

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. April 2019 (25.04.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/076702 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

D21H 23/50 (2006.01) D21H 17/45 (2006.01)
D21H 25/04 (2006.01) D21H 21/18 (2006.01)
D21H 25/06 (2006.01) D21H 21/20 (2006.01)
D21H 27/30 (2006.01) D21H 23/22 (2006.01)
D21H 17/34 (2006.01) D21H 23/26 (2006.01)
D21H 17/37 (2006.01) D21H 23/28 (2006.01)

(71) Anmelder: **BASF SE** [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38,
67056 Ludwigshafen am Rhein (DE).

(72) Erfinder: **HAMERS, Christoph**; Carl-Bosch-Strasse 38,
67056 Ludwigshafen (DE). **ESSER, Anton**; Carl-Bosch-
Strasse 38, 67056 Ludwigshafen (DE). **DE BRUYN,**
Frans; Wormser str 40, 67098 Bad Duerkheim (DE).
GRAY, Christopher Alan; Carl-Bosch-Strasse 38, 67056
Ludwigshafen (DE). **ISERMANN, Ralph**; Carl-Bosch-
Strasse 38, 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/077622

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Oktober 2018 (10.10.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

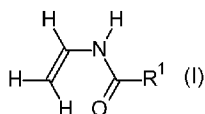
(30) Angaben zur Priorität:
17197012.2 18. Oktober 2017 (18.10.2017) EP

(74) Anwalt: **BASF IP ASSOCIATION**; BASF SE, G-FLP -
C006, 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MULTI-LAYER PAPER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MEHRLAGIGEM PAPIER



(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing dried multi-layer paper, comprising the following steps: (A) dewatering a first aqueous fibrous material suspension, whereby a first fibrous material web is produced having a dry content of between 14 wt.-% and 25 wt.-%; (B) dewatering a second aqueous fibrous material suspension, whereby a second fibrous material web is produced having a dry content between 14 wt.-% and 25 wt.-%; (C) spraying at least one flat side of the first fibrous material web, the second fibrous material web or the first fibrous material web and the second fibrous material web with a spraying solution or spraying suspension, whereby at least one sprayed fibrous material web having a sprayed flat side is produced; (D) joining the first fibrous material web to the second fibrous material web, at least one of the above two being a sprayed fibrous material web, such that a layer composite is produced; (E) dewatering the layer composite by pressing, such that a partially dewatered layer composite is produced; (F) dewatering the partially dewatered layer composite with the application of heat, such that the dried multi-layer paper is produced; wherein the spraying solution or spraying suspension contains (c-a) water and (c-b) at least one water-soluble polymer P, which can be obtained by the polymerisation of (i) 40 to 85 mol.% of a monomer of formula I, in which R1 = H or C1-C6-alkyl, (ii) 15 to 60 mol.% of one or more ethylenically unsaturated monomers that are different from a monomer of formula I, wherein the total quantity of all monomers (i) and (ii) is 100 mol.%, and optionally by a subsequent partial or complete hydrolysis of the units of the monomers of formula (I) polymerised into the polymer P with the formation of primary amino groups or amidine groups, the proportion of water being at least 75 wt.% relative to the spraying solution or the spraying suspension.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von getrocknetem mehrlagigem Papier enthaltend die Schritte (A) Entwässern einer ersten wässrigen Faserstoffsuspension, wodurch eine erste Faserstoffbahn, die einen Trockengehalt zwischen 14 Gew.-% und 25 Gew.-% aufweist, entsteht, (B) Entwässern einer zweiten wässrigen Faserstoffsuspension, wodurch eine zweite Faserstoffbahn, die einen Trockengehalt zwischen 14 Gew.-% und 25 Gew.-% aufweist, entsteht, (C) Besprühen der ersten Faserstoffbahn, der zweiten Faserstoffbahn oder der ersten Faserstoffbahn und der zweiten Faserstoffbahn auf mindestens einer Flächenseite mit einer Sprühlösung oder Sprühsuspension, wodurch mindestens eine besprühte Faserstoffbahn, die eine besprühte Flächenseite hat, entsteht, (D) Zusammenfügen der ersten Faserstoffbahn mit der zweiten Faserstoffbahn, von denen mindestens eine der beiden eine besprühte Faserstoffbahn



WO 2019/076702 A1

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)*
- *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)*

Veröffentlicht:

- *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

ist, wodurch ein Lagenverbund entsteht, (E) Entwässern des Lagenverbunds durch Pressen, wodurch ein teilentwässertes Lagenverbund entsteht, (F) Entwässern des teilentwässerten Lagenverbunds durch Wärmezufuhr, wodurch das getrocknete mehrlagige Papier entsteht, wobei die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält (c-a) Wasser (c-b) mindestens ein wasserlösliches Polymer P, das erhältlich ist durch Polymerisieren von (i) 40 bis 85 mol% eines Monomers der Formel I in der R1 = H oder Ci-C6-Alkyl bedeutet, (ii) 15 bis 60 mol% eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomere, die von einem Monomer der Formel I verschieden sind, wobei die Gesamtmenge aller Monomere (i) und (ii) 100 mol% beträgt, und optional durch ein sich anschliessendes teilweises oder vollständiges Hydrolysierens der in das Polymer P einpolymerisierten Einheiten der Monomere der Formel (I) unter Bildung von primären Aminogruppen oder Amidgruppen, wobei der Anteil von Wasser mindestens 75 Gew.-% bezogen auf die Sprühlösung oder die Sprühsuspension beträgt.

Verfahren zur Herstellung von mehrlagigem Papier

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mehrlagigem Papier umfassend das Entwässern zweier wässriger Faserstoffsuspensionen zum Erhalt von zwei Faserstoffbahnen, das Besprühen zumindest einer Faserstoffbahn mit einer wässrigen Sprühlösung oder Sprühsuspension, das Zusammenfügen der beiden Faserstoffbahnen zu einem Lagenverbund, das Entwässern des Lagenverbunds unter Pressen zu einem teilentwässerten Lagenverbund und das Entwässern des teilentwässerten Lagenverbunds unter Einsatz von Wärme zu einem mehrlagigen Papier, wobei die wässrige Sprühlösung oder Sprühsuspension ein wasserlösliches Polymer P enthält. Weitere Gegenstände sind ein durch das Verfahren erhältliches mehrlagiges Papier und eine für das Verfahren geeignete Papiermaschine, die eine Sprühvorrichtung enthaltend die wässrige Sprühlösung oder Sprühsuspension mit Polymer P enthält.

Mehrlagige Papiere werden aus Papierstoffmischungen bzw. Faserstoffmischungen mit gleicher oder unterschiedlicher Stoffzusammensetzung durch Zusammenpressen von einzelnen, noch nassen Papierbahnen bzw. Papierlagen erhalten. Ein wichtiges Qualitätsmerkmal von mehrlagigen Verpackungspapieren oder Kartons ist deren Festigkeit. Diese wird wesentlich durch den inneren Zusammenhalt der eingesetzten Materialien bestimmt. Dabei kann die Lagenhaftung im Sinne des Zusammenhaltes im Grenzbereich zwischen den einzelnen Papierlagen eine Schwachstelle darstellen. Der Trend zum Einsatz von erhöhten Mengen an recyceltem Ausgangsmaterial führt zu immer kürzeren Papierfaserlängen und dadurch bedingt grundsätzlich schlechteren Papierfestigkeiten. Weiterhin besteht bei Faltschachtelkartonage der Trend, zur Steigerung der Biegesteifigkeit immer voluminösere Faserstoffmischungen zu verwenden. Beide Trends erhöhen den Bedarf, die Lagenhaftung zu steigern.

Zur Steigerung der Lagenhaftung werden oft klebefähige Stärke oder Stärkederivate verwandt. So wird zum Beispiel eine native oder modifizierte Stärke auf Basis von Weizen, Mais, Kartoffel, Tapioca in Form einer wässrigen Suspension auf eine Papierbahn gesprüht. In der Trockenpartie einer Papiermaschine kommt es dann zu einer Verkleisterung und auf diese Weise wird eine Verfestigung bewirkt. Die Verwendung nativer Stärke hat oft den Nachteil, dass durch deren hohe Viskosität in wässriger Lösung nur ein geringer Feststoffgehalt eingesetzt werden kann. Bei nachfolgender Wärmeeinwirkung kann der Stärkeverbund zudem teilweise oder ganz irreversibel verspröden.

EP 0953679 A offenbart zur Verbesserung der Festigkeit von ein- und mehrlagigen Papieren Polymere, die durch Polymerisation von mindestens 5 Gew.-% (Meth)Acrylsäure erhältlich sind und unter anderem über Sprühen auf eine Papierlage aufgetragen werden. In einem Teil der Beispiele wird dabei das Besprühen einer ersten Faserstoffbahn, die aus einer Faserstoffaufschlämmung aus alter Wellpappe hergestellt ist und einen Feuchtegehalt von 86% aufweist, mit verschiedenen Terpolymeren erhalten durch Polymerisation von Acrylsäure, Acrylamid und Ac-

rylnitril beschrieben. Dann wird eine zweite Faserstoffbahn, die ebenso auf einer Faserstoffaufschlammung aus alter Wellpappe hergestellt ist und einen Feuchtegehalt von 96% aufweist, mit der besprühten ersten Faserstoffbahn durch Pressen verbunden. Danach wird getrocknet und die Papierfestigkeit der erhaltenen zweilagigen Papiere nach J-TAPPI No. 19-77 bestimmt. Entscheidend nach EP 0953679 A ist dabei das Versprühen seiner Polymere in dispergierter Form. In den genannten Beispielen wird gezeigt, dass bei einem Sprühen derselben Polymere in Lösungsform, die durch Erhöhen der pH-Werte von 2,7 auf 7,0 erreicht wird, lediglich rund ein Drittel des vormaligen Festigkeitswerts erhalten wird.

Nach JP 2007-063682 A werden zur Verbesserung der Lagenhaftung von mehrlagigen Papieren unter anderem Polymere, die durch Polymerisation von N-Vinylformamid und anschliessender, zumindest teilweiser Hydrolyse der Formamidgruppen erhalten werden, in Kombination mit Stärke eingesetzt. In den Beispielen wird das Besprühen einer ersten Faserstoffbahn, die aus einer Faserstoffaufschlammung aus alter Wellpappe hergestellt ist und einen Feuchtegehalt von 82% aufweist, mit verschiedenen Suspensionen oder Lösungen, die eine Stärke und / oder eine Polymerlösung enthalten, offenbart. Dann wird eine zweite Faserstoffbahn, die ebenso aus einer Faserstoffaufschlammung aus alter Wellpappe hergestellt ist und einen Feuchtegehalt von 92% aufweist, mit der besprühten ersten Faserstoffbahn durch Pressen verbunden. Danach wird bei 105°C getrocknet und die Papierfestigkeit der erhaltenen zweilagigen Papiere nach J-TAPPI No. 19-77 bestimmt. Als Polymere in den Beispielen werden auch ein Polyallylamin und Polymere, die durch Polymerisation von N-Vinylformamid und anschliessender, zumindest teilweiser Hydrolyse der Formamidgruppen erhalten werden, genannt.

Die bekannten Verfahren zur Herstellung von mehrlagigem Papier oder Karton erfüllen die Anforderungen noch nicht im vollen Umfang.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von mehrlagigem Papier oder Karton bereitzustellen, mit dem mehrlagiges Papier oder Karton mit verbesserter Festigkeit erhalten wird. Dieses Verfahren soll weiterhin auch einfach in der Durchführung sein. Weiterhin soll die Festigkeit beim Einwirken von grösseren Scherkräften vorhanden sein. Auch ein Aufspalten, besonders entlang der ursprünglichen Faserstoffbahnen, soll erschwert sein. Weitergehende erstrebenswerte Eigenschaften sind ein Beibehalten der Festigkeit unter Einwirkung von Wärme oder von erhöhter Feuchtigkeit bei Lagerung des hergestellten mehrlagigen Papiers oder Kartons oder bei dessen Weiterverarbeitung.

Es wurde gefunden ein Verfahren zur Herstellung von getrocknetem mehrlagigem Papier enthaltend die Schritte

(A) Entwässern einer ersten wässrigen Faserstoffsuspension, die einen Trockengehalt zwischen 0,1 Gew.-% und 6 Gew.-% aufweist, auf einem ersten Sieb, wodurch eine erste Faserstoffbahn, die einen Trockengehalt zwischen 14 Gew.-% und 25 Gew.-% aufweist, entsteht,

(B) Entwässern einer zweiten wässrigen Faserstoffsuspension, die einen Trockengehalt zwischen 0,1 Gew.-% und 6 Gew.-% aufweist, auf einem zweiten Sieb, wodurch eine zweite Faserstoffbahn, die einen Trockengehalt zwischen 14 Gew.-% und 25 Gew.-% aufweist, entsteht,

5 (C) Besprühen der ersten Faserstoffbahn, der zweiten Faserstoffbahn oder der ersten Faserstoffbahn und der zweiten Faserstoffbahn auf mindestens einer Flächenseite mit einer Sprühlösung oder Sprühsuspension aus einer Sprühvorrichtung, wodurch mindestens eine besprühte Faserstoffbahn, die eine besprühte Flächenseite hat, entsteht,

10 (D) Zusammenfügen der ersten Faserstoffbahn mit der zweiten Faserstoffbahn, von denen mindestens eine der beiden eine besprühte Faserstoffbahn ist, derart, dass mindestens eine besprühte Flächenseite der beiden Faserstoffbahnen die Kontaktflächenseite zur anderen Faserstoffbahn bildet und die Faserstoffbahnen in ihrer gesamten Breite übereinander liegen, wodurch ein Lagenverbund entsteht,

15 (E) Entwässern des Lagenverbunds durch Pressen, wodurch ein teilentwässerter Lagenverbund entsteht,

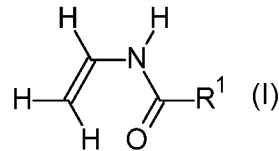
(F) Entwässern des teilentwässerten Lagenverbunds durch Wärmezufuhr, wodurch das getrocknete mehrlagige Papier entsteht,

wobei die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält

(c-a) Wasser

20 (c-b) mindestens ein wasserlösliches Polymer P, das erhältlich ist durch Polymerisieren von

(i) 40 bis 85 mol% eines Monomers der Formel I



in der $\text{R}^1 = \text{H}$ oder $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ bedeutet,

25 (ii) 15 bis 60 mol% eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomere, die von einem Monomer der Formel I verschieden sind,

wobei die Gesamtmenge aller Monomere (i) und (ii) 100 mol% beträgt,

und optional durch ein sich anschliessendes teilweises oder vollständiges Hydrolysierens der in das Polymer P einpolymerisierten Einheiten der Monomere der Formel (I) unter Bildung von primären Aminogruppen oder Amidogruppen,

30 wobei der Anteil von Wasser mindestens 75 Gew.-% bezogen auf die Sprühlösung oder die Sprühsuspension beträgt.

35 Unter Trockengehalt wird hierin das Verhältnis der Masse einer Probe nach Trocknung zu der Masse der Probe vor Trocknung ausgedrückt in Gewichtsprozentwerten (Gew.-%) verstanden. Bevorzugt wird der Trockengehalt bestimmt durch Trocknung bei 105°C bis zur Massenkonzanz. Dabei erfolgt die Trocknung bei 105°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) in einem Trockenschrank, bis Massenkonzanz erreicht ist. Massenkonzanz ist hierin erreicht, wenn sich bei Trockengehalten von 1 bis

100 Gew.-% die gerundete erste Kommastelle des Prozentwertes nicht mehr ändert und bei Trockengehalten von 0 bis unter 1 Gew.-% die gerundete zweite Kommastelle des Prozentwertes sich nicht mehr ändert. Die Trocknung erfolgt bei Umgebungsdruck, gegebenenfalls 101,32 KPa, ohne dass eine Korrektur für eine Abweichung, die sich durch Wetter und Meereshöhe ergibt, vorgenommen wird. Im Beispielsteil finden sich unter Trockengehaltsbestimmung noch Hinweise zur praktischen Durchführung.

Im Schritt (A) wird unter erster wässriger Faserstoffsuspension eine Zusammensetzung enthaltend (a-a) Wasser und (a-b) erster Faserstoff, der Cellulosefasern enthält, verstanden. Eine alternative Bezeichnung für Faserstoffsuspension ist Papierbrei.

Zum Erhalt der wässrigen Faserstoffsuspension können mechanische und/oder chemische Verfahren angewandt werden. Beispielsweise ist das Mahlen einer wässrigen Faserstoffsuspension ein mechanisches Verfahren zum Kürzen von Fasern und im Falle von Cellulosefasern auch zum Defibrillieren der Fasern. Die Entwässerungsfähigkeit der wässrigen Faserstoffsuspension wird durch den erzielten Mahlgrad mitbestimmt. Eine Methode zur Messung des Mahlgrads einer Faserstoffsuspension ist die Bestimmung der Entwässerungskinetik nach Schopper Riegler in Einheiten Grad Schopper Riegler (°SR).

Als Faserstoff können native und/oder zurückgewonnene Fasern eingesetzt werden. Verwendung finden können alle in der Papierindustrie üblicherweise eingesetzten Fasern aus Holz oder aus Einjahrespflanzen. Geeignete Einjahrespflanzen zur Herstellung von Faserstoffen sind beispielsweise Reis, Weizen, Zuckerrohr und Kenaf. Zu Holzstoff, z. B. aus Nadel- oder Laubhölzern, gehören beispielsweise Holzschliff, thermomechanischer Stoff (TMP), chemo-thermomechanischer Stoff (CTMP), Druckschliff, Halbzellstoff, Hochausbeute-Zellstoff und Refiner Mechanical Pulp (RMP). Grobschliff-Holzstoff hat typischerweise einen Mahlgrad von 40-60 °SR gegenüber Normalschliff-Holzstoff mit 60-75 °SR und Feinschliff-Holzstoff mit 70-80 °SR. Zu Zellstoffen, z. B. aus Nadel- oder Laubhölzern, gehören die chemisch aufgeschlossenen Sulfat-, Sulfit- oder Natronzellstoffe. Zellstoff kann weiterhin gebleicht oder ungebleicht sein. Bevorzugt wird ungebleichter Zellstoff, der auch als ungebleichter Kraftzellstoff bezeichnet wird. Ungemahlener Zellstoff hat typischerweise 13-17 °SR gegenüber niedrig oder mittel gemahlenen Zellstoff mit 20-40 °SR und hoch gemahlenem Zellstoff mit 50-60 °SR. Zurückgewonnene Fasern können beispielsweise aus Altpapier stammen. Das Altpapier kann dabei optional zuvor noch einem Deinking-Prozess unterworfen sein. Gemischtes Altpapier kann typischerweise ungefähr 40 °SR aufweisen gegenüber Altpapier aus einem Deinking-Prozess mit rund 60 °SR. Zurückgewonnene Fasern aus Altpapier können alleine oder in Mischung mit anderen, insbesondere nativen Fasern eingesetzt werden.

Eine wässrige Faserstoffsuspension kann beispielsweise durch das Recycling von bestehendem Papier oder Karton erhalten werden, indem beispielsweise Altpapier in einem Pulper zu-

sammen mit Wasser solange mechanisch behandelt wird, bis die wässrige Faserstoffsuspension die gewünschte Konsistenz hat. Ein anderes Beispiel für die Kombination zweier Faserquellen ist das Mischen einer primären Faserstoffsuspension mit zurückgeführtem Ausschuss eines gestrichenen Papiers, das unter Einsatz der primären Faserstoffsuspension hergestellt wird.

Die wässrige Faserstoffsuspension kann neben Wasser weitere Bestandteile enthalten, die ihr gegebenenfalls bewusst zugegeben werden oder gegebenenfalls durch Einsatz von Altpapier oder bestehendem Papier vorhanden sind.

Bei einem Trockengehalt von 2 Gew.-% bis 4 Gew.-% bezogen auf die wässrige Faserstoffsuspension (entspricht in etwa einer Faserstoffkonzentration von 20 bis 40 g/L sofern fast ausschließlich Faserstoff zugegeben ist) wird in der Papierherstellung üblicherweise von Dickstoff gesprochen. Davon unterschieden wird üblicherweise als Dünnstoff ein Trockengehalt von 0,1 Gew.-% bis unter 2 Gew.-% bezogen auf die wässrige Faserstoffsuspension (entspricht in etwa einer Faserstoffkonzentration von 1 bis unter 20 g/L sofern fast ausschließlich Faserstoff zugegeben ist), insbesondere 0,5 Gew.-% bis 1,5 Gew.-% (5 bis 15 g/L). Der Trockengehalt bzw. das Trockengewicht einer wässrigen Faserstoffsuspension umfasst alle Bestandteile, die nicht flüchtig sind bzw. bevorzugt bei einer Trockengehaltsbestimmung durch Trocknung bei 105°C bis zur Massenkonstanz nicht flüchtig sind.

Ein möglicher weiterer Bestandteil der ersten wässrigen Faserstoffsuspension ist (a-c) ein organisches Polymer, das von einem Faserstoff verschieden ist. Das organische Polymer (a-c) kann neutral, kationisch oder anionisch sein.

