszeit von 1 Minute wurde auch der jeweils in dieser Weise behandelte Papierstoff unter Blattbildung entwässert.

Tabelle 5

Nr.	PVAm 2 [%]	Copolymerisat 3 [%]
22	0,25	0,25
23	0,5	0,5
24	0,5	1
25	1	0,5
26	1	1

Beispiele 1–5 gemäß Erfindung

[0042] Zu weiteren Proben der oben beschriebenen Stoffsuspension gab man, bezogen auf trockenen Faserstoff, jeweils die in Tabelle 6 angegebenen Mengen eines Polyvinylamins PVAm 3) mit einem K-Wert von 90 (hergestellt durch Hydrolyse von Polyvinylformamid, Hydrolysegrad 50%) zu. Nach einer Verweilzeit von 5 Minuten wurden dann jeweils die ebenfalls in Tabelle 6 angegebenen Mengen eines Copolymerisats aus 30% Acrylsäure und 70% Vinylformamid (Copolymerisat 4) zugegeben. Das Copolymer lag in Form des Natriumsalzes vor und hatte einen K-Wert von 90. Nach einer Einwirkungszeit von 1 Minute wurde dann jeweils auch der in dieser Weise behandelte Papierstoff unter Blattbildung entwässert. Die Testergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 6

Beispiel Nr.	Test Nr.	PVAm 3 [%]	Copolymerisat 4 [%]
1	27	0,25	0,25
2	28	0,5	0,5
3	29	0,5	1
4	30	1	0,5
5	31	1	1

Beispiele 6–10 gemäß Erfindung

[0043] Zu weiteren Proben der oben beschriebenen Stoffsuspension gab man, bezogen auf trockenen Faserstoff, jeweils die in Tabelle 7 angegebenen Mengen eines Polyvinylamins (PVAm 4) mit einem K-Wert von 90 (zu 30% hydrolysiertes Polyvinylformamid). Nach einer Verweilzeit von 5 Minuten wurden dann jeweils die in Tabelle 7 angegebenen Mengen eines Copolymerisats aus 30% Acrylsäure und 70% Vinylformamid (Copolymerisat 4) zugegeben. Das Copolymer lag in Form des Natriumsalzes vor und hatte einen K-Wert von 90. Nach einer Einwirkungszeit von 1 Minute wurde dann jeweils der in dieser Weise behandelte Papierstoff unter Blattbildung entwässert. Die Testergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 7

Beispiel Nr.	Test Nr.	PVAm 4[%]	Copolymerisat 4 [%]
6	32	0,25	0,25
7	33	0,5	0,5
8	34	0,5	1
9	35	1	0,5
10	36	1	1

[0044] Die in den Vergleichsbeispielen 1–26 und in den Beispielen 1 bis 10 jeweils hergestellten Papierblätter wurden auf Trocken- und Naßreißlänge, CMT-Wert und Trockenberstdruck nach den oben angegebenen Methoden geprüft. Die Ergebnisse der Prüfungen, die an den jeweils gebildeten Blättern vorgenommen wurden, sind in Tabelle 8 unter Test Nrn. 1 bis 36 angegeben. Die Test Nummern 27–36 sind Beispiele gemäß Erfindung.

[0045] Die in Tabelle 8 verwendeten Abkürzungen haben folgende Bedeutung:

X: eingesetzte Menge an kationischer Komponente
Y: eingesetzte Menge an anionischer Komponente
TRL: Trockenreißlänge
NRL: Naßreißlänge
Rel.NRL: relative Naßreißlänge

Tabelle 8

Test Nr.	X [%]	Y [%]	Berstdruck [kPa]	TRL [m]	NRL [m]	CMT ₃₀ [N]	Rel.NRL [%]
1	0	0	339	3971	156	152	3,93
2	0,25	0,25	394	4587	617	184	13,45
3	0,5	0,5	423	4712	656	194	13,92
4	0,5	1	409	4918	678	204	13,76
5	1	0,5	431	5134	729	189	14,20
6	1	1	451	5094	712	208	13,97
7	0,25	0,25	379	4601	691	181	15,02
8	0,5	0,5	412	4799	734	201	15,29
9	0,5	1	429	4894	746	187	15,24
10	1	0,5	434	4765	775	209	16,26
11	1	1	445	4943	821	202	16,61
12	0,25	0,25	365	4425	728	147	16,45
13	0,5	0,5	403	4877	838	171	17,18
14	0,5	1	414	4933	856	186	17,35
15	1	0,5	407	4861	876	181	18,02
16	1	1	421	4929	899	189	18,24
17	0,25	0,25	387	4416	692	161	15,67
18	0,5	0,5	411	4779	789	187	16,51
19	0,5	1	405	4634	767	179	16,55
20	1	0,5	413	4729	802	183	16,96
21	1	1	402	4743	812	192	17,12
22	0,25	0,25	371	4367	699	151	16,01
23	0,5	0,5	405	4823	782	168	16,23
24	0,5	1	416	4934	828	173	16,78
25	1	0,5	407	4912	803	176	16,34
26	1	1	422	5013	845	183	16,85
27	0,25	0,25	406	4626	547	172	11,83
28	0,5	0,5	488	5443	625	229	11,48
29	0,5	1	474	5278	600	226	11,36
30	1	0,5	471	5223	624	216	11,96
31	1	1	496	5511	638	232	11,57
32	0,25	0,25	399	4589	435	179	9,49
33	0,5	0,5	444	5321	515	224	9,68
34	0,5	1	459	5181	484	222	9,34
35	1	0,5	467	5229	525	217	10,04
36	1	1	483	5412	531	233	9,82

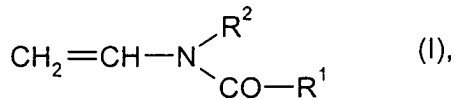
[0046] Wie aus Tabelle 8 ersichtlich ist, wird mit den erfindungsgemäßen Kombinationen Test Nrn. 27–36 gegenüber den Vergleichsbeispielen Test Nummern 1 bis 26 das höchste Trockenfestigkeitsniveau bei gleichzeitig niedrigster Nassfestigkeit erreicht. Hervorzuheben ist auch das signifikant niedrigere Niveau der Nassver-

festigung bei Verwendung eines Polyvinylamins mit relativ niedrigem Hydrolysegrad als kationische Komponente (vgl. Beispiele 6 bis 10).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit durch getrennte Zugabe eines Vinylamineinheiten enthaltenden Polymers und einer polymeren anionischen Verbindung zu einem Papierstoff, Entwässern des Papierstoffs und Trocknen der Papierprodukte, **dadurch gekennzeichnet**, dass man als polymere anionische Verbindung mindestens ein Copolymerisat einsetzt, das erhältlich ist durch Copolymerisieren von

(a) mindestens eines N-Vinylcarbonsäureamids der Formel



in der R^1 , $\text{R}^2 = \text{H}$ oder C_1 - bis C_6 -Alkyl bedeuten,

- (b) mindestens eines Säuregruppen enthaltenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen und gegebenenfalls
 (c) anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, und gegebenenfalls
 (d) Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweisen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Copolymerisat einsetzt, das erhältlich ist durch Copolymerisieren von

- (a) N-Vinylformamid,
 (b) Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalzen und gegebenenfalls
 (c) anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die polymere anionische Verbindung

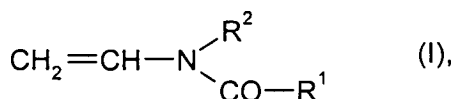
- (a) 10 bis 95 Mol-% Einheiten der Formel I
 (b) 5 bis 90 Mol-% Einheiten einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 8 C-Atomen im Molekül und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen und
 (c) 0 bis 30 Mol-% Einheiten mindestens eines anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren
 einpolymerisiert enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die polymere anionische Verbindung

- (a) 10 bis 95 Mol-% Einheiten der Formel I
 (b) 5 bis 90 Mol-% Einheiten eines Säuregruppen enthaltenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen,
 (c) 0 bis 30 Mol-% Einheiten mindestens eines anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren und
 (d) 0 bis 2 Mol-%, vorzugsweise 0,001 bis 1 Mol-% mindestens einer Verbindung mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen
 einpolymerisiert enthält.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die polymere anionische Verbindung erhältlich ist durch Copolymerisieren von