Ein neutrales organisches Polymer (a-c) kann ungeladen-neutral sein, weil es keine Polymereinheiten mit einer funktionalen Gruppe, die zumindest bei einem pH-Wert von 7 eine Ladung trägt, enthält. Unter einer funktionalen Gruppe, die zumindest bei einem pH-Wert von 7 eine Ladung trägt, wird hierin ein Atom oder eine verbundene Gruppe von Atomen verstanden, die kovalent an den Rest der Polymereinheit gebunden ist. Die funktionale Gruppe trägt permanent eine Ladung oder wirkt für sich alleine genommen, d.h. unabhängig von anderen Bestandteilen der Polymereinheit oder anderen Polymereinheiten, in ihrer ungeladenen Form in reinem Wasser als Säure oder als Base. Die Säurewirkung führt zum Entstehen einer negativen Ladung an der entsprechenden funktionalen Gruppe der Polymereinheit, wenn mit einer Base deprotoniert wird. Dies kann beispielsweise mit NaOH, KOH oder NH₃ geschehen, die typischerweise in wässriger Lösung eingesetzt werden, und zu den entsprechenden Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalzen führen. Die Basenwirkung führt zum Entstehen einer positiven Ladung an der entsprechenden funktionalen Gruppe der Polymereinheit, wenn mit einer Säure protoniert wird. Dies kann beispielweise mit HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HCOOH oder H₃CCOOH geschehen, die typischerweise in wässriger Lösung eingesetzt werden, und zu den entsprechenden Chlorid-, Hydrogensulfat/Sulfat-, Dihydrogenphosphat / Hydrogenphosphat / Phosphat-,

Formiat oder Acetat-Salzen führen. Ein Beispiel für eine funktionale Gruppe mit permanenter positiver Ladung ist $(-\text{CH}_2)_4\text{N}^+$ (ein tetraalkylierter Stickstoff) wie beispielsweise jener in Diallyldimethylammonium oder in 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylacrylat. Beispiele für eine funktionale Gruppe, die zum Entstehen von negativen Ladungen in der Polymereinheit führt, sind $-\text{COOH}$ (eine Carbonsäure), $-\text{SO}_2\text{OH}$ (eine Sulfonsäure), $-\text{PO}(\text{OH})_2$ (eine Phosphonsäure), $-\text{O}-\text{SO}_2\text{OH}$ (eine monoveresterte Schwefelsäure) oder $-\text{O}-\text{PO}(\text{OH})_2$ (eine monoveresterte Phosphorsäure). Beispiele für eine funktionale Gruppe, die zum Entstehen von positiven Ladungen in der Polymereinheit führen, sind $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-$ oder $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ (eine primäre und basische Aminogruppe), $(-\text{CH}_2)_2\text{NH}$ (eine sekundäre und basische Aminogruppe), $(-\text{CH}_2)_3\text{N}$ (eine tertiäre und basische Aminogruppe) oder $(-)_2\text{CH}-\text{N}=\text{CH}-\text{NH}-\text{CH}(-)_2$ (eine basische Amidogruppe, insbesondere auch in Form eines zyklischen Amidins).

Beispiele für ein neutrales organisches Polymer (a-c), das keine Polymereinheiten mit einer funktionalen Gruppe, die zumindest bei einem pH-Wert von 7 eine Ladung trägt, enthält, sind Polyacrylamid, Poly(acrylamid-co-acrylnitril), Poly(vinylalkohol) oder Poly(vinylalkohol-co-vinylacetat).

Ein neutrales organisches Polymer (a-c) kann auch amphoter-neutral sein, weil es Polymereinheiten mit einer funktionalen Gruppe, die zumindest bei einem pH-Wert von 7 eine negative Ladung trägt, enthält, sowie Polymereinheiten mit einer funktionalen Gruppe, die zumindest bei einem pH-Wert von 7 eine positive Ladung trägt, enthält, und weiterhin sich die Anzahl aller negativen Ladungen und die Anzahl aller positiven Ladungen der funktionalen Gruppen ausgleichen. Als amphoter-neutral wird hierin auch ein organisches Polymer angesehen, bei dem sich die Anzahl der positiven Ladungen von jener Anzahl der negativen Ladungen um weniger als 7 mol%-Einheiten unterscheiden, wobei 100 mol%-Einheiten die Anzahl aller polymerisierten Monomere zur Herstellung des organischen Polymers sind. Beispielsweise wird ein organisches Polymer, das durch Polymerisation von 30 mol% Acrylsäure und 70 mol% N-Vinylformamid entstanden ist und bei dem weiterhin die Hälfte der einpolymerisierten N-Vinylformamideinheiten hydrolysiert sind, mit 5 mol%-Einheiten Unterschied zwischen den funktionalen Gruppen $-\text{COOH}$ und $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-$ als amphoter-neutral angesehen. Im Falle von der Polymerisation von 10 mol% Itaconsäure ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{=CH}_2)-\text{COOH}$), 10 mol% Acrylsäure und 80 mol% N-Vinylformamid zu einem organischen Polymer, bei dem dann 44% der einpolymerisierten N-Vinylformamid-Einheiten hydrolysiert sind, wird das Polymer bei 5 mol%-Einheiten Unterschied zwischen den funktionalen Gruppen $-\text{COOH}$ und $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-$ als amphoter-neutral angesehen.

Ein kationisches organisches Polymer (a-c) kann rein-kationisch sein, d.h. es enthält Polymereinheiten mit einer funktionalen Gruppe, die zumindest bei einem pH-Wert von 7 eine positive Ladung trägt, aber es enthält keine Polymereinheiten mit einer funktionalen Gruppe, die zumindest bei einem pH-Wert von 7 eine negative Ladung trägt. Beispiele für ein rein-kationisches

organisches Polymer (a-c) sind Poly(allylamin), Poly(diallylamin), Poly(diallyldimethylammoniumchlorid), Poly(acrylamid-co-diallyldimethylammoniumchlorid) oder Poly(acrylamid-co-2-(N,N,N-trimethylammonium)ethylacrylatchlorid).

5 Ein kationisches organisches Polymer (a-c) kann auch amphoter-kationisch sein, d.h. es enthält Polymereinheiten mit einer funktionalen Gruppe, die zumindest bei einem pH-Wert von 7 eine positive Ladung trägt, sowie Polymereinheiten mit einer funktionalen Gruppe, die zumindest bei einem pH-Wert von 7 eine negative Ladung trägt, und die Anzahl aller positiven Ladungen ist höher als die Anzahl aller negativen Ladungen der funktionalen Gruppen. Als amphoter-katio-
10 nisch wird hierin ein organisches Polymer angesehen, bei dem sich die Anzahl der positiven Ladungen von jener Anzahl der negativen Ladungen um gleich oder mehr als 7 mol%-Einheiten unterscheiden, wobei 100 mol%-Einheiten die Anzahl aller polymerisierten Monomere zur Herstellung des organischen Polymers sind. Beispielsweise wird ein organisches Polymer, das durch Polymerisation von 30 mol% Acrylsäure und 70 mol% N-Vinylformamid entstanden ist
15 und bei dem weiterhin 57% der einpolymerisierten N-Vinylforamideinheiten hydrolysiert sind, mit 10 mol%-Einheiten Unterschied zwischen den funktionalen Gruppen -COOH und -CH₂-CH(NH₂)- als amphoter-kationisch angesehen.

Ein anionisches organisches Polymer (a-c) kann rein-anionisch sein, d.h. es enthält Polymerein-
20 heiten mit einer funktionalen Gruppe, die zumindest bei einem pH-Wert von 7 eine negative Ladung trägt, aber es enthält keine Polymereinheiten mit einer funktionalen Gruppe, die zumindest bei einem pH-Wert von 7 eine positive Ladung trägt. Beispiele für ein rein-anionisches organisches Polymer (a-c) sind Poly(acrylsäure), Poly(styrol-co-n-butylacrylat-co-acrylsäure) oder Poly(acrylamid-co-acrylnitril-co-acrylsäure).

25 Ein anionisches organisches Polymer (a-c) kann auch amphoter-anionisch sein, d.h. es enthält Polymereinheiten mit einer funktionalen Gruppe, die zumindest bei einem pH-Wert von 7 eine negative Ladung trägt, sowie Polymereinheiten mit einer funktionalen Gruppe, die zumindest bei einem pH-Wert von 7 eine positive Ladung trägt, und die Anzahl aller negativen Ladungen
30 ist höher als die Anzahl aller positiven Ladungen der funktionalen Gruppen. Als amphoter-anionisch wird hierin ein organisches Polymer angesehen, bei dem sich die Anzahl der negativen Ladungen von jener Anzahl der positiven Ladungen um gleich oder mehr als 7 mol%-Einheiten unterscheiden, wobei 100 mol%-Einheiten die Anzahl aller polymerisierten Monomere zur Herstellung des organischen Polymers sind. Beispielsweise wird ein organisches Polymer, das
35 durch Polymerisation von 30 mol% Acrylsäure und 70 mol% N-Vinylformamid entstanden ist und bei dem weiterhin 29% der einpolymerisierten N-Vinylforamideinheiten hydrolysiert sind, mit 10 mol%-Einheiten Unterschied zwischen den funktionalen Gruppen -COOH und -CH₂-CH(NH₂)- als amphoter-anionisch angesehen.

Das organische Polymer (a-c) kann zudem auch nach linear, verzweigt oder vernetzt (crosslinked) unterschieden werden. Eine Vernetzung kann beispielsweise durch Zugabe eines Vernetzers bereits während der Polymerisation der Ausgangsmonomere erfolgen oder durch Zugabe eines Vernetzers nach der erfolgten Polymerisation, insbesondere auch erst kurz vor der Zugabe des organischen Polymers (a-c) zur wässrigen Faserstoffsuspension. Zum Beispiel kann Polyacrylamid durch Zugabe des Vernetzers Methylenbisacrylamid zu Acrylamid bereits während der Polymerisation vernetzt werden oder erst nach der Polymerisation mit einem Vernetzer wie Glyoxal versetzt werden. Gegebenenfalls sind auch beide Vernetzungsarten kombinierbar. Besonders zu erwähnen ist hierbei ein vernetztes organisches Polymer, das durch einen hohen Vernetzungsgrad, typischerweise bereits während der Monomerpolymerisation, aufweist. Dieses liegt in der ersten wässrigen Faserstoffsuspension als Partikel, insbesondere als sogenannter organischer Mikropartikel, vor.

Das organische Polymer (a-c) kann zudem auch nach natürlich, modifiziert-natürlich oder synthetisch unterschieden werden. Ein natürliches organisches Polymer ist üblicherweise aus der Natur gewonnen, wobei gegebenenfalls entsprechende Isolierungsschritte angewandt werden aber keine gezielte chemisch-synthetische Modifizierung. Ein Beispiel für ein natürliches organisches Polymer (a-c) ist unmodifizierte Stärke. Kein Beispiel für ein natürliches organisches Polymer (a-c) ist Cellulose – diese ist hierin ein Faserstoff (a-b). Ein modifiziert-natürliches organisches Polymer ist durch einen chemisch-synthetischen Verfahrensschritt modifiziert. Ein Beispiel für ein modifiziert-natürliches organisches Polymer (a-c) ist kationische Stärke. Ein synthetisches organisches Polymer (a-c) wird chemisch-synthetisch aus einzelnen Monomeren erhalten. Ein Beispiel für ein synthetisches organisches Polymer (a-c) ist Polyacrylamid.

Ein organisches Polymer (a-c) umfasst hierin auch zwei oder mehr unterschiedliche organische Polymere. Entsprechend teilt sich dann ein organisches Polymer (a-c) als möglicher weiterer Bestandteil einer ersten wässrigen Faserstoffsuspension in ein erstes organisches Polymer (a-c-1), ein zweites organisches Polymer (a-c-2), ... etc. auf.

Ein möglicher weiterer Bestandteil der ersten wässrigen Faserstoffsuspension ist (a-d) ein Füllstoff. Ein Füllstoff (a-d) ist ein anorganisches Partikel, insbesondere ein anorganisches Pigment. Als anorganische Pigmente kommen alle üblicherweise in der Papierindustrie einsetzbaren Pigmente auf Basis von Metalloxiden, Silikaten und/oder Carbonaten in Frage, insbesondere von Pigmenten aus der Gruppe bestehend aus Calciumcarbonat, das in Form von gemahltem Kalk, Kreide, Marmor (GCC) oder präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC) eingesetzt werden kann, Talkum, Kaolin, Bentonit, Satinweiß, Calciumsulfat, Bariumsulfat und Titandioxid. Ein anorganisches Partikel ist auch eine kolloidale Lösung von Polykieselsäuren, in denen die Kieselsäurepartikel typischerweise einen Teilchengröße zwischen 5 und 150 nm besitzen.

Ein Füllstoff (a-d) umfasst hierin auch zwei oder mehr unterschiedliche Füllstoffe. Entsprechend teilt sich dann ein Füllstoff (a-d) als möglicher weiterer Bestandteil der ersten wässrigen Faserstoffsuspension in einen ersten Füllstoff (a-d-1), einen zweiten Füllstoff (a-d-2), ... etc. auf.

- 5 Bevorzugt werden anorganische Pigmente mit einer mit einer mittleren Teilchengröße (Volumen-Mittel) $\leq 10 \mu\text{m}$, bevorzugt von $0,3$ bis $5 \mu\text{m}$, insbesondere von bis $0,5$ bis $2 \mu\text{m}$ eingesetzt. Die Bestimmung der mittleren Teilchengröße (Volumen-Mittel) der anorganischen Pigmente sowie der Teilchen der Pulverzusammensetzung erfolgt im Rahmen dieser Schrift generell nach der Methode der quasielastischen Lichtstreuung (DIN-ISO 13320-1) beispielsweise mit einem
10 Mastersizer 2000 der Fa. Malvern Instruments Ltd..

- Ein möglicher weiterer Bestandteil der ersten wässrigen Faserstoffsuspension ist (a-e) ein anderes Papierhilfsmittel. Ein anderes Papierhilfsmittel (a-e) ist verschieden von den vorgenannten Komponenten (a-b), (a-c) und (a-d). Ein anderes Papierhilfsmittel (a-e) ist beispielsweise ein
15 Masseleimungsmittel, ein wasserlösliches Salz eines trivalenten Metallkations, ein Entschäumer, ein nichtpolymere Nassfestmittel, ein Biozid, ein optischer Aufheller oder ein Papierfarbstoff. Beispiele für ein Masseleimungsmittel sind Alkylketendimere (AKD), Alkenylbernsteinsäureanhydride (ASA) und Harzleim. Beispiele für ein wasserlösliches Salz eines trivalenten Metallkations sind Aluminium(III)-Salze, insbesondere AlCl_3 wie z.B. $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ wie z.B.
20 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, oder $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

- Ein anderes Papierhilfsmittel (a-e) umfasst hierin auch zwei oder mehr unterschiedliche andere Papierhilfsmittel. Entsprechend teilt sich dann ein anderes Papierhilfsmittel (a-e) als möglicher weiterer Bestandteil der ersten wässrigen Faserstoffsuspension in ein erstes anderes Papierhilfsmittel (a-e-1), ein zweites anderes Papierhilfsmittel (a-e-2), ... etc. auf.
25

- Der ersten wässrigen Faserstoffsuspension werden bei der Papierherstellung oft mehr als ein organisches Polymer (a-c) und mehr als ein Füllstoff (a-d) zugegeben. Im Falle eines organischen Polymers (a-c) dient dies zum Beispiel dazu, technische Eigenschaften des Papierherstellungsverfahrens selbst oder technische Eigenschaften des hergestellten Papiers zu beeinflussen. So werden Retentionsmittel, Entwässerungsmittel, Nassfestmittel oder Trockenverfestiger eingesetzt.
30

- Beispiele für ein Retentionsmittel sind kationische, amphotere oder anionische organische Polymere (a-c). Beispiele sind ein anionisches Polyacrylamid, ein kationisches Polyacrylamid, eine kationische Stärke, ein kationisches Polyethylenimin oder ein kationisches Polyvinylamin. Ein Retentionsmittel ist beispielsweise ein Füllstoff (a-d), der ein anionisches Mikropartikel ist, insbesondere kolloidale Kieselsäure oder Bentonit. Auch Kombinationen der vorgenannten Beispiele sind möglich. Als eine Kombination ist insbesondere ein duales System zu nennen, das
40 aus einem kationischen Polymer mit einem anionischen Mikropartikel oder einem anionischen Polymer mit einem kationischen Mikropartikel besteht. Bevorzugt als Retentionsmittel ist ein

synthetisches organisches Polymer (a-c) oder ein duales System. Im Falle eines dualen Systems als Retentionsmittel liegt dann beispielsweise bereits ein kationisches erstes organisches Polymer (a-c-1) in Kombination mit einem ersten Füllstoff (a-d-1), zum Beispiel einem geeigneten Bentonit, vor und gegebenenfalls ist ein zweiter Füllstoff (a-d-2) dann Calciumcarbonat.

5

Bevorzugt enthält die erste Faserstoffsuspension ein organisches Polymer (a-c), das ein synthetisches organisches Polymer ist. Sehr bevorzugt ist ein organisches Polymer (a-c), das ein Polyacrylamid ist. Besonders bevorzugt ist ein organisches Polymer (a-c), das ein kationisches Polyacrylamid ist. Ganz besonders bevorzugt ist ein organisches Polymer (a-c), das ein kationisches Polyacrylamid ist und als Retentionsmittel wirkt.

10

Bevorzugt beträgt die Gewichtsmenge an organischen Polymer (a-c) 0,001 Gew.-% bis 0,2 Gew.-% basierend auf der Gewichtsmenge an erstem Faserstoff (a-b) in der ersten Faserstoffsuspension. Die Gewichtsmenge an erstem Faserstoff (a-b) bezieht sich auf den Trockengehalt an erstem Faserstoff (a-b) und die Gewichtsmenge an organischen Polymer (a-c) bezieht sich auf Festgehalt an organischem Polymer (a-c). Der Festgehalt des organischen Polymers (a-c) wird aus einer Materialprobe des organischen Polymers (a-c) bestimmt, indem diese Probe in einem Umlufttrockenschrank bei 140°C für 120 Minuten getrocknet wird. Beispielsweise wird im Falle einer wässrigen Polymerlösung, -suspension oder -emulsion die Probe in einen Blechdeckel für die Trocknung gegeben. Die Trocknung erfolgt bei Umgebungsdruck, gegebenenfalls 101,32 KPa, ohne dass eine Korrektur für eine Abweichung, die sich durch Wetter und Meereshöhe ergibt, vorgenommen wird. Sehr bevorzugt beträgt die Gewichtsmenge an organischen Polymer (a-c) 0,005 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% basierend auf der Gewichtsmenge an erstem Faserstoff (a-b) in der ersten Faserstoffsuspension, besonders bevorzugt 0,01 Gew.-% bis 0,08 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,02 Gew.-% bis 0,06 Gew.-% und speziell bevorzugt 0,3 Gew.-% bis 0,05 Gew.-%.

15

20

25

Bevorzugt beträgt die Gewichtsmenge an organischen Polymer (a-c), das ein kationisches Polyacrylamid ist, 0,001 Gew.-% bis 0,2 Gew.-% basierend auf der Gewichtsmenge an erstem Faserstoff (a-b) in der ersten Faserstoffsuspension.

30

Bevorzugt wird der ersten Faserstoffsuspension kein anionisches organisches Polymer zugegeben.

35

Beispiele für einen Trockenverfestiger sind ein synthetisches organisches Polymer (a-c) wie beispielsweise Polyvinylamin, Polyethylenimin, Polyacrylamid oder glyoxyliertes Polyacrylamid oder ein natürliches organisches Polymer (a-c) wie unmodifizierte Stärke.

40

Der Trockengehalt der ersten wässrigen Faserstoffsuspension liegt bevorzugt zwischen 0,11 Gew.-% und 5 Gew.-%, sehr bevorzugt zwischen 0,12 Gew.-% und 4 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,13 Gew.-% und 3 Gew.-%, 2 Gew.-%, 1 Gew.-%, 0,6 Gew.-% oder 0,35

Gew.-% als Obergrenze und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,14 Gew.-% und 0,30 Gew.-%.

Das erste Sieb, das eine erste Sieboberseite und eine erste Siebunterseite hat, besitzt Siebmaschen als Öffnungen. Die erste wässrige Faserstoffsuspension wird auf das Sieb aufgetragen über den Stoffauflauf. Der Stoffauflauf sorgt dafür, dass die Faserstoffsuspension gleichmässig und über die gesamte Breite des Siebes aufgebracht wird. Die Sieboberseite ist eine im Moment des Stoffauflaufs im wesentlichen ebene Fläche, d.h. abgesehen von den Siebmaschen oder sonstigen materialbedingten Unebenheiten sowie einer gewissen Radiusbiegung im Falle eines Ringsiebes. Dies erlaubt die Erzeugung einer gleichmässig dünnen, möglichst homogenen Faserstoffbahn. Nach Auftragen der ersten Faserstoffsuspension laufen Teile des Wassers (a-a) der ersten wässrigen Faserstoffsuspension durch die Siebmaschen ab, woraufhin es auf der ersten Sieboberseite zu einer Blattbildung kommt und so die erste Faserstoffbahn entsteht. Eine so hergestellte Faserstoffbahn ist flächig, d.h. sie besitzt eine im Verhältnis zur Länge und Breite sehr kleine Höhe. Der Faserstoff der Faserstoffsuspension sowie mögliche andere Komponenten, die im letztlich hergestellten Papier vorhanden sein sollen, zum Beispiel ein Füllstoff, werden hierbei idealerweise gänzlich oder zumindest im Wesentlichen in der sich bildenden Faserstoffbahn zurückgehalten. Mögliche weitere Komponenten der Faserstoffsuspension, die zur Unterstützung des Rückhaltens der anderen Komponenten, zur Unterstützung des Entwässerns der Faserstoffsuspension oder zur Unterstützung einer gleichmässigen Blattbildung zugesetzt sind, zum Beispiel ein organisches Polymer, entfalten bei diesem Vorgang ihre Wirkung. Meistens verbleiben auch diese möglichen weiteren Komponenten der Faserstoffsuspension gänzlich oder zumindest im Wesentlichen in der entstehenden Faserstoffbahn. Der Trockenanteil der Faserstoffbahn, der den Trockengehalt der Faserstoffbahn bestimmt, enthält die zurückgehaltenen Bestandteile Faserstoff, mögliche andere Komponenten, die im letztlich hergestellten Papier vorhanden sein sollen, und die möglichen weiteren Komponenten. Abhängig von ihrem Rückhalteverhalten sind diese Bestandteile beispielsweise der genannte Faserstoff, organische Polymere, Füllstoffe und andere Papierhilfsmittel. Die Faserstoffbahn ist am Ende des Schritts (A) fest genug, um sie vom Sieb abnehmen zu können.

Das Sieb enthält beispielsweise ein Metall- oder Kunststoffgewebe. Bevorzugt ist das Sieb ein endloses Sieb. Nachdem die entstandene Faserbahn von einem endlosen Sieb getrennt ist, läuft das endlose Sieb zurück zum Stoffauftrag, bei dem neue Faserstoffsuspension auf das laufende endlose Sieb aufgetragen wird. Sehr bevorzugt ist das Sieb ein endloses Sieb, das um mehrere Walzen läuft. Bekannte Siebtypen für endlose Siebe sind das Langsieb, der Doppelsiebformer mit einem endlosen Untersieb und einem seinem zusätzlichen endlosen Obersieb, das Rundsieb und der Rundsiebformer. Bevorzugt ist ein Langsieb.

Das Entwässern der Faserstoffsuspension auf der Oberseite des Siebs kann durch Anlegen eines Unterdrucks auf der Siebunterseite unterstützt werden. Der Unterdruck versteht sich als ein

geringerer Druck als der Druck auf der Sieboberseite, der beispielsweise dem Umgebungsdruck entspricht.

Der Trockengehalt der ersten Faserstoffbahn beträgt bevorzugt 15 Gew.-% bis 24 Gew.-%, sehr bevorzugt 16 Gew.-% bis 23 Gew.-%, besonders bevorzugt 17 Gew.-% bis 22 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 17,5 Gew.-% bis 22 Gew.-% und speziell bevorzugt 18 Gew.-% bis 21 Gew.-%.

Das Quadratmetergewicht einer Faserstoffbahn wird hierin als Masse an Komponenten pro Quadratmeter Faserstoffbahn definiert, die bei Trocknung zurückbleiben, bevorzugt bei der vorgenannten Trockengehaltsbestimmung bei 105°C Trocknungstemperatur als konstante Masse zurückbleiben. Das Quadratmetergewicht einer Faserstoffbahn liegt bevorzugt bei 20 bis 120 g/m². Die Summe aller Quadratmetergewichte der Faserstoffbahnen ist nicht die Grammatur des letztlich daraus hergestellten getrockneten mehrlagigen Papiers, weil zumindest eine der Lagen als Faserstoffbahn noch besprüht wird unter kleiner Grammaturerhöhung, der Lagenverbund beim Entwässern durch Pressen und eher formal beim Entwässern über beheizte Zylinder etwas an vorgenannten Komponenten nach Trocknung wieder verlieren könnte unter kleiner Grammaturerniedrigung oder es bei besagtem Entwässern oder anderen Schritten noch zu einer Streckung oder Stauchung des getrockneten mehrlagigen Papiers oder seiner feuchteren Vorstufen kommen könnte. Bei Letztgenanntem entspräche ein Quadratmeter der Faserstoffbahn nicht mehr einem Quadratmeter des getrockneten mehrlagigen Papiers. Näherungsweise hingegen kann das Quadratmetergewicht der flächigen ersten Faserstoffbahn dem Anteil der Lage, die aus dieser Faserstoffbahn im weiteren Verfahren hervorgeht, an der gesamten Grammatur des getrockneten mehrlagigen Papiers entsprechen. Das Quadratmetergewicht der ersten Faserstoffbahn liegt beispielsweise bei 30 bis 100 g/m², 30 bis 60 g/m², 65 bis 105 g/m², 35 bis 50 g/m² oder 70 bis 90 g/m².

Im Schritt (B) wird unter zweiter wässriger Faserstoffsuspension eine Zusammensetzung enthaltend (b-a) Wasser und (b-b) zweiter Faserstoff, der Cellulosefasern enthält, verstanden. Die Ausführungen und Bevorzugungen zum Schritt (A) gelten sinngemäss auch für Schritt (B), wobei entsprechend ein organisches Polymer (b-c) bzw. ein erstes organisches Polymer (b-c-1) und ein zweites organisches Polymer (b-c-2) etc., ein Füllstoff (b-d) bzw. ein erster Füllstoff (b-d-1) und ein zweiter Füllstoff (b-d-2) etc., ein anderes Papierhilfsmittel (b-e) bzw. ein erstes anderes Papierhilfsmittel (b-e-1) und ein zweites anderes Papierhilfsmittel (b-e-2), ein zweites Sieb, das eine zweite Sieboberseite und eine zweite Siebunterseite hat, eine zweite Faserstoffbahn und ein Quadratmetergewicht der zweiten Faserstoffbahn gemeint sind.

Bevorzugt ist der zweite Faserstoff (b-b) gleich dem ersten Faserstoff (a-b). Bevorzugt ist das organische Polymer (b-c) gleich dem organischen Polymer (a-c) bzw. das erste organische Polymer (b-c-1) gleich dem ersten organischen Polymer (a-c-1), sehr bevorzugt ist das erste orga-

nische Polymer (b-c-1) gleich dem ersten organischen Polymer (a-c-1) und das zweite organische Polymer (b-c-2) gleich dem zweiten organischen Polymer (a-c-2). Bevorzugt ist das zweite organische Polymer (b-c) in der gleichen Gewichtsmenge pro zweitem Faserstoff (b-b) enthalten wie das erste organischen Polymer (a-c) pro erstem Faserstoff (a-b). Bevorzugt beträgt die

5 Gewichtsmenge an organischen Polymer (a-c), das ein kationisches Polyacrylamid ist, 0,001 Gew.-% bis 0,2 Gew.-% basierend auf der Gewichtsmenge an erstem Faserstoff (a-b) in der ersten Faserstoffsuspension und die Gewichtsmenge an organischem Polymer (b-c), das ein kationisches Polyacrylamid ist, 0,001 Gew.-% bis 0,2 Gew.-% basierend auf der Gewichtsmenge an zweitem Faserstoff (b-b) in der zweiten Faserstoffsuspension. Bevorzugt ist der Füll-

10 stoff (b-d) gleich dem Füllstoff (a-d) bzw. der erste Füllstoff (b-d-1) gleich dem ersten Füllstoff (a-d-1), sehr bevorzugt ist der erste Füllstoff (b-d-1) gleich dem ersten Füllstoff (a-d-1) und der zweite Füllstoff (b-d-2) gleich dem zweiten Füllstoff (a-d-2). Bevorzugt ist das andere Papierhilfsmittel (b-e) gleich dem anderen Papierhilfsmittel (a-e) bzw. das erste andere Papierhilfsmittel (b-e-1) gleich dem ersten anderen Papierhilfsmittel (a-e-1), sehr bevorzugt ist das erste andere Papierhilfsmittel (b-e-1) gleich dem ersten anderen Papierhilfsmittel (a-e-1) und das zweite

15 andere Papierhilfsmittel (b-e-2) gleich dem zweiten anderen Papierhilfsmittel (a-e-2). Bevorzugt ist die Zusammensetzung der zweiten Faserstoffsuspension gleich der Zusammensetzung der ersten Faserstoffsuspension. Bevorzugt ist das Quadratmetergewicht der ersten Faserstoffbahn höher als das Quadratmetergewicht der zweiten Faserstoffbahn, sehr bevorzugt beträgt das

20 Quadratmetergewicht der ersten Faserstoffbahn 65 bis 105 g/m² und das Quadratmetergewicht der zweiten Faserstoffbahn 30 bis 60 g/m².

Bevorzugt wird der ersten wässrigen Faserstoffsuspension, enthaltend (a-a) Wasser und (a-b) erster Faserstoff, vor dem Entwässern im Schritt (A) ein organisches Polymer (a-c) als Retentionsmittel zugesetzt und der zweiten wässrigen Faserstoffsuspension, enthaltend (b-a) Wasser

25 und (b-b) zweiten Faserstoff, vor dem Entwässern im Schritt (B) ein organisches Polymer (b-c) als Retentionsmittel zugesetzt. Sehr bevorzugt ist dabei die Menge an zugesetztem Polymer (a-c) bei 0,001 Gew.-% bis 0,2 Gew.-% bezogen auf den ersten Faserstoff (a-b) und die Menge an zugesetztem organischen Polymer (b-c) bei 0,001 Gew.-% bis 0,2 Gew.-% bezogen auf den

30 zweiten Faserstoff (b-b). Besonders bevorzugt ist die Menge an zugesetztem Polymer (a-c) 0,020 Gew.-% bis 0,15 Gew.-% und die Menge an zugesetztem Polymer (b-c) 0,0020 Gew.-% bis 0,15 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugt ist bei diesen Mengen das Polymer (a-c) und das Polymer (b-c) ein kationisches Polymer und speziell bevorzugt ein kationisches Polyacrylamid.

35 Bevorzugt wird im Schritt (A) die erste Faserstoffsuspension auf die Oberseite des ersten Siebs aufgetragen und das Entwässern durch Anlegen eines Unterdrucks an der ersten Siebunterseite unterstützt, im Schritt (B) die zweite Faserstoffsuspension auf die Oberseite des zweiten Siebs aufgetragen und das Entwässern durch Anlegen eines Unterdrucks an die zweite Siebunterseite unterstützt, oder im Schritt (A) die erste Faserstoffsuspension auf die Oberseite des

40 ersten Siebs aufgetragen und das Entwässern durch Anlegen eines Unterdrucks an der ersten Siebunterseite unterstützt, und im Schritt (B) die zweite Faserstoffsuspension auf die Oberseite

des zweiten Siebs aufgetragen und das Entwässern durch Anlegen eines Unterdrucks an die zweite Siebunterseite unterstützt. Sehr bevorzugt wird im Schritt (A) die erste Faserstoffsuspension auf die Oberseite des ersten Siebs aufgetragen und das Entwässern durch Anlegen eines Unterdrucks an der ersten Siebunterseite unterstützt, und im Schritt (B) die zweite Faserstoffsuspension auf die Oberseite des zweiten Siebs aufgetragen und das Entwässern durch Anlegen eines Unterdrucks an die zweite Siebunterseite unterstützt.

Im Schritt (C) wird zumindest eine Flächenseite der ersten Faserstoffbahn oder der zweiten Faserstoffbahn mit einer Sprühlösung oder Sprühsuspension besprüht. Dadurch entsteht zumindest eine besprühte Faserstoffbahn mit einer besprühten Flächenseite. Bevorzugt werden die erste Faserstoffbahn und die zweite Faserstoffbahn besprüht, sehr bevorzugt gleichzeitig besprüht und besonders bevorzugt durch Sprühen aus einer Sprühhvorrichtung auf beide Faserstoffbahnen gleichzeitig besprüht.

Das Besprühen im Schritt (C) mit der Sprühlösung oder Sprühsuspension erfolgt bevorzugt aus einer Sprühhvorrichtung. Die Sprühhvorrichtung enthält beispielsweise eine Düse oder mehrere Düsen. Aus der oder den Düsen wird die Sprühlösung oder die Sprühsuspension auf die Flächenseite der zu besprühenden Faserstoffbahn versprüht. Die Sprühlösung oder Sprühsuspension steht dabei bevorzugt unter einem Überdruck gegenüber dem Umgebungsdruck, beispielsweise 0,5 bis 15 bar, bevorzugt 0,5 bis 4,5 bar und sehr bevorzugt 0,8 bis 2,5 bar. Der Überdruck ist spätestens kurz vor Austritt aus der Düse aufgebaut. Ein Behälter zur Bevorratung der Sprühlösung oder Sprühsuspension kann Teil der Sprühhvorrichtung sein.

Im Schritt (D) sorgt das Zusammenfügen der ersten Faserstoffbahn mit der zweiten Faserstoffbahn für das Entstehen des Lagenverbunds. Eine Flächenseite der ersten Faserstoffbahn tritt dauerhaft flächig in Kontakt mit einer Flächenseite der zweiten Faserstoffbahn. Zumindest eine dieser beiden Flächenseiten ist dabei eine besprühte Flächenseite. Beim Zusammenfügen kommen die Flächenseiten zumindest soweit in Kontakt, dass die Faserstoffbahnen danach schwach aneinanderhaften. Die Faserstoffbahnen werden beim Zusammenfügen so angeordnet bzw. zusammengeführt, dass die Faserstoffbahnen in ihrer gesamten Breite übereinander liegen bzw. die Faserstoffbahnen sich gegenseitig vollflächig bedecken. Das Zusammenfügen entspricht einem vollständigen Aufeinanderlegen der ersten Faserstoffbahn und der zweiten Faserstoffbahn. Das Zusammenfügen erfolgt beispielsweise räumlich und zeitlich nahezu unmittelbar vor dem Pressen des Schritts (E). Bevorzugt werden im Schritt (C) die erste Faserstoffbahn und die zweite Faserstoffbahn besprüht, wodurch mindestens zwei besprühte Faserstoffbahnen entstehen, und im Schritt (D) das Zusammenfügen der ersten Faserstoffbahn mit der zweiten Faserstoffbahn derart erfolgt, dass die besprühte Flächenseite der ersten Faserstoffbahn die Kontaktflächenseite zur zweiten Faserstoffbahn bildet und die besprühte Flächenseite der zweiten Faserstoffbahn die Kontaktflächenseite zur ersten Faserstoffbahn bildet.

Im Schritt (E) erfolgt ein Pressen des Lagenverbunds, der zu einer weiteren Entwässerung und entsprechenden Erhöhung des Trockengehalts führt. Schritt (E) beginnt, wenn der Lagenverbund aus Schritt (C) die sogenannte Vergautschungslinie erreicht. Beim Vergautschen erfolgt ein Entwässern unter Ausübung von mechanischen Druck auf den Lagenverbund. Die Entfernung von Wasser durch mechanischen Druck ist energiesparender als eine Entfernung von Wasser durch Zuführen von Wärme bzw. durch Trocknen. Durch Auflegen des Lagenverbunds auf ein wasseraufnahmefähiges Band, z.B. ein filzartiges Gewebe, wird über die Aufnahme des abgepressten Wassers das Entwässern unterstützt. Eine Walze ist zur Druckausübung auf den Lagenverbund geeignet. Insbesondere das Hindurchführen des Lagenverbunds durch zwei Walzen, gegebenenfalls aufliegend auf dem wasseraufnahmefähigen Band, ist geeignet. Die Oberfläche der Walze besteht beispielsweise aus Stahl, Granit oder Hartgummi. Die Oberfläche einer Walze kann mit einem wasseraufnahmefähigen Material überzogen sein. Die wasseraufnahmefähigen Materialien weisen ein hohes Mass an Saugfähigkeit, Porosität, Festigkeit und Elastizität auf. Die wasseraufnahmefähigen Materialien werden nach Kontakt mit dem Lagenverbund idealerweise auf einer dem Lagenverbund abgewandten Seite ihrerseits wieder entwässert, z.B. durch ein Raket.

Am Ende des Schrittes (E) ist ein teilentwässertes Lagenverbund entstanden. Der teilentwässerte Lagenverbund ist am Ende des Schrittes (E) fest genug, um ohne eine mechanische Unterstützung dem nächsten Schritt zugeführt werden zu können. Der teilentwässerte Lagenverbund hat beispielsweise einen Trockengehalt zwischen 35 Gew.-% und 65 Gew.-%. Der teilentwässerte Lagenverbund hat bevorzugt einen Trockengehalt zwischen 37 Gew.-% und 60 Gew.-%, sehr bevorzugt zwischen 38 Gew.-% und 55 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 39 Gew.-% und 53 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 40 Gew.-% und 52 Gew.-%.

Im Schritt (F) erfolgt ein weiteres Entwässern des teilentwässerten Lagenverbunds aus Schritt (E) durch Wärmezufuhr, wodurch das getrocknete mehrlagige Papier am Ende des Schrittes (F) entsteht. Die Wärmezufuhr auf den teilentwässerten Lagenverbund erfolgt beispielsweise durch beheizte Zylinder, über die der teilentwässerte Lagenverbund geführt wird, durch IR-Strahler, durch warme Luft, die über den teilentwässerten Lagenverbund geführt wird, oder durch eine Kombination zweier oder aller drei Massnahmen. Bevorzugt erfolgt die Wärmezufuhr zumindest durch beheizte Zylinder. Die Zylinder können durch Strom oder insbesondere Dampf beheizt werden. Typische Temperaturen der Zylinder sind 120 bis 160°C. Ein Zylinder kann auf seiner Oberfläche einen Überzug aufweisen, der eine bessere Oberflächengüte des getrockneten mehrlagigen Papiers bewirkt. Das getrocknete mehrlagige Papier weist die höchste Festigkeit im Vergleich mit der ersten Faserstoffbahn oder den zusammengenommenen Festigkeiten aller Faserstoffbahnen, mit einem Lagenverbund oder mit einem teilentwässerten Lagenverbund auf. Einer Vermutung nach erfolgt ab einem Trockengehalt von 80 Gew.-% verstärkt ein Verbinden der Hydroxylgruppen von Zellulosefasern über Wasserstoffbrückenbindungen, das das vorherige mechanische Verfilzen der Fasern ergänzt. Ein Mass für die Festigkeit des getrockneten mehrlagigen Papiers ist beispielsweise die innere Festigkeit.

Ein getrocknetes mehrlagiges Papier wird hierin definiert als ein flächiges Material, das eine Grammaturn, d.h. ein Flächengewicht des getrockneten Papiers, von bis zu 600 g/m² aufweist. Der Ausdruck Papier im engeren Sinne wird typischerweise bei Grammaturnen bis 225 g/m² ge-
5 braucht, während der Ausdruck Pappe für Grammaturnen ab 150 g/m² gebraucht wird.

Die Grammaturn des getrockneten mehrlagigen Papiers beträgt bevorzugt 20 bis 400 g/m², sehr bevorzugt 40 bis 280 g/m², besonders bevorzugt 60 bis 200 g/m², ganz besonders bevorzugt 80 bis 160 g/m², speziell bevorzugt 90 bis 140 g/m² und sehr speziell bevorzugt 100 bis 130 g/m².
10

Das getrocknete mehrlagige Papier weist bevorzugt zwei, drei oder vier Lagen auf, sehr bevorzugt zwei oder drei Lagen und besonders bevorzugt zwei Lagen. Bei zwei Lagen gibt es entsprechend im Verfahren genau eine erste Faserstoffbahn und eine zweite Faserstoffbahn. Bei drei Lagen gibt es eine zusätzliche Faserstoffbahn als dritte Faserstoffbahn und bei vier Lagen
15 eine weitere zusätzliche Faserstoffbahn als vierte Faserstoffbahn. Eine dritte und gegebenenfalls eine vierte Faserstoffbahn werden mit oder ohne ihr Besprühen mit dem Lagenverbund aus erster Faserstoffbahn und zweiter Faserstoffbahn verbunden. Danach erfolgt das jeweilige weitere Entwässern der Schritte (E) und (F).

Die erste Faserstoffbahn und die zweite Faserstoffbahn leisten jeweils einen Beitrag zur Grammaturn des getrockneten mehrlagigen Papiers. Diese Beiträge können gleich oder unterschiedlich sein. Die Beiträge ergeben sich näherungsweise aus den Quadratmetergewichten der jeweiligen Faserstoffbahn. Der Beitrag der ersten Faserstoffbahn zur Grammaturn des getrockneten mehrlagigen Papiers ist bevorzugt höher der Beitrag der zweiten Faserstoffbahn,
25 sehr bevorzugt beträgt das Verhältnis 3 oder mehr Teile erste Faserstoffbahn zu 2 oder weniger Teile zweite Faserstoffbahn. Besonders bevorzugt beträgt das Verhältnis von 3 oder mehr Teile erste Faserstoffbahn zu 2 oder weniger Teile zweite Faserstoffbahn bis 4 Teile erste Faserstoffbahn zu 1 Teil zweite Faserstoffbahn.

Der Trockengehalt des getrockneten mehrlagigen Papiers beträgt beispielsweise mindestens 88 Gew.-%. Der Trockengehalt des getrockneten mehrlagigen Papiers beträgt bevorzugt zwischen 89 Gew.-% und 100 Gew.-%, sehr bevorzugt zwischen 90 Gew.-% und 98 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 91 Gew.-% und 96 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 92 Gew.-% und 95 Gew.-% und speziell bevorzugt zwischen 93 Gew.-% und 94 Gew.-%.
35

Das Verfahren zur Herstellung von getrocknetem mehrlagigem Papier kann weitere Schritte enthalten. Beispielsweise kann sich dem Schritt (F) ein Kalandrieren des getrockneten mehrlagigen Papiers anschliessen.

Wasserlöslich ist ein Polymer P, wenn seine Löslichkeit in Wasser unter Normalbedingungen (20 °C, 1013 mbar) und pH 7,0 mindestens 5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-%.

5 beträgt. Die Gewichtsprozentage beziehen sich dabei auf Festgehalt an Polymer P. Der Festgehalt an Polymer P wird nach dessen Herstellung als wässrige Polymerlösung bestimmt. Eine Probe der Polymerlösung in einem Blechdeckel wird dabei in einem Umlufttrockenschrank bei 140°C für 120 Minuten getrocknet. Die Trocknung erfolgt bei Umgebungsdruck, gegebenenfalls 101,32 KPa, ohne dass eine Korrektur für eine Abweichung, die sich durch Wetter und Meereshöhe ergibt, vorgenommen wird.

10 Bei der Sprühlösung handelt es sich hierin um eine Lösung des Polymers P im Lösemittel Wasser. Ist eine weitere Flüssigkeit, die sich nicht mit Wasser hinreichend zu einem Lösen mischt, zugegeben, so wird dieses Gemisch hierin auch noch als Sprühlösung bezeichnet. Hingegen sind in der Sprühlösung keine Feststoffteilchen vorhanden. Dabei sind auch Feststoffteilchen bis hinunter zu kolloidalen Dimensionen, d.h. $<10^{-5}$ cm, abwesend. Bei der Sprühdispersion handelt es sich hierin um eine Lösung des Polymers P im Lösemittel Wasser, bei der zusätzlich wasserunlösliche Feststoffteilchen vorhanden sind. Ist noch eine weitere Flüssigkeit, die sich nicht mit 15 Wasser hinreichend zu einem Lösen mischt, vorhanden, so wird dieses Gemisch hierin auch noch als Sprühsuspension bezeichnet. Die Temperatur ist hierbei 23°C und ein Umgebungsdruck von ungefähr 101,32 KPa.

20 Die Sprühlösung oder Sprühsuspension hat bevorzugt einen pH-Wert von 5,5 oder grösser. Die Sprühlösung oder Sprühsuspension hat sehr bevorzugt einen pH-Wert zwischen 5,8 und 12, besonders bevorzugt zwischen 6,2 und 11, ganz besonders bevorzugt zwischen 6,4 und 10, speziell bevorzugt zwischen 6,8 und 9 und besonders speziell bevorzugt zwischen 7,2 und 8,8.

25 Aufgrund des hohen Wassergehalts kann die Dichte der Sprühlösung oder Sprühsuspension näherungsweise mit 1 g/cm^3 angenommen werden.

Die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält bevorzugt

(c-a) Wasser

(c-b) mindestens ein Polymer P

30 (c-c) optional ein weiterer Lagenverbinder, der von einem Polymer P verschieden ist,

(c-d) optional ein Sprühhilfsmittel, das von einem Polymer P und dem weiteren Lagenverbinder verschieden ist,

wobei der Gehalt an Wasser (c-a) mindestens 80 Gew.-% beträgt bezogen auf das Gewicht der Sprühlösung oder Sprühsuspension.

35 Die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält bevorzugt zwischen mindestens 85 Gew.-% und 99,99 Gew.-% Wasser (c-a) bezogen auf das Gesamtgewicht der Sprühlösung oder Sprühsuspension, sehr bevorzugt zwischen mindestens 95 Gew.-% und 99,95 Gew.-% Wasser, besonders bevorzugt zwischen 98 Gew.-% und 99,9 Gew.-% Wasser und ganz besonders bevorzugt zwischen 99 Gew.-% und 99,7 Gew.-% Wasser.

40

Die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält bevorzugt zwischen 0,01 Gew.-% und unter 15 Gew.-% Polymer P (c-b) bezogen auf das Gesamtgewicht der Sprühlösung oder Sprühsuspension, sehr bevorzugt zwischen 0,05 Gew.-% bis unter 5 Gew.-% Polymer P, besonders bevorzugt zwischen 0,1 Gew.-% und unter 2 Gew.-% Polymer P, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,15 Gew.-% und unter 1 Gew.-% Polymer P und speziell bevorzugt zwischen 0,3 Gew.-% und unter 0,8 Gew.-% Polymer P. Das Gewicht des Polymer P bezieht sich in einer Sprühlösung oder Sprühsuspension auf den Festgehalt an Polymer P.

Der weitere Lagenverbinder (c-c), der von einem Polymer P verschieden ist, ist beispielsweise ein organisches Polymer. Bevorzugt ist ein natürliches Polysaccharid, ein modifiziertes Polysaccharid, ein Protein oder ein Polyvinylalkohol. Ein Gemisch aus mehreren Lagenverbindern ist ebenso umfasst. Ein natürliches Polysaccharid ist beispielsweise natürliche Stärke oder Guarmehl. Ein modifiziertes Polysaccharid ist beispielsweise eine chemisch modifizierte Stärke oder ein Celluloseether. Ein Protein ist beispielsweise Glutin oder Casein. Ein Celluloseether ist beispielsweise Carboxymethylcellulose.

Eine natürliche Stärke ist beispielsweise eine Stärke von Mais, Weizen, Hafer, Gerste, Reis, Hirse, Kartoffel, Erbsen, Maniok, Mohrenhirse oder Sago. Eine abgebaute Stärke hat hierin ein verringertes gewichtsmittleres Molekulargewicht gegenüber der natürlichen Ausgangsstärke. Der Abbau der Stärke kann enzymatisch, durch Oxidation, Säureeinwirkung oder Baseneinwirkung erfolgen. Ein enzymatischer Abbau und der Abbau durch Säureeinwirkung oder Baseneinwirkung führt in Gegenwart von Wasser über Hydrolyse zu erhöhten Gehalten an Oligosacchariden oder Dextrinen. Kommerziell erhältlich sind einige abgebauten Stärken. Der Abbau von Stärke ist hierin ein chemischer Prozess. Die chemische Modifizierung ist eine Funktionalisierung einer natürlichen Stärke durch kovalentes Anknüpfen einer chemischen Gruppe oder dem Aufspalten von kovalenten Bindungen in der Stärke. Eine chemisch modifizierte Stärke ist beispielsweise durch Veresterung oder Veretherung einer natürlichen Stärke gefolgt von einem Stärkeabbau erhältlich. Die Veresterung kann durch eine anorganische oder eine organische Säure unterstützt werden. Dabei wird beispielsweise als Reagenz ein Anhydrid der Säure oder ein Chlorid der Säure angewandt. Eine übliche Vorgehensweise zur Veretherung einer Stärke umfasst die Behandlung der Stärke mit einem organischen Reagenz, das ein reaktives Halogenatom, eine Epoxidfunktionalität oder eine Sulfatgruppe enthält, in einem alkalischen, wässrigen Reaktionsansatz. Bekannte Veretherungstypen von Stärken sind Alkylether, ungeladene Hydroxyalkylether, Carbonsäurealkylether oder 3-Trimethylammonium-2-hydroxy-propylether. Eine chemisch modifizierte Stärke ist zum Beispiel phosphatierte abgebaute Stärke und acetylierte abgebaute Stärke. Eine chemisch modifizierte Stärke kann neutral, anionisch oder kationisch sein.

Der weitere Lagenverbinder (c-c) kann neutral, anionisch oder kationisch sein. Neutral unterteilt sich in ungeladen-neutral und amphoter-neutral. Die Unterscheidung erfolgt gemäss der beim organischen Polymer (a-c) gegebenen Definitionen. Ungeladen-neutral bedeutet, dass es bei

einem pH-Wert von 7 keine Ladung tragende Atome oder funktionale Gruppen gibt. Amphoter-neutral bedeutet, dass es bei einem pH-Wert von 7 sowohl Atome oder funktionale Gruppen mit einer positiven Ladung als auch Atome oder funktionale Gruppen mit einer negativen Ladung gibt, aber die Ladungen sich gesamthaft um weniger als 7 mol% unterscheiden, wobei alle Ladungen 100 mol% ergeben. Kationisch unterteilt sich entsprechend in rein-kationisch und amphoter-kationisch. Anionisch unterteilt sich entsprechend in rein-anionisch und amphoter-anionisch. Sehr bevorzugt ist ein weiterer Lagenverbinder (c-c), der ungeladen-neutral, amphoter-neutral, rein-anionisch, amphoter-anionisch oder amphoter kationisch ist. Besonders bevorzugt ist ein weiterer Lagenverbinder (c-c), der neutral oder anionisch ist. Ganz besonders bevorzugt ist ein weiterer Lagenverbinder (c-c), der ungeladen-neutral oder rein-anionisch ist. Speziell bevorzugt ist ein weiterer Lagenverbinder (c-c), der ungeladen-neutral ist.

Die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält bevorzugt zwischen 0 Gew.-% und 15 Gew.-% an einem weiteren Lagenverbinder (c-c) bezogen auf das Gesamtgewicht der Sprühlösung oder Sprühsuspension. Sehr bevorzugt liegt die Menge an weiterem Lagenverbinder (c-c) zwischen 0,05 Gew.-% bis unter 5 Gew.-% an weiterem Lagenverbinder (c-c), besonders bevorzugt zwischen 0,1 Gew.-% und unter 2 Gew.-% an weiterem Lagenverbinder (c-c), ganz besonders bevorzugt zwischen 0,15 Gew.-% und unter 1 Gew.-% an weiterem Lagenverbinder (c-c) und speziell zwischen 0,3 Gew.-% und unter 0,8 Gew.-% an weiterem Lagenverbinder (c-c).

Bevorzugt ist die Gewichtsmenge an einem weiteren Lagenverbinder (c-c) gleich oder kleiner als die Gewichtsmenge an Polymer P (c-b), bestimmt als Festgehalt an Polymer P (c-b) und als Festgehalt an weiterem Lagenverbinder (c-c), in einer Sprühlösung oder Sprühsuspension, sehr bevorzugt gleich oder kleiner als die Hälfte der Gewichtsmenge an Polymer P (c-b), besonders bevorzugt gleich oder kleiner als ein Drittel der Gewichtsmenge an Polymer P (c-b) und ganz besonders bevorzugt gleich oder kleiner als ein Viertel der Gewichtsmenge an Polymer P (c-b).

Die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält bevorzugt keinen weiteren Lagenverbinder (c-c), der eine kationische Stärke ist. Die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält besonders bevorzugt keinen weiteren Lagenverbinder (c-c), der eine Stärke ist. Die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält besonders bevorzugt keinen weiteren Lagenverbinder (c-c), der rein-kationisch ist. Die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält ganz besonders bevorzugt keinen weiteren Lagenverbinder (c-c), der kationisch ist. Die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält speziell bevorzugt keinen weiteren Lagenverbinder (c-c), der ein organisches Polymer ist und von Polymer P verschieden ist.

Das Sprühhilfsmittel (c-d), das von einem Polymer P und dem weiteren Lagenverbinder verschieden ist, ist beispielsweise ein Viskositätsregler, ein pH-Regulator, ein Entschäumer oder ein Biozid.

40

Die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält bevorzugt zwischen 0 Gew.-% und unter 2 Gew.-% an Sprühhilfsmittel (c-d) bezogen auf das Gesamtgewicht der Sprühlösung oder Sprühsuspension. Sehr bevorzugt liegt die Menge an Sprühhilfsmittel (c-d) zwischen 0,001 Gew.-% bis unter 1 Gew.-% an Sprühhilfsmittel (c-d), besonders bevorzugt zwischen 0,005 Gew.-% und unter 0,8 Gew.-% an Sprühhilfsmittel (c-d) und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,01 Gew.-% und unter 0,5 Gew.-% an Sprühhilfsmittel (c-d).

Bevorzugt ist die Gewichtsmenge an einem Sprühhilfsmittel (c-d) gleich oder kleiner als ein Zehntel der Gewichtsmenge an Polymer P (c-b), bestimmt als Festgehalt an Polymer P (c-b), in einer Sprühlösung oder Sprühsuspension, sehr bevorzugt gleich oder kleiner als ein Zwanzigstel der Gewichtsmenge an Polymer P (c-b), besonders bevorzugt gleich oder kleiner als ein Dreissigstel der Gewichtsmenge an Polymer P (c-b) und ganz besonders bevorzugt gleich oder kleiner als ein Vierzigstel der Gewichtsmenge an Polymer P (c-b).

Die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält bevorzugt kein Polydiallyldimethylammoniumchlorid oder Pentaethylenhexamin, das mit einem Alkyl, das mindestens 5 C-Atome aufweist, oder mit einem Arylalkyl substituiert ist. Die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält sehr bevorzugt kein Homo- oder Copolymer von protoniertem oder quaterniertem Dialkylaminoalkylacrylat, Homo- oder Copolymer von protoniertem oder quaterniertem Dialkylaminoalkylmethacrylat, Homo- oder Copolymer von protoniertem oder quaterniertem Dialkylaminoalkylacrylamid, Homo- oder Copolymer von protoniertem oder quaterniertem Dialkylaminoalkylmethacrylamid, Homo- oder Copolymer von Diallyldimethylammoniumchlorid oder Pentaethylenhexamin, das mit einem Alkyl, das mindestens 5 C-Atome aufweist, oder mit einem Arylalkyl substituiert ist.

Die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält bevorzugt keinen Füllstoff entsprechend der vorherigen Definition des Füllstoffs (a-d).

Bevorzugt besteht die Sprühlösung aus

(c-a) Wasser
(c-b) wasserlösliches Polymer P,
(c-c) ein weiterer Lagenverbinder, der von einem Polymer P verschieden ist,
(c-d) ein Sprühhilfsmittel,
wobei der Gehalt an Wasser (c-a) mindestens 80 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Sprühlösung oder Sprühsuspension ist und der Gehalt an Sprühhilfsmittel (c-d) zwischen 0 Gew.-% bis unter 2 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Sprühlösung oder Sprühsuspension ist.

Bevorzugt beträgt die Auftragsmenge an Sprühlösung oder Sprühsuspension 0,05 bis 5 g/m² bezogen auf den Festgehalt der Sprühlösung oder Sprühsuspension und bezogen auf die besprühte Fläche. Sehr bevorzugt ist 0,1 bis 3 g/m², besonders bevorzugt 0,3 bis 1,5 g/m², ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 1,0 g/m² und speziell bevorzugt 0,5 bis 0,8 g/m².

Für das Polymerisieren der Monomere (i) und (ii) zum Polymer P stehen Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation zur Verfügung. Bevorzugt ist die Lösungspolymerisation in wässrigen Medien. Geeignete wässrige Medien sind Wasser und Gemische aus Wasser und mindestens einem wassermischbaren Lösungsmittel, z. B. einem Alkohol. Beispiele für
5 einen Alkohol sind Methanol, Ethanol oder n-Propanol. Die Polymerisation erfolgt radikalisch, beispielsweise durch Verwendung radikalischer Polymerisationsinitiatoren, zum Beispiel von Peroxiden, Hydroperoxiden, sogenannter Redoxkatalysatoren oder von in Radikale zerfallenden Azoverbindungen. Das Polymerisieren wird beispielsweise in Wasser oder einem wasserhaltigen Gemisch als Lösungsmittel in einem Temperaturbereich von 30 bis 140°C durchgeführt,
10 wobei unter Umgebungsdruck, vermindertem oder erhöhtem Druck gearbeitet werden kann. Für die Lösungspolymerisation wird bevorzugt ein in Wasser löslicher Polymerisationsinitiator gewählt, beispielsweise 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid.

Bei dem Polymerisieren der Monomere (i) und (ii) zum Polymer P können Polymerisationsregler
15 der Reaktion zugesetzt werden. Eingesetzt werden typischerweise 0,001 bis 5 mol-% bezogen auf die Gesamtmenge aller Monomere (i) und (ii). Polymerisationsregler sind literaturbekannt und beispielsweise Schwefelverbindungen, Natriumhypophosphit, Ameisensäure oder Tribromchlormethan. Einzelne Beispiele für Schwefelverbindungen sind Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglycolat, Thioglycolsäure und Dodecylmercaptan.

20 Bevorzugt hat das Polymer P ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w zwischen 75000 und 5000000 Dalton. Sehr bevorzugt hat das Polymer P ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w zwischen 100000 und 4500000 Dalton, besonders bevorzugt zwischen 180000 und 2500000 Dalton und speziell bevorzugt zwischen 210000 und 1500000 Dalton. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht kann mit statischer Lichtstreuung bestimmt werden, beispielsweise bei einem
25 pH-Wert von 9,0 in einer 1000 millimolaren Kochsalzlösung.

Bevorzugt hat das Polymer P ein kationisches Äquivalent (cationic equivalent) von weniger als
30 3 meq/g, sehr bevorzugt von weniger als 2,4 meq/g, besonders bevorzugt von weniger als 2,2 und mehr als 0,1 meq/g, und speziell bevorzugt von 2,0 meq/g bis 0,5 meq/g. Das kationische Äquivalent wird bevorzugt bestimmt durch Titration einer wässrigen Lösung des Polymer P, die auf einen pH-Wert von 3 eingestellt ist, mit einer wässrigen Kaliumpolyvinylsulfatlösung. Besonders bevorzugt erfolgt die Bestimmung des kationischen Äquivalents durch i) Bereitstellung eines vorbestimmten Volumens einer wässrigen Lösung des Polymers P, die auf einen pH-Wert
35 von 3 eingestellt ist, in einem Partikelladungsdetektor, beispielsweise des Partikelladungsdetektors (particle charge detector) PCD-02 hergestellt von der Firma Müttek, ii) Titration der bereitgestellten wässrigen Lösung mit einer wässrigen Kaliumpolyvinylsulfatlösung, beispielsweise mit einer Konzentration von N/400, bis zum Punkt, an dem das Strömungspotenzial null ist, und iii) Berechnung der elektrischen Ladung.

40

Beispiele für Monomere (i) der Formel I sind N-Vinylformamid ($R^1 = H$), N-Vinylacetamid ($R^1 = C_1$ -Alkyl), N-Vinylpropionamid ($R^1 = C_2$ -Alkyl) und N-Vinylbutyramid ($R^1 = C_3$ -Alkyl). Die C_3 - C_6 -Alkyle können linear oder verzweigt sein. Ein Beispiel für C_1 - C_6 -Alkyl ist Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 2-Methylpropyl, 3-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl oder n-Hexyl. R^1 ist bevorzugt H oder C_1 - C_4 -Alkyl, sehr bevorzugt H oder C_1 - C_2 -Alkyl, besonders bevorzugt H oder C_1 -Alkyl und ganz besonders bevorzugt H, d.h. das Monomer (i) ist N-Vinylformamid. Mit einem Monomer der Formel I in Einzahl ist hierin auch ein Gemisch an verschiedenen Monomeren der Formel I als Monomer (i) umfasst. Bevorzugt liegt der zahlenmässige Anteil des Monomers mit $R^1 = H$ an der Gesamtzahl aller Monomeren (i) der Formel I bei 85 bis 100 %, sehr bevorzugt bei 90% bis 100%, besonders bevorzugt bei 95% bis 100% und ganz besonders bevorzugt bei 99-100%.

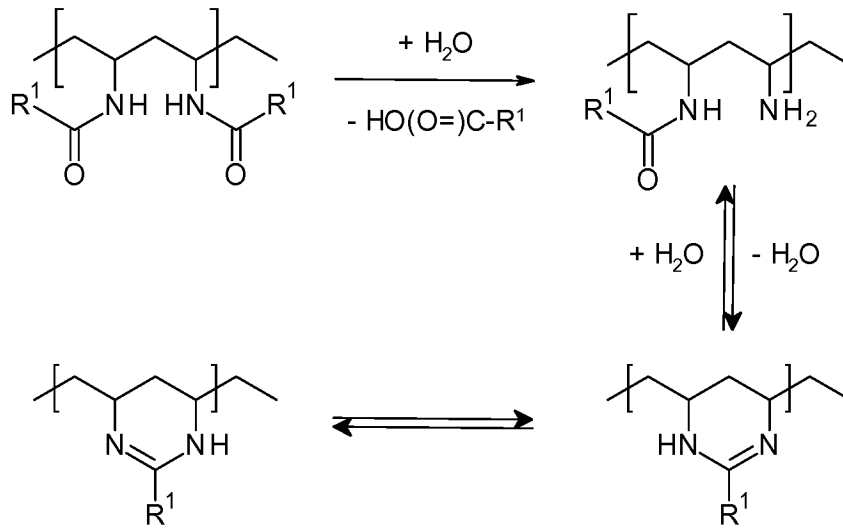
Die Gesamtmenge aller Monomere (i) ist bevorzugt 45 bis 85 mol% bezogen auf alle zum Erhalt des Polymer P polymerisierten Monomere, d.h. alle Monomere (i) und (ii) bzw. entsprechend nachfolgender Spezifizierungen von (ii) folglich (i), (ii-A), (ii-B), (ii-C) und (ii-D) oder (i), (ii-1), (ii-2), (ii-3), (ii-4), (ii-5), (ii-6), (ii-7) und (ii-8), sehr bevorzugt 50 bis 83 mol%, besonders bevorzugt 55 bis 82 mol%, ganz besonders bevorzugt 60 bis 81 mol% und speziell bevorzugt 62 bis 80 mol%.

Ein ethylenisch ungesättigtes Monomer ist hierin ein Monomer, das mindestens eine C_2 -Einheit enthält, deren zwei Kohlenstoffatome durch eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung verbunden sind. Im Falle von Wasserstoffatomen als einzigen Substituenten ist dies Ethylen. Im Falle der Substitution mit 3 Wasserstoffatomen liegt ein Vinylderivat vor. Im Falle der Substitution mit zwei Wasserstoffatomen liegt ein E/Z-Isomer oder ein Ethen-1,1-diyl-Derivat vor. Monoethylenisch ungesättigtes Monomer bedeutet hierin, dass genau eine C_2 -Einheit im Monomer vorhanden ist.

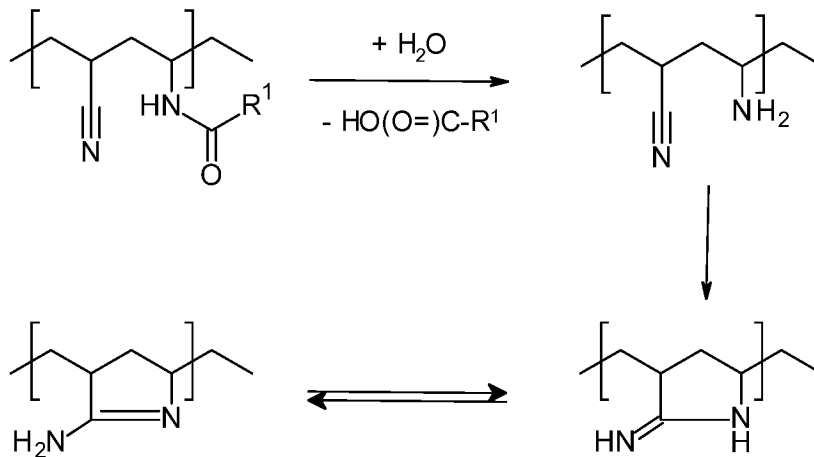
Die Gesamtmenge aller Monomere (ii) ist bevorzugt 15 bis 55 mol% bezogen auf alle zum Erhalt des Polymer P polymerisierten Monomere, d.h. alle Monomere (i) und (ii) bzw. entsprechend nachfolgender Spezifizierungen von (ii) folglich (i), (ii-A), (ii-B), (ii-C) und (ii-D) oder (i), (ii-1), (ii-2), (ii-3), (ii-4), (ii-5), (ii-6), (ii-7) und (ii-8), sehr bevorzugt 17 bis 50 mol%, besonders bevorzugt 18 bis 45 mol%, ganz besonders bevorzugt 19 bis 40 mol% und speziell bevorzugt 20 bis 38 mol%.

Durch Polymerisation von Monomeren der Formel I enthält das Polymer P zunächst aus diesen Monomeren resultierende Amidgruppen. Im Falle von N-Vinylformamid, d.h. Formel I mit $R^1 = H$, ist dies die Formamidgruppe $-NH-C(=O)H$. Bekannterweise, so z.B. in EP 0438744 A1, Seite 8 / Zeilen 26 bis 34, lässt sich die Amidgruppe sauer oder basisch hydrolysieren unter Abspaltung der Carbonsäure und dem Entstehen einer primären Aminogruppe im Polymer P. Bevorzugt ist eine basische Hydrolyse der Amidgruppe. Werden nicht alle Amidgruppen hydrolysiert, ist bekannterweise durch Kondensation der primären Aminogruppe mit einer benachbarten

Amidgruppe die Ausbildung eines zyklischen, sechsgliedrigen Amidins möglich. Insofern führt die Hydrolyse einer Amidgruppe zum Entstehen von einer primären Aminogruppe oder einer Amidingruppe am Polymer P entsprechend nachfolgendem Reaktionsschema.

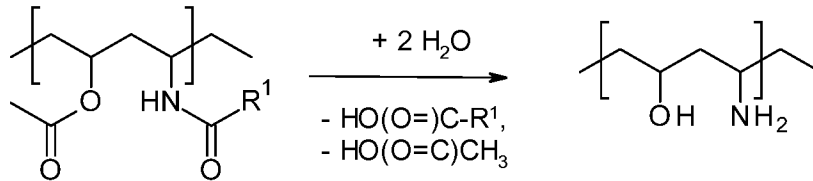


Im Falle der Polymerisation von direkt an der Ethylenfunktion mit Cyan substituierten Ethylenderivat, z.B. Acrylnitril, enthält das Polymer P zusätzlich Cyangruppen. Die durch Hydrolyse entstandene primäre Aminogruppe im Polymer P kann bekannterweise mit einer dieser Cyangruppen unter Ausbildung eines zyklischen, 5-gliedrigen Amidins reagieren. Insofern führt die Hydrolyse einer Amidgruppe in diesem Fall zu einer Amidingruppe am Polymer P entsprechend nachfolgendem Reaktionsschema. Das mit Cyan substituierte Ethylenderivat ist im nachfolgenden Reaktionsschema dabei einpolymerisiertes Acrylnitril.



In beiden dargestellten Fällen führt die Hydrolyse einer Amidgruppe, die aus einem Monomer der Formel I stammt, zu einer primären Aminogruppe oder einer Amidingruppe. Eine primäre Aminogruppe oder eine Amidingruppe ist bei pH = 7 positiv geladen und entspricht einer kationischen Ladung im Polymer P.

- Die Bedingungen zur Hydrolyse der Amidgruppen im Polymer P, die von Monomeren der Formel I herrühren, können auch zur Hydrolyse von unter diesen Bedingungen hydrolyseempfindlichen anderen Gruppen im Polymer P führen. Bekannterweise, so z.B. in EP 0216387 A2, Spalte 6 / Zeilen 7 bis 43, oder in WO 2016/001016 A1, Seite 17 / Zeilen 1 bis 8, hydrolysieren
- 5 Acetatgruppen im Polymer P, die von Vinylacetat als Monomer (ii) herrühren. Entsprechend entsteht im Polymer P eine sekundäre Hydroxygruppe, wie nachfolgend dargestellt.



- 10 Beispiele für das eine oder die mehreren ethylenisch ungesättigten Monomere (ii) sind (ii-A) ein anionisches Monomer, (ii-B) ein ungeladenes Monomer, (ii-C) ein kationisches Monomer und (ii-D) ein zwitterionisches Monomer. Ein anionisches Monomer trägt bei pH = 7 mindestens eine negative Ladung, ein ungeladenes Monomer trägt bei pH = 7 keine Ladung, ein kationisches Monomer trägt bei pH = 7 mindestens eine positive Ladung, und ein zwitterionisches Monomer
- 15 trägt bei pH = 7 mindestens eine anionische Ladung und mindestens eine kationische Ladung. Die Frage, ob ein Atom oder eine funktionale Gruppe in einem Monomer bei pH = 7 eine Ladung trägt, kann näherungsweise durch Betrachten des Verhaltens des Atoms oder der funktionalen Gruppe in einer vergleichbaren Molekülumgebung eines Nichtmonomers entschieden werden. Ein anionisches Monomer (ii-A) ist bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren
- 20 Alkalimetall-, Erdalkalimetall oder Ammoniumsalze. Ein ungeladenes Monomer (ii-B) ist bevorzugt Acrylnitril, Methacrylnitril oder Vinylacetat.

Das eine oder die mehreren ethylenisch ungesättigten Monomere (ii) sind bevorzugt ausgewählt aus

- 25
- | | |
|--------------------|----------------------------------|
| (ii-A) | einem anionischen Monomer, |
| (ii-B) | einem ungeladenen Monomer, |
| (ii-C) | einem kationischen Monomer, |
| (ii-D) 0 – 10 mol% | eines zwitterionischen Monomers, |

- wobei die Gesamtmenge aller Monomere (i) und (ii-A) bis (ii-D) 100 mol% beträgt und mol% sich auf die Gesamtmenge aller Monomere (i) und (ii-A) bis (ii-D) bezieht.
- 30

Das eine oder die mehreren ethylenisch ungesättigten Monomere (ii) sind bevorzugt ausgewählt aus

- 35
- | | |
|--------------------|----------------------------------|
| (ii-A) | einem anionischen Monomer, |
| (ii-B) | einem ungeladenen Monomer, |
| (ii-C) | einem kationischen Monomer, |
| (ii-D) 0 – 10 mol% | eines zwitterionischen Monomers, |

wobei mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer ein anionisches Monomer oder ein ungeladenes Monomer ist,

wobei die Gesamtmenge aller Monomere (i) und (ii-A) bis (ii-D) 100 mol% beträgt und mol% sich auf die Gesamtmenge aller Monomere (i) und (ii-A) bis (ii-D) bezieht.

5

Das eine oder die mehreren ethylenisch ungesättigten Monomere (ii) sind bevorzugt ausgewählt aus

(ii-A) einem anionischen Monomer, wobei mindestens 50% aller anionischen Monomere Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall oder Ammoniumsalze sind bezogen auf die Gesamtzahl an anionischen Monomeren,

10

(ii-B) einem ungeladenen Monomer, wobei mindestens 50% aller ungeladenen Monomere Vinylacetat, Acrylnitril oder Methacrylnitril sind bezogen auf die Gesamtzahl aller ungeladenen Monomere,

15

(ii-C) einem kationischen Monomer,

(ii-D) 0 bis 10 mol% eines zwitterionischen Monomers,

wobei mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer ein anionisches Monomer oder ein ungeladenes Monomer ist,

wobei die Gesamtmenge aller Monomere (i) und (ii-A) bis (ii-D) 100 mol% beträgt und mol% sich auf die Gesamtmenge aller Monomere (i) und (ii-A) bis (ii-D) bezieht.

Das eine oder die mehreren ethylenisch ungesättigten Monomere (ii) sind bevorzugt ausgewählt aus

(ii-A) einem anionischen Monomer, wobei mindestens 50% aller anionischen Monomere Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall oder Ammoniumsalze sind bezogen auf die Gesamtzahl an anionischen Monomeren,

(ii-B) einem ungeladenen Monomer, wobei mindestens 50% aller ungeladenen Monomere Vinylacetat, Acrylnitril oder Methacrylnitril sind bezogen auf die Gesamtzahl aller ungeladenen Monomere,

(ii-C) 0 bis 15 mol% eines kationischen Monomers,

(ii-D) 0 bis 10 mol% eines zwitterionischen Monomers,

wobei mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer ein anionisches Monomer oder ein ungeladenes Monomer ist, und die Menge an anionischen Monomeren und an ungeladenen Monomeren 15 bis 60 mol% beträgt,

wobei die Gesamtmenge aller Monomere (i) und (ii-A) bis (ii-D) 100 mol% beträgt und mol% sich auf die Gesamtmenge aller Monomere (i) und (ii-A) bis (ii-D) bezieht.

40

Das eine oder die mehreren ethylenisch ungesättigten Monomere (ii) sind bevorzugt ausgewählt aus

- 5 (ii-A) einem anionischen Monomer, wobei mindestens 50% aller anionischen Monomere Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall oder Ammoniumsalze sind bezogen auf die Gesamtzahl an anionischen Monomeren,
- 10 (ii-B) einem ungeladenen Monomer, wobei mindestens 50% aller ungeladenen Monomere Vinylacetat, Acrylnitril oder Methacrylnitril sind bezogen auf die Gesamtzahl aller ungeladenen Monomere,
- wobei die Gesamtmenge aller Monomere (i), (ii-A) und (ii-B) 100 mol% beträgt und mol% sich auf die Gesamtmenge aller Monomere (i), (ii-A) und (ii-B) bezieht.

15 Das eine oder die mehreren ethylenisch ungesättigten Monomere (ii) sind bevorzugt ausgewählt aus

- (ii-1) Acrylsäure oder Methacrylsäure oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze,
- (ii-2) Acrylnitril oder Methacrylnitril,
- (ii-3) Vinylacetat,
- 20 (ii-4) einer monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäure, einer monoethylenisch ungesättigten Phosphonsäure, einem monoethylenisch ungesättigten Mono- oder Diester der Phosphorsäure oder einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen, die von Methacrylsäure verschieden ist, oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze,
- 25 (ii-5) einem quaternisierten, monoethylenisch ungesättigten Monomer, einem monoethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe trägt und dessen mindestens eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe bei pH 7 protoniert ist, oder ein diallylsubstituiertes Amin, das genau zwei ethylenische Doppelbindungen aufweist und quaternisiert oder bei pH 7 protoniert ist, oder deren Salzform,
- 30 (ii-6) einem monoethylenisch ungesättigten Monomer, das bei pH 7 keine Ladung trägt und von Acrylnitril, Methacrylnitril und Vinylacetat verschieden ist, oder einem ethylenisch ungesättigten Monomer, dessen genau zwei ethylenische Doppelbindungen konjugiert sind und das bei pH 7 keine Ladung trägt,
- 35 (ii-7) 0 bis 2 mol% eines Monomers, das mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen, die nicht konjugiert sind, aufweist,
- 40

und das von einem diallylsubstituierten Amin, das genau zwei ethylenische Doppelbindungen aufweist, verschieden ist,

(ii-8) 0 bis 10 mol% eines ethylenisch ungesättigten Monomers, das von den Monomeren (i) und (ii-1) bis (ii-7) verschieden ist,

5

wobei die Gesamtmenge aller Monomere (i) und (ii-1) bis (ii-8) 100 mol% beträgt und mol% sich auf die Gesamtmenge aller Monomere (i) und (ii-1) bis (ii-8) bezieht.

Die Monomere (ii-1) und (ii-4) sind Beispiele für ein anionisches Monomer (ii-A). Die Monomere (ii-2), (ii-3) und (ii-6) sind Beispiele für ein ungeladenes Monomer (ii-B). Die Monomere (ii-5) sind Beispiele für ein kationisches Monomer (ii-C). Die Monomere (ii-8) können ein Beispiel für ein zwitterionisches Monomer (ii-D) sein.

10

Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze haben als Kationen beispielsweise Natriumionen, Kaliumionen, Magnesiumionen, Calciumionen oder Ammoniumionen. Entsprechend sind zur Neutralisation der freien Säuren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallbasen, Ammoniak, Amine oder Alkanolamine eingesetzt worden. Beispielsweise sind Natronlauge, Kalilauge, Soda, Pottasche, Natriumhydrogencarbonat, Magnesiumoxid, Calciumhydroxid, Calciumoxid, Triethanolamin, Ethanolamin, Morpholin, Diethylentriamin oder Tetraethylenpentamin eingesetzt worden. Bevorzugt sind Alkalimetall- und Ammoniumsalze, sehr bevorzugt Natrium-, Kalium- oder $(\text{NH}_4)^+$ -Salze.

15

20

Bei den Monomeren (ii-4) ist ein Monomer, das gleichzeitig eine Gruppe trägt, die bei pH 7 protoniert ist oder einen quarternierten Stickstoff trägt, nicht umfasst.

25

Für die Monomere (ii-4) sind monoethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren beispielsweise Vinylsulfonsäure, Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure oder Styrolsulfonsäure.

30

Für die Monomere (ii-4) sind monoethylenisch ungesättigte Phosphonsäuren beispielsweise Vinylphosphonsäure Vinylphosphonsäuremonomethylester, Allylphosphonsäure, Allylphosphonsäuremonomethylester, Acrylamidomethylpropylphosphonsäure oder Acrylamidomethylenphosphonsäure.

35

Für die Monomere (ii-4) sind monoethylenisch ungesättigte Mono- oder Diester der Phosphorsäure beispielsweise Monoallylphosphorsäureester, Methacrylethylenglykolphosphorsäure oder Methacrylethylenglykolphosphorsäure.

Für die Monomere (ii-4) sind monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen, die von Methacrylsäure verschieden sind, beispielsweise Dimethacrylsäure, Ethacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Allylessigsäure, Vinyllessigsäure oder Crotonsäure.

5

Bei den Monomeren (ii-5) ist ein Monomer, das gleichzeitig eine Gruppe trägt, die bei pH 7 deprotoniert ist, nicht umfasst. Salzform bedeutet im Falle eines Monomeren (ii-5), dass ein entsprechendes Anion für Ladungsneutralität bei einem quaternierten Stickstoff oder bei einer Protonierung sorgt. Solche Anionen sind beispielsweise Chlorid, Bromid, Hydrogensulfat, Sulfat, Hydrogenphosphat, Methylsulfat, Acetat oder Formiat. Bevorzugt ist Chlorid und Hydrogensulfat, besonders bevorzugt Chlorid.

10

Für die Monomere (ii-5) sind quaternisierte, monoethylenisch ungesättigten Monomere beispielsweise [2-(Acryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid, [2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid, [3-(Acryloyloxy)propyl]trimethylammoniumchlorid, [3-(Methacryloyloxy)propyl]trimethylammoniumchlorid, 3-(Acrylamidopropyl)trimethylammoniumchlorid oder 3-(Methacrylamidopropyl)trimethylammoniumchlorid. Bevorzugte eingesetzte Quaternisierungsmittel sind Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid. Besonders bevorzugt ist Methylchlorid.

15

20

Für die Monomere (ii-5) sind monoethylenisch ungesättigte Monomere, die mindestens eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe tragen und deren mindestens eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe bei pH 7 protoniert ist, beispielsweise Ester von α,β -ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren mit Aminoalkoholen, Mono- und Diester von α,β -ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen, Amide von α,β -ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren mit dialkylierten Diaminen, Vinylimidazol oder Alkylvinylimidazol.

25

Bei den Estern von α,β -ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren mit Aminoalkoholen ist die Säurekomponente bevorzugt Acrylsäure oder Methacrylsäure. Die Aminoalkohole, vorzugsweise C_2 - C_{12} Aminoalkohole, können am Aminstickstoff C_1 - C_8 -mono- oder C_1 - C_8 -dialkyliert sein. Beispiele sind Dialkylaminoethylacrylate, Dialkylaminoethylmethacrylate, Dialkylaminopropylacrylate oder Dialkylaminopropylmethacrylate. Einzelne Beispiele sind N-Methylaminoethylacrylat, N-Methylaminoethylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylacrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N,N-Diethylaminoethylacrylat, N,N-Diethylaminoethylmethacrylat, N,N-Dimethylaminopropylacrylat, N,N-Dimethylaminopropylmethacrylat, N,N-Diethylaminopropylacrylat, N,N-Diethylaminopropylmethacrylat, N,N-Dimethylaminocyclohexylacrylat oder N,N-Dimethylaminocyclohexylmethacrylat.

30

35

Bei den Mono- und Diester von α,β -ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen ist die Säurekomponente bevorzugt Fumarsäure, Maleinsäure, Monobutylmaleat, Itaconsäure oder Crotonsäure. Die Aminoalkohole, vorzugsweise C_2 - C_{12} Aminoalkohole, können am Aminstickstoff C_1 - C_8 -mono- oder C_1 - C_8 -dialkyliert sein.

5

Amide von α,β -ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren mit dialkylierten Diaminen sind beispielsweise Dialkylaminoethylacrylamide, Dialkylaminoethylmethacrylamide, Dialkylaminopropylacrylamide oder Dialkylaminopropylmethacrylamide. Einzelne Beispiele sind N-[2-(Dimethylamino)ethyl]acrylamid, N-[2-(Dimethylamino)ethyl]methacrylamid, N-[3-(Dimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(Dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-[4-(Dimethylamino)butyl]acrylamid, N-[4-(Dimethylamino)butyl]methacrylamid, N-[2-(Diethylamino)-ethyl]acrylamid oder N-[2-(Diethylamino)ethyl]methacrylamid.

10

Für die Monomere (ii-5) sind diallylsubstituierte Amine, die genau zwei ethylenische Doppelbindungen aufweisen und quaternisiert oder bei pH 7 protoniert sind, beispielsweise Diallylamin oder Diallyldimethylammoniumchlorid.

15

Beispiele für die Monomere (ii-6) sind Monoester von α,β -ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren mit C_1 - C_{30} -Alkanolen, Monoester von α,β -ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren mit C_2 - C_{30} -Alkandiolen, Diester von α,β -ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren mit C_1 - C_{30} -Alkanolen oder C_2 - C_{30} -Alkandiolen, primäre Amide von α,β -ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren, N-Alkylamide von α,β -ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren, N,N-Dialkylamide von α,β -ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren, Nitrile von α,β -ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren, die von Acrylnitril und Methacrylnitril verschieden sind, Dinitrile von α,β -ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, Ester von Vinylalkohol mit C_1 - oder C_3 - C_{30} -Monocarbonsäuren, Ester von Allylalkohol mit C_1 - C_{30} -Monocarbonsäuren, N-Vinyl-lactame, stickstofffreie Heterocyclen mit einer α,β -ethylenisch ungesättigter Doppelbindungen, Vinylaromaten, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, C_2 - C_8 -Monoolefine oder C_4 - C_{10} -Olefine mit genau zwei Doppelbindungen, die konjugiert sind.

25

30

Monoester von α,β -ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren mit C_1 - C_{30} -Alkanolen sind beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Methylethacrylat (= Methyl-2-ethylacrylat), Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Ethylethacrylat (= Ethyl-2-ethylacrylat), n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, tert.-Butylacrylat, tert.-Butylmethacrylat, tert.-Butylethacrylat, n-Ocylacrylat, n-Ocylmethacrylat, 1,1,3,3-Tetramethylbutylacrylat, 1,1,3,3-Tetramethylbutylmethacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat.

35

Monoester von α,β -ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren mit C_2 - C_{30} -Alkandiolen sind beispielsweise 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylethacrylat, 2-

Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxybutylacrylat, 3-Hydroxybutylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat, 6-Hydroxyhexylacrylat oder 6-Hydroxyhexylmethacrylat.

- 5 Primäre Amide von α,β -ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren sind beispielsweise Acrylsäureamid oder Methacrylsäureamid.

N-Alkyl-Amide von α,β -ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren sind beispielsweise N-Methylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Isopropylacrylamid, N-Isopropylmethacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Ethylmethacrylamid, N-(n-Propyl)acrylamid, N-(n-Propyl)methacrylamid, N-(n-Butylacrylamid, N-(n-Butyl)methacrylamid, N-(tert.-Butyl)acrylamid, N-(tert.-Butyl)methacrylamid, N-(n-Octyl)acrylamid, N-(n-Octyl)methacrylamid, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)acrylamid, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)methacrylamid, N-(2-Ethylhexyl)acrylamid oder N-(2-Ethylhexyl)methacrylamid.

15

N,N-Dialkylamide von α,β -ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren sind beispielsweise N,N-Dimethylacrylamid oder N,N-Dimethylmethacrylamid.

20

Ester von Vinylalkohol mit C_1 - oder C_3 - C_{30} -Monocarbonsäuren sind beispielsweise Vinylformiat oder Vinylpropionat.

25

N-Vinyllactame sind beispielsweise N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinyl-5-methyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-5-ethyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-6-methyl-2-piperidon, N-Vinyl-6-ethyl-2-piperidon, N-Vinyl-7-methyl-2-caprolactam oder N-Vinyl-7-ethyl-2-caprolactam.

Vinylaromaten sind beispielsweise Styrol oder Methylstyrol.

Vinylhalogenide sind beispielsweise Vinylchlorid oder Vinylfluorid.

30

Vinylidenhalogenide sind beispielsweise Vinylidenchlorid oder Vinylidenfluorid.

C_2 - C_8 -Monoolefine sind beispielsweise Ethylen, Propylen, Isobutylen, 1-Buten, 1-Hexen oder 1-Octen.

35

C_4 - C_{10} -Olefine mit genau zwei Doppelbindungen, die konjugiert sind, sind beispielsweise Butadien oder Isopren.

Die Monomere (ii-7) wirken als Vernetzer. Beispiele für die Monomere (ii-7) sind Triallylamin, Methylenbisacrylamid, Glykoldiacrylat, Glykoldimethacrylat, Glycerintriacrylat, Pentaerythrittrial-

lylether, N,N-Divinylethylenharnstoff, Tetraallylammoniumchlorid, mindestens zweifach mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure veresterte Polyalkylenglykole oder Polyole wie Pentaerythrit, Sorbit und Glukose.

- 5 Beispiele für Monomere (ii-8) sind das Sulfobetain 3-(Dimethyl(methacryloylethyl)ammonium)propansulfonat, das Sulfobetain 3-(2-methyl-5-vinylpyridinium)propansulfonat, das Carboxybetain N-3-Methacrylamidopropyl-N,N-dimethyl-beta-ammonium-propionat, das Carboxybetain N-2-Acrylamidoethyl-N,N-dimethyl-beta-ammonium-propionat, 3-Vinylimidazol-N-oxid, 2-Vinylpyridin-N-oxid oder 4-Vinylpyridin-N-oxid.

10

Bevorzugt ist ein Polymer P, das erhältlich ist durch Polymerisieren von

- (i) 50 bis 85 mol% eines Monomers der Formel I,
- (ii) 15 bis 50 mol% eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomere, die von einem Monomer der Formel I verschieden sind,

15

wobei unter den Monomeren (ii)

- (ii-1) 15 bis 50 mol% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze enthalten sind,

und optional durch ein anschliessendes teilweises oder vollständiges Hydrolysieren der in das Polymer P einpolymerisierten Einheiten der Monomere (i).

- 20 Die Gehaltsangabe zu den Monomeren (ii-1) in mol% bezieht sich auf die Gesamtzahl aller Monomere (i) und (ii), d.h. aller beim Polymerisieren eingesetzter Monomere. Die Gesamtzahl aller Monomere beträgt 100 mol%. Sehr bevorzugt ist ein Gehalt an (i) von 50 bis 83 mol%, an (ii) von 17 bis 50 mol% und an (ii-1) von 17 bis 50 mol%. Besonders bevorzugt ist ein Gehalt an (i) von 55 bis 82 mol%, an (ii) von 18 bis 45 mol% und an (ii-1) von 18 bis 45 mol%. Ganz besonders bevorzugt ist ein Gehalt an (i) von 60 bis 81 mol%, an (ii) von 19 bis 40 mol% und an (ii-1) von 19 bis 40 mol%. Speziell bevorzugt ist ein Gehalt an (i) von 62 bis 80 mol%, an (ii) von 20 bis 38 mol% und an (ii-1) von 20 bis 38 mol%.

30

Bevorzugt ist ein Polymer P, das erhältlich ist durch Polymerisieren von

- (i) 50 bis 85 mol% eines Monomers der Formel I,
- (ii) 15 bis 50 mol% eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomere, die von einem Monomer der Formel I verschieden sind,

wobei unter den Monomeren (ii)

- (ii-2) 0 bis 35 mol% Acrylnitril oder Methacrylnitril enthalten sind,

35

und optional durch ein anschliessendes teilweises oder vollständiges Hydrolysieren der in das Polymer P einpolymerisierten Einheiten der Monomere (i).

Die Gehaltsangabe zu den Monomeren (ii-2) in mol% bezieht sich auf die Gesamtzahl aller Monomere (i) und (ii), d.h. aller beim Polymerisieren eingesetzter Monomere. Die Gesamtzahl aller Monomere beträgt 100 mol%. Cyan- bzw. Nitrilgruppen der einpolymerisierten Monomere (ii-2)

40

können je nach gewählten Hydrolysebedingungen des Polymers P auch teilweise zu Carboxa-

mid- oder Carbonsäuregruppen hydrolysiert werden. Weiterhin kann eine Cyan- bzw. Nit-
rilgruppe im Falle einer Hydrolyse auch mit einem einpolymerisierten Monomer (i) zu einem zy-
klischen, 5-gliedrigen Amidin reagieren. Sehr bevorzugt ist 0 bis 34 mol% der Monomere (ii-2),
besonders bevorzugt 0,1 bis 34 mol% und ganz besonders bevorzugt 1 bis 27 mol%.

5

Bevorzugt ist ein Polymer P, das erhältlich ist durch Polymerisieren von

- (i) 50 bis 85 mol% eines Monomers der Formel I,
- (ii) 15 bis 50 mol% eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomere,
die von einem Monomer der Formel I verschieden sind,

10

wobei unter den Monomeren (ii)

- (ii-3) 0 bis 35 mol% Vinylacetat enthalten sind,

und optional durch ein anschliessendes teilweises oder vollständiges Hydrolysierens
der in das Polymer P einpolymerisierten Einheiten der Monomere (i).

15

Die Gehaltsangabe zu den Monomeren (ii-3) in mol% bezieht sich auf die Gesamtzahl aller Mo-
nomere (i) und (ii), d.h. aller beim Polymerisieren eingesetzter Monomere. Die Gesamtzahl aller
Monomere beträgt 100 mol%. Im Falle eines Hydrolysierens können die Acetatgruppen der ein-
polymerisierten Monomere (ii-3) teilweise oder ganz zu sekundären Hydroxygruppen hydroly-
sieren. Sehr bevorzugt ist 0 bis 34 mol% der Monomere (ii-3), besonders bevorzugt 0,1 bis 34
mol% und ganz besonders bevorzugt 1 bis 27 mol%.

20

Bevorzugt ist ein Polymer P, das erhältlich ist durch Polymerisieren von

- (i) 50 bis 85 mol% eines Monomers der Formel I,
- (ii) 15 bis 50 mol% eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomere,
die von einem Monomer der Formel I verschieden sind,

25

wobei unter den Monomeren (ii)

- (ii-4) 0 bis 10 mol% einer monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäure, einer mo-
noethylenisch ungesättigten Phosphonsäure, eines mo-
noethylenisch ungesättigten Mono- oder Diesters der Phos-
phorsäure oder einer monoethylenisch ungesättigten Car-
bonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen, die von Methacrylsäure ver-
schieden ist, oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder
Ammoniumsalze enthalten sind,

30

und optional durch ein anschliessendes teilweises oder vollständiges Hydrolysierens
der in das Polymer P einpolymerisierten Einheiten der Monomere (i).

35

Die Gehaltsangabe zu den Monomeren (ii-4) in mol% bezieht sich auf die Gesamtzahl aller Mo-
nomere (i) und (ii), d.h. aller beim Polymerisieren eingesetzter Monomere. Die Gesamtzahl aller
Monomere beträgt 100 mol%. Sehr bevorzugt ist 0 bis 5 mol% der Monomere (ii-4), besonders
bevorzugt 0,1 bis 5 mol% und ganz besonders bevorzugt 1 bis 3 mol%.

40

Bevorzugt ist ein Polymer P, das erhältlich ist durch Polymerisieren von

- (i) 50 bis 85 mol% eines Monomers der Formel I,

(ii) 15 bis 50 mol% eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomere, die von einem Monomer der Formel I verschieden sind, wobei unter den Monomeren (ii)

(ii-5) 0 bis 20 mol% eines quaternisierten, monoethylenisch ungesättigten Monomers, eines monoethylenisch ungesättigten Monomers, das mindestens eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe trägt und dessen mindestens eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe bei pH 7 protoniert ist, oder eines diallylsubstituierten Amins, das genau zwei ethylenische Doppelbindungen aufweist und quaternisiert oder bei pH 7 protoniert ist, oder deren Salzform, enthalten sind,

und optional durch ein anschliessendes teilweises oder vollständiges Hydrolysieren der in das Polymer P einpolymerisierten Einheiten der Monomere (i).

Die Gehaltsangabe zu den Monomeren (ii-5) in mol% bezieht sich auf die Gesamtzahl aller Monomere (i) und (ii), d.h. aller beim Polymerisieren eingesetzter Monomere. Die Gesamtzahl aller Monomere beträgt 100 mol%. Sehr bevorzugt ist 0 bis 34 mol% der Monomere (ii-5), besonders bevorzugt 0,1 bis 34 mol% und ganz besonders bevorzugt 1 bis 27 mol%.

Bevorzugt ist ein Polymer P, das erhältlich ist durch Polymerisieren von

(i) 50 bis 85 mol% eines Monomers der Formel I,

(ii) 15 bis 50 mol% eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomere, die von einem Monomer der Formel I verschieden sind, wobei unter den Monomeren (ii)

(ii-6) 0 bis 35 mol% eines monoethylenisch ungesättigten Monomers, das bei pH 7 keine Ladung trägt und von Acrylnitril, Methacrylnitril und Vinylacetat verschieden ist, oder eines ethylenisch ungesättigten Monomers, dessen genau zwei Doppelbindungen konjugiert sind, das bei pH 7 keine Ladung trägt und von Acrylnitril, Methacrylnitril und Vinylacetat verschieden ist, enthalten sind,

und optional durch ein anschliessendes teilweises oder vollständiges Hydrolysieren der in das Polymer P einpolymerisierten Einheiten der Monomere (i).

Die Gehaltsangabe zu den Monomeren (ii-6) in mol% bezieht sich auf die Gesamtzahl aller Monomere (i) und (ii), d.h. aller beim Polymerisieren eingesetzter Monomere. Die Gesamtzahl aller Monomere beträgt 100 mol%. Sehr bevorzugt ist 0 bis 34 mol% der Monomere (ii-6), besonders bevorzugt 0,1 bis 34 mol% und ganz besonders bevorzugt 1 bis 27 mol%.

Bevorzugt ist ein Polymer P, bei dessen Polymerisieren weniger als 5 mol% Acrylamid als Monomer (ii) eingesetzt wird, sehr bevorzugt weniger als 1 mol% Acrylamid und besonders bevorzugt kein Acrylamid eingesetzt wird.

Bevorzugt ist ein Polymer P, das erhältlich ist durch Polymerisieren von

- (i) 50 bis 85 mol% eines Monomers der Formel I,
- (ii) 15 bis 50 mol% eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomere, die von einem Monomer der Formel I verschieden sind,

5 wobei unter den Monomeren (ii)

- (ii-7) 0 bis 1 mol% eines Monomers, das mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen, die nicht konjugiert sind, aufweist und das von einem diallylsubstituierten Amin, das genau zwei ethylenische Doppelbindungen aufweist, verschieden ist, enthalten sind,

10

und optional durch ein anschliessendes teilweises oder vollständiges Hydrolysieren der in das Polymer P einpolymerisierten Einheiten der Monomere (i).

Die Gehaltsangabe zu den Monomeren (ii-7) in mol% bezieht sich auf die Gesamtzahl aller Monomere (i) und (ii), d.h. aller beim Polymerisieren eingesetzter Monomere. Die Gesamtzahl aller Monomere beträgt 100 mol%. Sehr bevorzugt ist 0 bis 0,5 mol% der Monomere (ii-7), besonders bevorzugt 0,001 bis 0,5 mol% und ganz besonders bevorzugt 0,01 bis 0,1 mol%.

15

Bevorzugt ist ein Polymer P, das erhältlich ist durch Polymerisieren von

- (i) 50 bis 85 mol% eines Monomers der Formel I,
- (ii) 15 bis 50 mol% eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomere, die von einem Monomer der Formel I verschieden sind,

20

wobei unter den Monomeren (ii)

- (ii-8) 0 bis 5 mol% eines ethylenisch ungesättigten Monomers, das von den Monomeren (i) und (ii-1) bis (ii-7) verschieden ist, enthalten sind,

25

und optional durch ein anschliessendes teilweises oder vollständiges Hydrolysieren der in das Polymer P einpolymerisierten Einheiten der Monomere (i).

Die Gehaltsangabe zu den Monomeren (ii-7) in mol% bezieht sich auf die Gesamtzahl aller Monomere (i) und (ii), d.h. aller beim Polymerisieren eingesetzter Monomere. Die Gesamtzahl aller Monomere beträgt 100 mol%. Sehr bevorzugt ist 0 bis 3 mol% der Monomere (ii-8), besonders bevorzugt 0,1 bis 3 mol% und ganz besonders bevorzugt 1 bis 2 mol%.

30

Bevorzugt ist ein Polymer P, das erhältlich ist durch Polymerisieren von

- (i) 50 bis 85 mol% eines Monomers der Formel I
- (ii-1) 15 bis 50 mol% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze,
- (ii-2) 0 bis 35 mol% Acrylnitril oder Methacrylnitril,
- (ii-3) 0 bis 35 mol% Vinylacetat,
- (ii-4) 0 bis 35 mol% einer monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäure, einer monoethylenisch ungesättigten Phosphonsäure, eines mono-

40

- 5 ethylenisch ungesättigten Mono- oder Diesters der Phosphorsäure oder einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen, die von Methacrylsäure verschieden ist, oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze,
- (ii-5) 0 bis 35 mol% eines quaternisierten, monoethylenisch ungesättigten Monomers, eines monoethylenisch ungesättigten Monomers, das mindestens eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe trägt und dessen mindestens eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe bei pH 7 protoniert ist, oder eines diallylsubstituierten Amins, das genau zwei ethylenische Doppelbindungen aufweist und quaternisiert oder bei pH 7 protoniert ist, oder deren Salzform,
- 10 (ii-6) 0 bis 35 mol% eines monoethylenisch ungesättigten Monomers, das bei pH 7 keine Ladung trägt und von Acrylnitril, Methacrylnitril und Vinylacetat verschieden ist, oder eines ethylenisch ungesättigten Monomers, dessen genau zwei ethylenische Doppelbindungen konjugiert sind und das bei pH 7 keine Ladung trägt,
- 15 (ii-7) 0 bis 2 mol% eines Monomers, das mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen, die nicht konjugiert sind, aufweist, und das von einem diallylsubstituierten Amin, das genau zwei ethylenische Doppelbindungen aufweist, verschieden ist,
- 20 (ii-8) 0 bis 10 mol% eines ethylenisch ungesättigten Monomers, das von den Monomeren (i) und (ii-1) bis (ii-7) verschieden ist, und optional durch ein sich anschliessendes teilweises oder vollständiges Hydrolysierens der in das Polymer P einpolymerisierten Einheiten der Monomere der Formel (I) unter Bildung von primären Aminogruppen oder Amidgruppen, wobei die Estergruppe von einpolymerisiertem Vinylacetat teilweise oder vollständig hydrolysiert wird, wobei die Gesamtmenge aller Monomere (i) und (ii-1) bis (ii-8) 100 mol% beträgt und mol% sich auf die Gesamtmenge aller Monomere (i) und (ii-1) bis (ii-8) bezieht. Sehr bevorzugt ist ein Gehalt an (i) von 50 bis 83 mol% und an (ii-1) von 17 bis 50 mol%. Besonders bevorzugt ist ein Gehalt an (i) von 55 bis 82 mol% und an (ii-1) von 18 bis 45 mol%. Ganz besonders bevorzugt ist ein Gehalt an (i) von 60 bis 81 mol% und an (ii-1) von 19 bis 40 mol%. Speziell bevorzugt ist ein Gehalt an (i) von 62 bis 80 mol% und an (ii-1) von 20 bis 38 mol%.
- 30
- 35
- 40 Bevorzugt ist ein Polymer P, das erhältlich ist durch Polymerisieren von
- (i) 50 bis 85 mol% eines Monomers der Formel I

(ii-1) 15 bis 50 mol% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze,

(ii-2) 0 bis 35 mol% Acrylnitril oder Methacrylnitril,

(ii-3) 0 bis 35 mol% Vinylacetat,

5 und optional durch ein sich anschliessendes teilweises oder vollständiges Hydrolysierens der in das Polymer P einpolymerisierten Einheiten der Monomere der Formel (I) unter Bildung von primären Aminogruppen oder Amidgruppen, wobei die Estergruppe von einpolymerisiertem Vinylacetat teilweise oder vollständig hydrolysiert wird, wobei die Gesamtmenge aller Monomere (i), (ii-1), (ii-2) und (ii-3) 100
10 mol% beträgt und mol% sich auf die Gesamtmenge aller Monomere (i), (ii-1), (ii-2) und (ii-3) bezieht. Sehr bevorzugt ist ein Gehalt an (i) von 50 bis 83 mol% und an (ii-1) von 17 bis 50 mol%. Besonders bevorzugt ist ein Gehalt an (i) von 55 bis 82 mol% und an (ii-1) von 18 bis 45 mol%. Ganz besonders bevorzugt ist ein Gehalt an (i) von 60 bis 81 mol% und an (ii-1) von 19 bis 40 mol%. Speziell bevorzugt ist ein
15 Gehalt an (i) von 62 bis 80 mol% und an (ii-1) von 20 bis 38 mol%.

Bevorzugt ist ein Polymer P, das erhältlich ist durch Polymerisieren von

(i) 50 bis 85 mol% eines Monomers der Formel I

(ii-1) 15 bis 50 mol% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze,

(ii-2) 0 bis 35 mol% Acrylnitril oder Methacrylnitril,

20 und optional durch ein sich anschliessendes teilweises oder vollständiges Hydrolysierens der in das Polymer P einpolymerisierten Einheiten der Monomere der Formel (I) unter Bildung von primären Aminogruppen oder Amidgruppen, wobei die
25 Gesamtmenge aller Monomere (i), (ii-1) und (ii-2) 100 mol% beträgt und mol% sich auf die Gesamtmenge aller Monomere (i), (ii-1) und (ii-2) bezieht. Sehr bevorzugt ist ein Gehalt an (i) von 50 bis 83 mol% und an (ii-1) von 17 bis 50 mol%. Besonders bevorzugt ist ein Gehalt an (i) von 55 bis 82 mol% und an (ii-1) von 18 bis 45 mol%. Ganz besonders bevorzugt ist ein Gehalt an (i) von 60 bis 81 mol% und an (ii-1) von
30 19 bis 40 mol%. Speziell bevorzugt ist ein Gehalt an (i) von 62 bis 80 mol% und an (ii-1) von 20 bis 38 mol%.

Das Verfahren wird bevorzugt in einer Papiermaschine durchgeführt. Die Papiermaschine hat bevorzugt eine Ausstattung, die eine erste Siebpartie mit dem ersten Sieb, das eine erste
35 Sieboberseite und eine erste Siebunterseite hat, eine zweite Siebpartie mit dem zweiten Sieb, das eine zweite Sieboberseite und eine zweite Siebunterseite hat, eine Sprühvorrichtung enthaltend die Sprühlösung oder Sprühsuspension, eine Pressenpartie und eine Trockenpartie mit
40 beheizten Zylindern umfasst, und in der Papiermaschine diese in der Reihenfolge erste Siebpartie und zweite Siebpartie, gefolgt von der Sprühvorrichtung, danach die Pressenpartie und danach die Trockenpartie angeordnet sind. Die Sprühvorrichtung befindet sich dabei bevorzugt am Ende der ersten Siebpartie und zweiten Siebpartie. In der Papiermaschine erfolgt der Schritt

(A) in der ersten Siebpartie, der Schritt (B) erfolgt in der zweiten Siebpartie, der Schritt (C) erfolgt vor der Pressenpartie, bevorzugt am Ende der ersten Siebpartie und der zweiten Siebpartie, der Schritt (D) erfolgt vor oder am Anfang der Pressenpartie, der Schritt (E) erfolgt in der Pressepartie und der Schritt (F) erfolgt in der Trockenpartie. Die Sprühvorrichtung umfasst bevorzugt mindestens eine Düse, sehr bevorzugt eine oder mehrere Düsen, die das Versprühen der Sprühlösung oder Sprühsuspension unter einem Überdruck von 0,5 bis 4,5 bar gegenüber dem Umgebungsdruck ermöglicht. Die erste Faserstoffsuspension und die zweite Faserstoffsuspension durchlaufen die Papiermaschine unter Entwässern auf einem Sieb, Besprühen von mindestens einer Flächenseite, Zusammenfügen, Entwässern durch Pressen und Entwässern durch Wärmezufuhr zu einem mehrlagigen Papier in Richtung von den Siebpartien hin zur Trockenpartie.

Die Bevorzugungen für das Verfahren zur Herstellung von mehrlagigem Papier gelten auch für die weiteren Gegenstände der Erfindung.

15

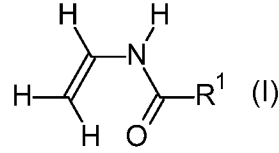
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein getrocknetes mehrlagiges Papier, das erhältlich ist durch ein Verfahren enthaltend die Schritte

- (A) Entwässern einer ersten wässrigen Faserstoffsuspension, die einen Trockengehalt zwischen 0,1 Gew.-% und 6 Gew.-% aufweist, auf einem ersten Sieb, wodurch eine erste Faserstoffbahn, die einen Trockengehalt zwischen 14 Gew.-% und 25 Gew.-% aufweist, entsteht,
- (B) Entwässern einer zweiten wässrigen Faserstoffsuspension, die einen Trockengehalt zwischen 0,1 Gew.-% und 6 Gew.-% aufweist, auf einem zweiten Sieb, wodurch eine zweite Faserstoffbahn, die einen Trockengehalt zwischen 14 Gew.-% und 25 Gew.-% aufweist, entsteht,
- (C) Besprühen der ersten Faserstoffbahn, der zweiten Faserstoffbahn oder der ersten Faserstoffbahn und der zweiten Faserstoffbahn auf mindestens einer Flächenseite mit einer Sprühlösung oder Sprühsuspension, wodurch mindestens eine besprühte Faserstoffbahn, die eine besprühte Flächenseite hat, entsteht,
- (D) Zusammenfügen der ersten Faserstoffbahn mit der zweiten Faserstoffbahn, von denen mindestens eine der beiden eine besprühte Faserstoffbahn ist, derart, dass mindestens eine besprühte Flächenseite der beiden Faserstoffbahnen die Kontaktflächenseite zur anderen Faserstoffbahn bildet und die Faserstoffbahnen in ihrer gesamten Breite übereinander liegen, wodurch ein Lagenverbund entsteht,
- (E) Entwässern des Lagenverbunds durch Pressen, wodurch ein teilentwässerter Lagenverbund entsteht,
- (F) Entwässern des teilentwässerten Lagenverbunds durch Wärmezufuhr, wodurch das getrocknete mehrlagige Papier entsteht,
- wobei die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält
- (c-a) Wasser

40

(c-b) mindestens ein wasserlösliches Polymer P, das erhältlich ist durch Polymerisieren von

(i) 40 bis 85 mol% eines Monomers der Formel I



5 in der R¹ = H oder C₁-C₆-Alkyl bedeutet,

(ii) 15 bis 60 mol% eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomere, die von einem Monomer der Formel I verschieden sind,

wobei die Gesamtmenge aller Monomere (i) und (ii) 100 mol% beträgt,

und optional durch ein sich anschliessendes teilweises oder vollständiges Hydrolysierens der in das Polymer P einpolymerisierten Einheiten der Monomere der Formel (I) unter Bildung von primären Aminogruppen oder Amidogruppen,

10

wobei der Anteil von Wasser mindestens 75 Gew.-% bezogen auf die Sprühlösung oder die Sprühsuspension beträgt.

15 Das mehrlagige getrocknete Papier ist bevorzugt erhältlich aus einem Verfahren, bei dem die Sprühlösung oder Sprühsuspension einen pH-Wert von 5,5 oder grösser hat.

Bevorzugt wird der Trockengehalt bestimmt durch Trocknung bei 105°C bis zur Massenkonzanz.

20

Das getrocknete mehrlagige Papier weist bevorzugt einen Trockengehalt von mindestens 88 Gew.-% auf.

25 Das getrocknete mehrlagige Papier ist bevorzugt aus zwei Lagen hergestellt, sehr bevorzugt aus einer Lage mit einer Grammatur von 20 bis 60 g / m² und einer Lage mit 60 bis 100 g / m².

Das getrocknete mehrlagige Papier weist bevorzugt eine innere Festigkeit von 200 bis 450 J / m² auf, sehr bevorzugt von 210 bis 400 J / m² und besonders bevorzugt von 230 bis 380 J / m², wobei die innere Festigkeit jener der Tappi -Vorschrift T833 pm-94 entspricht.

30

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Papiermaschine, deren Ausstattung eine erste Siebpartie mit einem ersten Sieb, das eine erste Sieboberseite und eine erste Siebunterseite hat, eine zweite Siebpartie mit einem zweiten Sieb, das eine zweite Sieboberseite und eine zweite Siebunterseite hat, eine Sprühvorrichtung, eine Pressenpartie und eine Trockenpartie mit beheizbaren Zylindern umfasst, und in der Papiermaschine diese in der Reihenfolge erste Siebpartie und zweite Siebpartie, gefolgt von der Sprühvorrichtung, danach die Pressenpartie und danach die Trockenpartie angeordnet sind, wobei die Sprühvorrichtung eine Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält,

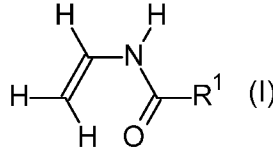
35

wobei die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält

(c-a) Wasser

(c-b) mindestens ein wasserlösliches Polymer P, das erhältlich ist durch Polymerisieren von

5 (i) 40 bis 85 mol% eines Monomers der Formel I



in der R¹ = H oder C₁-C₆-Alkyl bedeutet,

(ii) 15 bis 60 mol% eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomere, die von einem Monomer der Formel I verschieden sind,

10 wobei die Gesamtmenge aller Monomere (i) und (ii) 100 mol% beträgt, und optional durch ein sich anschließendes teilweises oder vollständiges Hydrolysierens der in das Polymer P einpolymerisierten Einheiten der Monomere der Formel I unter Bildung von primären Amino- oder Amidgruppen,

15 wobei der Anteil von Wasser mindestens 75 Gew.-% bezogen auf die Sprühlösung oder die Sprühsuspension beträgt,

und die Papiermaschine geeignet ist für ein Verfahren zur Herstellung von getrocknetem mehrlagigem Papier enthaltend die Schritte

20 (A) Entwässern einer ersten wässrigen Faserstoffsuspension, die einen Trockengehalt zwischen 0,1 Gew.-% und 6 Gew.-% aufweist, auf dem ersten Sieb, wodurch eine erste Faserstoffbahn, die einen Trockengehalt zwischen 14 Gew.-% und 25 Gew.-% aufweist, entsteht,

25 (B) Entwässern einer zweiten wässrigen Faserstoffsuspension, die einen Trockengehalt zwischen 0,1 Gew.-% und 6 Gew.-% aufweist, auf dem zweiten Sieb, wodurch eine zweite Faserstoffbahn, die einen Trockengehalt zwischen 14 Gew.-% und 25 Gew.-% aufweist, entsteht,

(C) Besprühen der ersten Faserstoffbahn, der zweiten Faserstoffbahn oder der ersten Faserstoffbahn und der zweiten Faserstoffbahn auf mindestens einer Flächenseite mit der Sprühlösung oder Sprühsuspension aus der Sprühvorrichtung, wodurch mindestens eine besprühte Faserstoffbahn, die eine besprühte Flächenseite hat, entsteht,

30 (D) Zusammenfügen der ersten Faserstoffbahn mit der zweiten Faserstoffbahn, von denen mindestens eine der beiden eine besprühte Faserstoffbahn ist, derart, dass mindestens eine besprühte Flächenseite der beiden Faserstoffbahnen die Kontaktflächenseite zur anderen Faserstoffbahn bildet und die Faserstoffbahnen in ihrer gesamten Breite übereinander liegen, wodurch ein Lagenverbund entsteht,

35 (E) Entwässern des Lagenverbunds durch Pressen, wodurch ein teilentwässertem Lagenverbund entsteht,

(F) Entwässern des teilentwässerten Lagenverbunds durch Wärmezufuhr, wodurch das getrocknete mehrlagige Papier entsteht.

Die Sprühlösung oder Sprühsuspension in der Sprühhvorrichtung hat bevorzugt einen pH-Wert von 5,5 oder grösser.

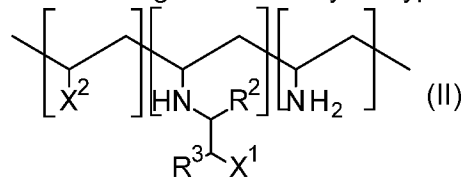
- 5 Bevorzugt wird der Trockengehalt bestimmt durch Trocknung bei 105°C bis zur Massenkonzanz.

10 Bevorzugt ist eine Papiermaschine, die eine Vorrichtung zur Erzeugung eines Unterdrucks auf der ersten Siebunterseite oder der zweiten Siebunterseite hat. Sehr bevorzugt ist eine Papiermaschine, die eine Vorrichtung zur Erzeugung eines Unterdrucks auf der ersten Siebunterseite und eine Vorrichtung zur Erzeugung eines Unterdrucks auf der zweiten Siebunterseite hat.

15 Bevorzugt ist eine Papiermaschine, deren erste Siebpartie und deren zweite Siebpartie derart angeordnet sind, dass die erste Faserstoffbahn und die zweite Faserstoffbahn gemeinsam aus einer Sprühhvorrichtung besprüht werden, das Besprühen zwischen dem Ende der beiden Siebpartien und dem Beginn der Pressenpartie erfolgt und die beiden besprühten Flächenseiten der ersten Faserstoffbahn und der zweiten Faserstoffbahn beim Zusammenfügen in Kontakt miteinander kommen.

20 Eine andere Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von getrocknetem mehrlagigem Papier, bei dem im Vergleich zu dem vorherigen Verfahren das dortige Polymer P durch ein Polymer PA ersetzt ist. Die Gegenstände dieser anderen Erfindung sind neben dem genannten Verfahren auch das entsprechende durch dieses Verfahren erhältliche Papier und eine für dieses Verfahren geeignete Papiermaschine, die eine Sprühhvorrichtung enthaltend die wässrige Sprühlösung oder Sprühsuspension mit Polymer PA enthält. Das Polymer PA, das von einem Polymer P verschieden ist, ist ein Michael-System-modifiziertes Polymer, das primäre Amingruppen enthält, ein alkyliertes Polyvinylamin, das primäre Amingruppen enthält, oder ein Propfpolymerisationspolymer, das primäre Amingruppen enthält.

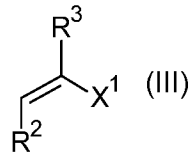
30 Ein Michael-System-modifiziertes Polymer, das primäre Amingruppen enthält, ist erhältlich durch Umsetzung von Michaelssystemen mit einem Ausgangspolymer, das primäre Amingruppen enthält. Diese Umsetzung zu dem dargestellten Polymertyp der Formel II



ist in der WO 2007/136756 beschrieben.

35 Unter Michaelssystemen werden Verbindungen mit einer ungesättigten Doppelbindung, die konjugiert zu einer elektronenziehenden Gruppe stehen, verstanden. Geeignete Michaelssysteme werden durch die Formel III beschrieben.

41



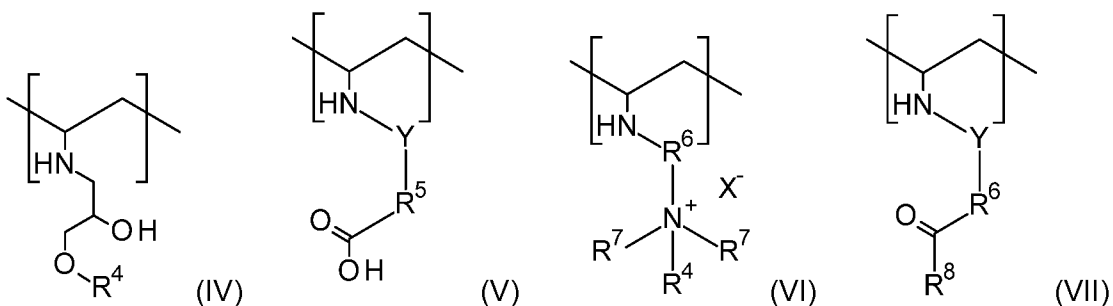
wobei R^2 und R^3 unabhängig voneinander für H, Alkyl, Alkenyl, Carbonyl, Carboxyl oder Carboxamid stehen und X^1 für eine elektronenziehende Gruppe oder ein elektronenziehendes Amin steht.

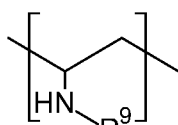
5

Beispielhafte Michaelsysteme sind Acrylamid, N-Alkylacrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Alkylmethacrylamid, N-(2-Methylpropansulfonsäureacrylamid, N-(Glycolsäure)acrylamid, N-[3-(Propyl)trimethylammoniumchlorid]acrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrolein, Methylacrylat, Alkylacrylat, Methylmethacrylat, Alkylmethacrylat, Arylacrylat, Arylmethacrylate, [2-(Methacryloyloxy)ethyl]-trimethylammoniumchlorid, N-[3-(Dimethyl-amino)propyl]methacrylamid, N-Ethylacrylamid, 2-Hydroxyethylacrylat, 3-Sulfopropylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Glycidylmethacrylate, Pentafluorphenylacrylat, Ethylendiacylat, Ethylendimethacrylat, Heptafluorobuty-1-acrylat, Poly(methylmethacrylat), Acryloylmorpholine, 3-(Acryloyloxy)-2-hydroxypropylmethacrylat, Dialkylmaleat, Dialkylitaconat, Dialkylfumarat, 2-Cyanoethylacrylat, Carboxyethylacrylat, Phenylthioethylacrylat, 1-Adamantylmethacrylat, Dimethylaminoneopentylacrylat, 2-(4-benzoyl-3-hydroxyphenoxy)ethylacrylat und Dimethylaminoethylmethacrylat.

Bevorzugt wird als Michaelsystem Acrylamid. Die Michaelsysteme werden in einer Menge von 1 bis 75 Mol% bezogen auf die primären Aminogruppen und/oder Amidgruppen eingesetzt. Die Reaktionsbedingungen für die Umsetzung sind in der WO2007/136756 beschrieben, auf deren Offenbarung ausdrücklich Bezug genommen wird.

Ein alkyliertes Polyvinylamin, das primäre Aminogruppen enthält, wird durch Umsetzungen der primären Aminogruppen und/oder Amidgruppen der Polyvinylamine erhalten. Diese Umsetzung ist in der WO 2009/017781 beschrieben ebenso wie Reaktionsbedingungen. Die Umsetzungsprodukte enthalten bevorzugt Struktureinheiten ausgewählt aus der Gruppe der Polymereinheiten (IV), (V), (VI), (VII) und (VIII)





(VIII), wobei

- X⁻ ein Anion, vorzugsweise, Chlorid, Bromid oder Iodid,
 Y Carbonyl oder Methylene oder eine Einfachbindung,
 R⁴ Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C₁-C₂₂-Alkyl,
 5 R⁵ lineares oder verzweigtes C₁-C₁₅-Alkylen, oder lineares oder verzweigtes C₁-C₁₅-Alkenylen,
 R⁶ lineares oder verzweigtes C₁-C₁₂-Alkylen, das gegebenenfalls mit Hydroxyl substituiert ist, bevorzugt -CH₂CH(OH)CH₂- oder -CH₂-CH₂-,
 R⁷ Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C₁-C₂₂-Alkyl, bevorzugt Methyl oder Ethyl,
 10 R⁸ Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C₁-C₂₂-Alkyl, lineares oder verzweigtes C₁-C₂₂-Alkoxy, lineares oder verzweigtes C₁-C₂₂ Dialkylamin, bevorzugt Amino,
 R⁹ lineares oder verzweigtes C₁-C₁₂-Alkylen, bevorzugt -CH₂-CH₂-,
 R¹⁰ Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C₁-C₂₂-Alkyl, bevorzugt Methyl oder Ethyl, ist.
- 15 Umsetzungsprodukte, die Einheiten der Formel IV enthalten, sind durch polymeranaloge Umsetzung der primären Aminogruppen von Polyvinylaminen mit Alkylierungsmitteln erhältlich. Die Alkylierung kann weiterhin erfolgen mit Alkylglycidylethern, Glycidol (2,3-Epoxy-1-propanol) oder Chlorpropandiol. Bevorzugte Alkylglycidylether sind Butylglycidylether, 2-Ethylhexylglycidylether, Hexadecylglycidylether und C₁₂/C₁₄ Glycidylether. Die Umsetzung mit Alkylglycidylethern
 20 wird im Allgemeinen in Wasser durchgeführt, kann aber auch in wässrig/organischen Lösungsmittelmischungen erfolgen.
- Umsetzungsprodukte enthalten Einheiten der Formel V und VII sind durch polymeranaloge Um-
 25 setzung der primären Aminogruppen der Polyvinylamine mit Alkylierungsmitteln oder Acylierungsmitteln erhältlich.
- Derartige Alkylierungsmittel werden ausgewählt unter Chloressigsäure, Salze der Chloressigsäure, Bromessigsäure, Salze der Bromessigsäure, halogensubstituierte Alkansäureacrylamide und halogensubstituierte Alkensäureacrylamide, 3-Chlor-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid, 2-(Diethylamino)ethylchloridhydrochlorid, (Dialkylamino)alkylchloriden wie 2-(Dimethylamino)ethylchlorid, 3-Chlor-2-hydroxypropylalkyl-dimethylammoniumchloriden wie 3-Chlor-2-hydroxypropyllauryldimethylammoniumchlorid, 3-Chlor-2-hydroxypropyl-cocoalkyl-dimethylammoniumchlorid, 3-Chlor-2-hydroxypropylstearyldimethylammoniumchlorid, (Haloalkyl)trimethylammoniumchloride wie (4-Chlorbutyl)trimethylammoniumchlorid, (6-Chlorhexyl)trimethylammoniumchlorid, (8-Chloroctyl)trimethylammoniumchlorid und Glycidylpropyltrimethylammoniumchlorid.
 30
 35

Derartige Acylierungsmittel werden ausgewählt unter Succinsäureanhydrid, substituierte Succinsäureanhydride, die mit linearem oder vernetzten C₁-C₁₈-Alkyl oder linearem oder vernetzten C₁-C₁₈-Alkenyl substituiert sind, Maleinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, 3-Methylglutarsäureanhydrid, 2,2-Dimethylsuccinsäureanhydrid, cyclischen Alkylcarbonsäureanhydriden, cyclischen Alkenylcarbonsäureanhydriden und Alkenylsuccinsäureanhydride (ASA).

Ein Pfropfpolymerisationspolymer, das primäre Amingruppen enthält, sind beispielsweise hydrolysierte Pfropfpolymerisate von beispielsweise N-Vinylformamid auf Polyalkylenglykolen, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylformamiden, Polysacchariden wie Stärke, Oligosacchariden oder Monosacchariden. Die Pfropfpolymerisate sind dadurch erhältlich, dass man beispielsweise N-Vinylformamid in wässrigem Medium in Gegenwart mindestens einer der genannten Pfropfgrundlagen gegebenenfalls zusammen mit copolymerisierbaren anderen Monomeren radikalisch polymerisiert und die aufgepfropften Vinylformamideinheiten anschließend in bekannter Weise zu einpolymerisierten Vinylamineinheiten hydrolysiert. Solche Pfropfpolymerisate werden beispielsweise in der DE-A-19515943, DE-A- 4127733 und DE-A-10041211 beschrieben.

Beispiele

Die Prozentangaben in den Beispielen sind Gewichtsprozent, sofern nicht anders angegeben ist.

A) Additive

A-1) Methoden zur Charakterisierung der Polymere

Der Festgehalt wird bestimmt, indem 0,5 bis 1,5 g der Polymerlösung in einem Blechdeckel mit 4 cm Durchmesser verteilt wird und anschließend in einem Umlufttrockenschrank bei 140°C 120 Minuten getrocknet wird. Das Verhältnis der Masse der Probe nach Trocknung unter obigen Bedingungen zur eingewogenen Probenmasse multipliziert mit 100 ergibt den Festgehalt der Polymerlösung in Gew.-%. Die Trocknung erfolgt bei Umgebungsdruck, gegebenenfalls 101,32 KPa, ohne dass eine Korrektur für eine Abweichung, die sich durch Wetter und Meereshöhe ergibt, vorgenommen wird.

Der Hydrolysegrad ist der Anteil in % der hydrolysierten N-CHO-Gruppen der bei der Polymerisation eingesetzten N-Vinylformamid-Monomeren an der Gesamtmenge des bei der Polymerisation eingesetzten N-Vinylformamids. Die Bestimmung des Hydrolysegrads der Homopolymere bzw. Copolymere, bei denen N-Vinylformamid bei der Polymerisation eingesetzt ist und die der Hydrolyse unterzogen sind, wird durch enzymatische Analyse der bei der Hydrolyse freigesetzten Ameisensäure bzw. Formiate bestimmt (Testset der Firma Boehringer Mannheim).

40

Der Polymergehalt gibt den Gehalt an Polymer ohne Gegenionen in der wässrigen Lösung in Gew.-% an, d.h. Gegenionen werden nicht berücksichtigt. Der Polymergehalt ist die Summe der Gewichtsanteile aller Struktureinheiten des Polymers in g, die in 100 g der wässrigen Lösung vorhanden sind. Seine Ermittlung erfolgt rechnerisch. Dazu werden potentiell ladungstragende

5 Struktureinheiten in der geladenen Form einberechnet, d.h. z.B. Aminogruppen in der protonierten Form und Säuregruppen in der deprotonierten Form. Gegenionen der geladenen Struktureinheiten wie ein Natriumkation, Chlorid, Phosphat, Formiat, Acetat usw. werden nicht berücksichtigt. Die Berechnung kann in der Weise erfolgen, dass für einen Ansatz ausgehend von den Einsatzmengen an Monomeren, gegebenenfalls einem Hydrolysegrad gewisser Monomere und

10 gegebenenfalls einem Anteil an Reaktanden, der polymeranalog durch Reaktion mit dem Polymer unter Ausbildung einer kovalenten Bindung umgesetzt wird, die molaren Mengen der am Ende der Reaktion vorhandenen Struktureinheiten des Polymers ermittelt und diese mit Hilfe der molaren Massen der Struktureinheiten in Gewichtsanteile umgerechnet werden. Hierzu wird von ein vollständiger, d.h. 100%iger Umsatz aller eingesetzten Monomere bzw. allgemein Re-

15 aktanden angenommen. Die Summe der Gewichtsanteile ergibt die Gesamtmenge des Polymers in diesem Ansatz. Der Polymergehalt ergibt sich aus dem Verhältnis der Gesamtmenge an Polymer zur Gesamtmasse des Ansatzes. Die Gesamtmasse des Ansatzes enthält neben der vorgenannten Gesamtmenge an Polymer folglich Reaktionsmedium, gegebenenfalls Kationen oder Anionen sowie alles zum Reaktionsansatz Zugegebene, das nicht als ins Polymer eingebaut angenommen wird. Abgezogen werden aus dem Reaktionsansatz entfernte Stoffe (z.B. gegebenenfalls abdestilliertes Wasser etc.).

Der Gesamtgehalt an primären Aminogruppen und / oder Amidgruppen kann analog der vorstehend für den Polymergehalt beschriebenen Vorgehensweise erfolgen. Ausgehend von den

25 Einsatzmengen an Monomere, dem analytisch bestimmten Hydrolysegrad, dem mit ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmten Verhältnis von Amidgruppen zu primären Aminogruppen und gegebenenfalls dem Anteil, der polymeranalog durch Reaktion mit dem Polymer unter Ausbildung einer kovalenten Bindung umgesetzt wurde, wird die molare Zusammensetzung der am Ende der Reaktion vorhandenen Struktureinheiten des Polymers ermittelt. Mit Hilfe der Molmasse der

30 einzelnen Struktureinheiten kann daraus der molare Anteil an primären Aminogruppen und/oder Amidineinheiten in meq errechnet werden, der sich in 1 g Polymer befindet. Bei der Bestimmung mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie kann die Fläche der Formiatgruppe HCOO^- (173 [ppm]) ins Verhältnis mit der Fläche der Amidgruppe $-\text{N}=\text{CH}-\text{N}-$ (152 ppm) gesetzt werden.

35 Die K-Werte werden nach H. Fikentscher, Cellulosechemie, Band 13, 48-64 und 71-74 unter den jeweils angegebenen Bedingungen gemessen. Die Angaben in Klammer geben die Konzentration der Polymerlösung basierend auf dem Polymergehalt sowie das Lösungsmittel an. Die Messungen wurden bei 25°C und einem pH-Wert von 7,5 durchgeführt.

Das gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w wird mit statischer Lichtstreuung bestimmt. Dazu wird die Probe in einer 1000 millimolaren Kochsalzlösung bei einem pH-Wert von 9,0 gelöst. Das M_w wird in Dalton angegeben.

- 5 Das in den Beispielen der Polymerisationen unter A-2) und der Hydrolysen unter A-3) verwandte Wasser ist vollständig entsalzt.

A-2) Polymerisationen

10 Beispiel P-P1: P1 (Polymer VFA = 100 mol%, K-Wert 90)

Als Zulauf 1 werden 234 g N-Vinylformamid bereitgestellt.

Als Zulauf 2 werden 1,2 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid in 56,8 g Wasser bei Raumtemperatur gelöst.

- 15 In einer 2 L Glasapparatur mit Ankerrührer, absteigendem Kühler, Innenthermometer und Stickstoffeinleitungsrohr werden 1080,0 g Wasser und 2,5 g 75 gew.-%ige Phosphorsäure vorgelegt. Bei einer Drehzahl von 100 UpM werden 2,1 g einer 25 gew.-%igen Natronlauge zugegeben, so dass ein pH von 6,6 erreicht wird. Die Vorlage wird auf 73°C erhitzt und der Druck in der Apparatur so weit reduziert, dass die Reaktionsmischung bei 73°C gerade zu sieden beginnt (ca. 350 mbar). Dann werden die Zuläufe 1 und 2 gleichzeitig gestartet. Bei konstanten 73°C wird der
- 20 Zulauf 1 in einer Stunde und 15 Minuten und der Zulauf 2 in 2 Stunden zudosiert. Nach Beendigung der Zugabe von Zulauf 2 wird das Reaktionsgemisch drei weitere Stunden bei 73 °C nachpolymerisiert. Während der gesamten Polymerisation und Nachpolymerisation werden ca. 190 g Wasser abdestilliert. Anschließend wird unter Normaldruck der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt.
- 25 Erhalten wird eine leicht gelbe, viskose Lösung mit einem Festgehalt von 19,7 Gew.-% und einem Polymergehalt von 19,5 Gew.-%. Der K-Wert des Polymers beträgt 90 (0,5 gew.-%ig in Wasser). Das M_w beträgt 0,34 Mio. Dalton. Der pH-Wert wird aufgrund des eingesetzten Puffers bei 6 bis 7 erwartet.

30 Beispiel P-P2: P2 (Copolymer VFA/Na-Acrylat = 70 mol%/30mol%, K-Wert 122)

Als Zulauf 1 werden eine Mischung aus 330 g Wasser, 217,8 g wässrige 32 gew.-%ige Na-Acrylatlösung, die auf pH 6,4 eingestellt ist, und 124,2 g N-Vinylformamid bereitgestellt.

Als Zulauf 2 werden 0,3 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid in 66,8 g Wasser bei Raumtemperatur gelöst.

- 35 Als Zulauf 3 werden 0,2 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid in 17,4 g Wasser bei Raumtemperatur gelöst.

- In einer 2 L Glasapparatur mit Ankerrührer, absteigendem Kühler, Innenthermometer und Stickstoffeinleitungsrohr werden 668,3 g Wasser und 1,9 g 75 gew.-%ige Phosphorsäure vorgelegt. Bei einer Drehzahl von 100 UpM werden 3,1 g einer 25 gew.-%igen Natronlauge zugegeben, so
- 40 dass ein pH von 6,6 erreicht wird. Die Vorlage wird auf 73°C erhitzt und der Druck in der Appa-

ratur auf ca. 340 mbar reduziert, so dass die Reaktionsmischung bei 73°C gerade zu sieden beginnt. Dann werden die Zuläufe 1 und 2 gleichzeitig gestartet. Bei konstanten 73°C wird der Zulauf 1 in zwei Stunden und der Zulauf 2 in 3 Stunden zudosiert. Nach Beendigung der Zugabe von Zulauf 2 wird das Reaktionsgemisch 2 weitere Stunde bei 73 °C nachpolymerisiert. Dann
5 wird der Zulauf 3 in 5 min zugegeben und weitere zwei Stunden bei 73°C nachpolymerisiert. Während der gesamten Polymerisation und Nachpolymerisation werden ca. 190 g Wasser abdestilliert. Anschließend wird unter Normaldruck der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt. Erhalten wird eine leicht gelbe, viskose Lösung mit einem Festgehalt von 15,9 Gew.-% und einem Polymergehalt von 15,6 Gew.-%. Der K-Wert des Copolymers beträgt 122 (0,1 gew.-%ig in
10 5 gew.-%iger wässriger NaCl-Lösung). Das Mw beträgt 2,2 Mio Dalton.

Beispiel P-P3: P3 (Copolymer VFA/Na-Acrylat = 70 mol%/30mol%, K-Wert 85)

Als Zulauf 1 werden eine Mischung aus 240,0 g Wasser, 176,5 g wässrige 32%ige Na-Acrylatlösung, die auf pH 6,4 eingestellt ist, und 100,6 g N-Vinylformamid bereitgestellt.
15 Als Zulauf 2 werden 5,8 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid in 164,2 g Wasser bei Raumtemperatur gelöst.
Als Zulauf 3 werden 5,8 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid in 164,2 g Wasser bei Raumtemperatur gelöst.
In einer 2 L Glasapparatur mit Ankerrührer, absteigender Kühler, Innenthermometer und Stickstoffeinleitungsrohr wurden 330 g Wasser und 1,2 g 85 gew.-%ige Phosphorsäure vorgelegt.
20 Bei einer Drehzahl von 100 UpM werden 4,2 g einer 25 gew.-%igen Natronlauge zugegeben, so dass ein pH von 6,6 erreicht wurde. Die Vorlage wird auf 80°C erhitzt und der Druck in der Apparatur auf ca. 450 mbar reduziert, so dass die Reaktionsmischung bei 80°C gerade zu sieden beginnt. Dann werden die Zuläufe 1 und 2 gleichzeitig gestartet und synchron in 2 h zudosiert.
25 Anschließend wird für eine weitere Stunde bei 80°C nachpolymerisiert. Danach wird der Zulauf 3 in 5 min zugeben und weitere zwei Stunden bei 80°C nachpolymerisiert. Während der gesamten Polymerisation und Nachpolymerisation werden ca. 190 g Wasser abdestilliert. Anschließend wird unter Normaldruck der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt.
Erhalten wird eine leicht gelbe, viskose Lösung mit einem Festgehalt von 16,0 Gew.-%. und einem Polymergehalt von 15,7 Gew.-%. Der K-Wert des Copolymers beträgt 85 (0,5 gew.-%ig in
30 5gew.-%iger wässriger NaCl). Das Mw beträgt 0,8 Mio. Dalton. Der pH-Wert wird aufgrund des eingesetzten Puffers bei 6 bis 7 erwartet.

Beispiel P-P4: P4 (Copolymer VFA/Na-Acrylat = 70 mol%/30mol%, K-Wert 152)

35 Als Zulauf 1 werden 0,4 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid in 81,2 g Wasser bei Raumtemperatur gelöst.
Als Zulauf 2 werden 0,6 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid in 104,7 g Wasser bei Raumtemperatur gelöst.
Als Zulauf 3 werden 212 g Wasser bereitgestellt.
40 In einer 2 L Glasapparatur mit Ankerrührer, absteigendem Kühler, Innenthermometer und Stickstoffeinleitungsrohr werden 950 g Wasser und 1,4 g 75 gew.-%ige Phosphorsäure vorgelegt.

Bei einer Drehzahl von 100 UpM werden 2,5 g einer 25 gew.-%igen Natronlauge zugegeben, so dass ein pH von 6,5 erreicht wird. Zu dieser Pufferlösung werden 144,7 g einer wässrigen 32 gew.-%ige Na-Acrylatlösung, die auf pH 6,4 eingestellt ist, und 82,5 g N-Vinylformamid gegeben. Die Vorlage wird auf 63°C erhitzt und der Druck in der Apparatur auf ca. 230 mbar reduziert, so dass die Reaktionsmischung bei 63°C gerade zu sieden beginnt. Dann wird der Zulauf 1 in 5 min zugegeben. Unter beständigem Abdestillieren von Wasser wird der Ansatz 3 h bei 63°C gehalten. Anschließend wird die Temperatur auf 75°C erhöht und der Druck auf ca. 390 mbar eingestellt, so dass auch weiterhin eine kontinuierliche Destillation sicher gestellt ist. Nach 3.5 h wird Zulauf 2 in 15 min zugegeben. Anschließend wird die Temperatur für weitere 1,25 h bei 75°C gehalten. Danach wird der Zulauf 3 in 20 min zugeben, das Vakuum gebrochen und der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt. Während der Polymerisation und Nachpolymerisation werden ca. 270 g Wasser abdestilliert.

Erhalten wird eine leicht gelbe, viskose Lösung mit einem Festgehalt von 10,2 Gew.-% und einem Polymergehalt von 9,9 Gew.-%. Der K-Wert des Copolymers beträgt 152 (0,1 gew.-%ig in 5 gew.-%iger wässriger NaCl). Das Mw beträgt 4,1 Mio. Dalton.

Beispiel P-P5: P5 (Copolymer VFA/Na-Acrylat = 60 mol%/40 mol%, K-Wert 90)

Als Zulauf 1 werden eine Mischung aus 423,5 g wässriger 32 gew.-%iger Na-Acrylatlösung, die auf pH 6,4 eingestellt ist, und 155,1 g N-Vinylformamid bereitgestellt.

Als Zulauf 2 werden 2,1 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid in 227,9 g Wasser bei Raumtemperatur gelöst.

In einer 2 L Glasapparatur mit Ankerrührer, absteigendem Kühler, Innenthermometer und Stickstoffeinleitungsrohr werden 573,4 g Wasser und 3,0 g 85 gew.-%ige Phosphorsäure vorgelegt. Bei einer Drehzahl von 100 UpM werden 5,2 g einer 25 gew.-%igen Natronlauge so zugegeben, dass ein pH von 6,6 erreicht wird. Die Vorlage wird auf 77°C erhitzt und der Druck in der Apparatur auf ca. 450 mbar reduziert, so dass die Reaktionsmischung bei 77°C gerade zu sieden beginnt. Dann werden die Zuläufe 1 und 2 gleichzeitig gestartet. Bei konstanten 77°C wird der Zulauf 1 in 1,5 Stunden und der Zulauf 2 in 2,5 Stunden zudosiert. Nach Beendigung der Zugabe von Zulauf 2 wird das Reaktionsgemisch 2,5 weitere Stunden bei 80°C nachpolymerisiert. Während der gesamten Polymerisation und Nachpolymerisation werden ca. 200 g Wasser abdestilliert. Anschließend wird unter Normaldruck der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt.

Erhalten wird eine leicht gelbe, viskose Lösung mit einem Festgehalt von 25,0 Gew.-% und einem Polymergehalt von 24,5 Gew.-%. Der K-Wert des Copolymers beträgt 90 (0,5 gew.-%ig in 5 gew.-%iger wässriger NaCl-Lösung). Das Mw beträgt 0,9 Mio. Dalton.

Beispiel P-P6: P6 (Copolymer VFA/Na-Acrylat = 80 mol%/20mol%, K-Wert 86)

Als Zulauf 1 werden eine Mischung aus 293,7 g Wasser, 243,0 g wässrige 32 gew.-%ige Na-Acrylatlösung, die auf pH 6,4 eingestellt ist, und 237,2 g N-Vinylformamid bereitgestellt.

Als Zulauf 2 werden 1,4 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid in 203,6 g Wasser bei Raumtemperatur gelöst.

In einer 2 L Glasapparatur mit Ankerrührer, absteigendem Kühler, Innenthermometer und Stickstoffeinleitungsrohr werden 659,4 g Wasser und 3,5 g 75 gew.-%ige Phosphorsäure vorgelegt. Bei einer Drehzahl von 100 UpM werden 6,0 g einer 25 gew.-%igen Natronlauge zugegeben, so dass ein pH von 6,6 erreicht wird. Die Vorlage wird auf 80°C erhitzt und der Druck in der Appa-
5 ratur auf ca. 460 mbar reduziert, so dass die Reaktionsmischung bei 80°C gerade zu sieden be-
ginnt. Dann werden die Zulaufe 1 und 2 gleichzeitig gestartet. Bei konstanten 80°C wird der Zu-
lauf 1 in 2 h und der Zulauf 2 in 2,5 h zudosiert. Nach Beendigung der Zugabe von Zulauf 2 wird
das Reaktionsgemisch weitere 2,5 h bei 80 °C nachpolymerisiert. Während der gesamten Poly-
merisation und Nachpolymerisation werden ca. 170 g Wasser abdestilliert. Anschließend wird
10 unter Normaldruck der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt.
Erhalten wird eine leicht gelbe, viskose Lösung mit einem Festgehalt von 21,5 Gew.-% und ei-
nem Polymergehalt von 21,3 Gew.-%. Der K-Wert des Copolymers beträgt 86 (0,5 gew.-%ig in
5 gew.-%iger wässriger NaCl-Lösung). Das Mw beträgt 0,7 Mio Dalton.

15 A-3) Hydrolyse von Polymeren enthaltend Vinylformamid in einpolymerisierter Form

Beispiel H-H1P1: H1P1 (Polymer VFA[32] aus P1)

603,3 g der nach Beispiel P-P1 erhaltenen Polymerlösung werden in einem 1 L Vierhalskolben
mit Blattrührer, Innenthermometer, Tropftrichter und Rückflusskühler bei einer Rührerdrehzahl
20 von 80 UpM mit 8,6 g einer 40 gew.-%igen wässrigen Natriumbisulfitlösung versetzt und an-
schließend auf 80°C erhitzt. Dann werden 94,9 g einer 25% wässrigen Natronlauge zugegeben.
Die Mischung wird 3,5 h bei 80°C gehalten. Das erhaltene Produkt wird auf Raumtemperatur
abgekühlt und mit 31,7 g 37 gew.-%iger Salzsäure auf pH 3,0 eingestellt.
Es wird eine leicht gelbe, viskose Lösung mit einem Polymergehalt von 14,0 Gew.-% erhalten.
25 Der Hydrolysegrad der einpolymerisierten Vinylformamideinheiten beträgt 32 Mol%.

Beispiel H-H2P1: H2P1 (Polymer VFA[100] aus P1)

300,0 g der nach Beispiel P-P1 erhaltenen Polymerlösung werden in einem 1 L Vierhalskolben
mit Blattrührer, Innenthermometer, Tropftrichter und Rückflusskühler bei einer Rührerdrehzahl
30 von 80 UpM auf 80°C erhitzt. Dann werden 157,3 g einer 25 gew.-%igen wässrigen Natron-
lauge zugegeben. Die Mischung wird 3 h bei 80°C gehalten. Das erhaltene Produkt wird auf
Raumtemperatur abgekühlt und mit 37%iger Salzsäure auf pH 7 gestellt.
Es wird eine leicht gelbe, viskose Lösung mit einem Polymergehalt von 7,2 Gew.-% erhalten.
Der Hydrolysegrad der Vinylformamideinheiten beträgt 100 Mol%.

35

Beispiel H-H3P2: H3P2 (Copolymer VFA[50]/Na-Acrylat = 70 mol%/30mol% aus P2)

1224,3 g der nach Beispiel P-P2 erhaltenen Polymerlösung werden in einem 2 L Vierhalskolben
mit Blattrührer, Innenthermometer, Tropftrichter und Rückflusskühler bei einer Rührerdrehzahl
von 80 UpM mit 704,4 g Wasser und 8,9 g einer 40 gew.-%igen wässrigen Natriumbisulfitlösung

versetzt und anschließend auf 80°C erhitzt. Dann werden 140,4 g einer 25 gew.-%igen Natronlauge zugegeben. Die Mischung wird 5 h bei 80°C gehalten. Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 37%iger Salzsäure auf pH 8,5 gestellt.

Es wird eine leicht gelbe, schwach trübe und viskose Lösung mit einem Polymergehalt von 7,1 Gew.-% erhalten. Der Hydrolysegrad der Vinylformamideinheiten beträgt 50 Mol%.

Beispiel H-H4P3: H4P3 (Copolymer VFA[100]/Na-Acrylat = 70 mol%/30mol% aus P3)

600,0 g der nach Beispiel P-P3 erhaltenen Polymerlösung werden in einem 2 L Vierhalskolben mit Blattrührer, Innenthermometer, Tropftrichter und Rückflusskühler bei einer Rührerdrehzahl von 80 UpM mit 4,5 g einer 40 gew.-%igen wässrigen Natriumbisulfitlösung versetzt und anschließend auf 80°C erhitzt. Dann werden 150,0g einer 25% wässrigen Natronlauge zugegeben. Die Mischung wird 7 Stunden bei 80°C gehalten. Das erhaltene Produkt wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 37%iger Salzsäure auf pH 8,5 gestellt.

Es wird eine leicht gelbe, viskose Lösung mit einem Polymergehalt von 7,7 Gew.-% erhalten. Der Hydrolysegrad der Vinylformamideinheiten beträgt 100 Mol%.

Beispiel H-H5P3: H5P3 (Copolymer VFA[51]/Na-Acrylat = 70 mol%/30mol% aus P3)

600,0 g der nach Beispiel P-P3 erhaltenen Polymerlösung werden in einem 2 L Vierhalskolben mit Blattrührer, Innenthermometer, Tropftrichter und Rückflusskühler bei einer Rührerdrehzahl von 80 UpM mit 4,5 g einer 40 gew.-%igen wässrigen Natriumbisulfitlösung versetzt und anschließend auf 80°C erhitzt. Dann werden 72,0 g einer 25% wässrigen Natronlauge zugegeben. Die Mischung wird 3,5 h bei 80°C gehalten. Das erhaltene Produkt wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 37%iger Salzsäure auf pH 8,5 gestellt.

Es wird eine leicht gelbe, schwach trübe und viskose Lösung mit einem Polymergehalt von 10,4 Gew.-% erhalten. Der Hydrolysegrad der Vinylformamideinheiten beträgt 51 Mol%.

Beispiel H-H6P3: H6P3 (Copolymer VFA[30]/Na-Acrylat = 70 mol%/30mol% aus P3)

600,0 g der nach Beispiel P-P3 erhaltenen Polymerlösung werden in einem 2 L Vierhalskolben mit Blattrührer, Innenthermometer, Tropftrichter und Rückflusskühler bei einer Rührerdrehzahl von 80 UpM mit 4,5 g einer 40 gew.-%igen wässrigen Natriumbisulfitlösung versetzt und anschließend auf 80°C erhitzt. Dann werden 45,5 g einer 25% wässrigen Natronlauge zugegeben. Die Mischung wird 7 h Stunden bei 80°C gehalten. Das erhaltene Produkt wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 37%iger Salzsäure auf pH 8,5 gestellt.

Es wird eine leicht gelbe, schwach trübe und viskose Lösung mit einem Polymergehalt von 11,7 Gew.-% erhalten. Der Hydrolysegrad der Vinylformamideinheiten beträgt 30 Mol%.

Beispiel H-H7P4: H7P4 (Copolymer VFA[51]/Na-Acrylat = 70 mol%/30mol% aus P4)

159,8 g der nach Beispiel P-P4 erhaltenen Polymerlösung werden in einem 500 mL Vierhalskolben mit Blattrührer, Innenthermometer, Tropftrichter und Rückflusskühler bei einer Rührerdrehzahl von 80 UpM mit 0,7 g einer 40 gew.-%igen wässrigen Natriumbisulfitlösung versetzt und

anschließend auf 80°C erhitzt. Dann werden 11,8 g einer 25% wässrigen Natronlauge zugegeben. Die Mischung wird 4,5 h bei 80°C gehalten. Das erhaltene Produkt wird mit 71,4 g Wasser verdünnt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wird mit 4,7 g 37%iger Salzsäure ein pH von 8,5 eingestellt.

- 5 Es wird eine leicht gelbe, schwach trübe und viskose Lösung mit einem Polymergehalt von 5,0 Gew.-% erhalten. Der Hydrolysegrad der Vinylformamideinheiten beträgt 51 Mol%.

Beispiel H-H8P5: H8P5 (Copolymer VFA[100]/Na-Acrylat = 60 mol%/40 mol% aus P5)

- 10 1102,9 g der nach Beispiel P-P5 erhaltenen Polymerlösung wurden in einem Vierhalskolben mit Blattrührer, Innenthermometer, Tropftrichter und Rückflusskühler bei einer Rührerdrehzahl von 80 UpM mit 10,5 g einer 40 gew.-%igen wässrigen Natriumbisulfitlösung versetzt und anschließend auf 80°C erhitzt. Dann werden 355,6 g einer 25 gew.-%igen Natronlauge zugegeben. Die Mischung wird 7 h bei 80°C gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 37%iger Salzsäure auf pH 8,5 gestellt.

- 15 Es wird eine leicht trübe, viskose Lösung mit einem Polymergehalt von 11,5 Gew.-% erhalten. Der Hydrolysegrad der Vinylformamideinheiten beträgt 100 Mol%.

Beispiel H-H9P6: H9P6 (Copolymer VFA[35]/Na-Acrylat = 80 mol%/20mol% aus P6)

- 20 600,0 g der nach Beispiel P-P6 erhaltenen Polymerlösung werden in einem 2 L Vierhalskolben mit Blattrührer, Innenthermometer, Tropftrichter und Rückflusskühler bei einer Rührerdrehzahl von 80 UpM mit 4,5 g einer 40 gew.-%igen wässrigen Natriumbisulfitlösung versetzt und anschließend auf 80°C erhitzt. Dann werden 83,3g einer 25% gew.-%igen Natronlauge zugegeben. Die Mischung wird 3,5 h bei 80°C gehalten. Das erhaltene Produkt wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 37%iger Salzsäure auf pH 8,5 gestellt.

- 25 Es wird eine leicht gelbe, schwach trübe und viskose Lösung mit einem Polymergehalt von 15,3 Gew.-% erhalten. Der Hydrolysegrad der Vinylformamideinheiten beträgt 35 Mol%.

A-4) Übersicht zu Einzelnen der hergestellten Polymeren

30 Tabelle TabA1

Polymer	nichthydrolysierte N-CHO des ursprünglichen N-Vinylformamid [Mol%] ^{a)}	hydrolysierte N-CHO des ursprünglichen N-Vinylformamid [Mol%] ^{b)}	Natrium-acrylat [Mol%] ^{c)}	Mw [Mio. Dalton]	Hydrolysegrad [mol%]
P1	100	(0)	0	0,34	(0)
H1P1	68	32	0	-	32
H2P1	0	100	0	-	100
P2	70	(0)	30	2,2	(0)
H3P2	35	35	30	-	50

P3	70	(0)	30	0,8	(0)
H4P3	0	70	30	-	100
H5P3	35	35	30	-	51
H6P3	49	21	30	-	30
P4	70	(0)	30	4,1	(0)
H7P4	35	35	30	-	51
P5	60	(0)	40	0,9	(0)
H8P5	0	60	40	-	100
P6	80	(0)	20	0,7	(0)
H9P6	52	28	20	0,5	35

Fussnoten:

- 5 a) nichthydrolysierte N-CHO-Gruppen des bei der Polymerisation eingesetzten N-Vinylformamids berechnet basierend auf Einsatzmenge N-Vinylformamid bei Polymerisation abzüglich hydrolysierte N-CHO-Gruppen des bei der Polymerisation eingesetzten N-Vinylformamids
- b) hydrolysierte N-CHO-Gruppen des bei der Polymerisation eingesetzten N-Vinylformamids berechnet basierend auf Einsatzmenge N-Vinylformamid bei Polymerisation und bestimmtem Hydrolysegrad
- 10 c) Natriumacrylat in einpolymerisierter Form berechnet basierend auf Einsatzmenge Natriumacrylat bei Polymerisation

B) Herstellung der Suspensionen oder Lösungen zum Sprühen

Zur Herstellung der Suspensionen oder Lösungen zum Sprühen werden die entsprechenden wässrigen Lösungen aus den Beispielen enthaltend das genannte Polymer sowie gegebenenfalls die genannte Stärke als Feststoff unter Rühren in ein Glasgefäß mit einer 4-Litermarkierung gegeben, in dem sich bereits 2 Liter Trinkwasser befinden. Dazu wird im Falle der wässrigen Lösungen aus den Beispielen enthaltend das genannte Polymer so viel dieser wässrigen Lösung zugegeben, dass 20 g bzw. im Falle der Kombination mit Stärke 10 g Polymer bezogen auf den Polymergehalt zugegeben werden. Im Falle der Kombination mit Stärke werden dazu noch 10 g Stärke bezogen auf den Feststoffgehalt der Stärke zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wird aufgeschlämmt bzw. gelöst. Danach wird weiter Trinkwasser zugegeben, bis die 4-Litermarke am Gefäßrand erreicht ist. Die Herstellung der reinen Stärkesuspension ist untenstehend beschrieben. Die Referenzlösung ohne Additive (= L(0) in Tabelle TabB1) besteht nur aus Trinkwasser. Die Zusammensetzungen der Sprühlösungen L sind in Tabelle TabB1 angegeben und jene der Sprühsuspensionen S in Tabelle TabB2.

Beispiel S-St1: St1 (Stärke)

Eine Stärkesuspension der kommerziellen Stärke Cargill*size 35802 (kationische Stärke, erhältlich von der Firma Cargill, Pulver in Wasser unlöslich/teilweise löslich) wird hergestellt durch Aufschlammung von 20 g des festen Pulvers dieser Stärke in 2 L Trinkwasser bei Raumtempe-

ratur und weiterer Verdünnung mit Trinkwasser bis auf 4 L Gesamtvolumen. Die Stärkekonzentration in der wässrigen Suspension beträgt 5 g / L bezogen auf Feststoffgehalt. Der pH-Wert der wässrigen Suspension beträgt 7,3.

5 Tabelle TabB1

Sprühlösung L	enthaltene Additive	Konzentration Polymer [g / L] ^{c)}
L0(-) ^{a)}	-	0
L1(P1) ^{a)}	P1	5
L2(H1P1) ^{a)}	H1P1	5
L3(H2P1) ^{a)}	H2P1	5
L4(H3P2) ^{b)}	H3P2	5
L5(H4