(a) mindestens eines N-Vinylcarbonsäureamids der Formel



in der R^1 , $\text{R}^2 = \text{H}$ oder C_1 - bis C_6 -Alkyl bedeuten,

- (b) mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 8 C-Atomen im Molekül und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen und gegebenenfalls
 (c) anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, und gegebenenfalls
 (d) Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweisen, und anschließende teilweise Abspaltung von Gruppen $-\text{CO}-\text{R}^1$ aus den in das Copolymerisat einpolymerisierten Monomeren der Formel I unter Bildung von Aminogruppen, wobei der Gehalt an Aminogruppen im Copolymerisat mindestens 5 Mol-% unter dem Gehalt an einpolymerisierten Säuregruppen enthaltenden Monomeren (b) beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die polymere anionische Verbindung

(a) 10 bis 95 Mol-% Einheiten der Formel I

(b) 5 bis 90 Mol-% Einheiten eines Säuregruppen enthaltenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen,

(c) 0 bis 30 Mol-% Einheiten mindestens eines anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren,

(d) 0 bis 2 Mol-% Einheiten mindestens einer Verbindung, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweist, und

(e) 0 bis 42 Mol-% Vinylamineinheiten einpolymerisiert enthält, wobei der Gehalt an Aminogruppen im Copolymerisat mindestens 5 Mol-% unter dem Gehalt an einpolymerisierten Säuregruppen enthaltenden Monomeren (b) beträgt.

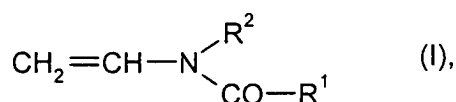
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die polymere anionische Verbindung

(a) 50 bis 90 Mol-% N-Vinylformamid,

(b) 10 bis 50 Mol-% Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalze und gegebenenfalls

(c) 0 bis 30 Mol-% mindestens eines anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthält.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als Vinylamineinheiten enthaltendes Polymer mindestens eine Verbindung einsetzt, die erhältlich ist durch Polymerisieren mindestens eines Monomeren der



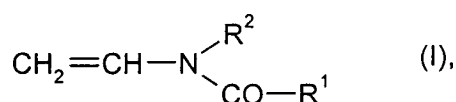
in der R^1 , $\text{R}^2 = \text{H}$ oder C_1 - bis C_6 -Alkyl bedeuten,

und anschließende teilweise oder vollständige Abspaltung der Gruppen $-\text{CO}-\text{R}^1$ aus den in das Polymerisat einpolymerisierten Einheiten der Monomeren I unter Bildung von Aminogruppen.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Vinylamineinheiten enthaltendes Polymer ein zu mindestens 10 Mol-% hydrolysiertes Homopolymerisat von N-Vinylformamid einsetzt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als Vinylamineinheiten enthaltendes Polymer ein Copolymerisat einsetzt, das erhältlich ist durch Copolymerisation

(a) mindestens eines N-Vinylcarbonsäureamids der Formel



in der R^1 , $\text{R}^2 = \text{H}$ oder C_1 - bis C_6 -Alkyl bedeuten,

(b) mindestens eines Säuregruppen enthaltenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen und gegebenenfalls

(c) anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, und gegebenenfalls

(d) Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweisen

und anschließende teilweise oder vollständige Abspaltung der Gruppen $-\text{CO}-\text{R}^1$ aus den in das Polymerisat einpolymerisierten Einheiten der Monomeren I unter Bildung von Aminogruppen, wobei der Anteil der Aminogruppen im Copolymerisat um mindestens 10 Mol-% größer ist als der Anteil der Einheiten an Säuregruppen enthaltenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren (b).

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als Vinylamineinheiten enthaltendes Polymer Polyvinylamin und/oder zu mindestens 50 Mol-% hydrolysierte Homopolymerisate des N-Vinylformamids einsetzt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Vinylamineinheiten enthaltende Polymer und die polymere anionische Verbindung jeweils in einer Menge von 0,1 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff eingesetzt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Vinamineinheiten enthaltendem Polymer zu polymerer anionischer Verbindung 5 : 1 bis 1 : 5 beträgt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Vinamineinheiten enthaltendem Polymer zu polymerer anionischer Verbindung 2 : 1 bis 1 : 2 beträgt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen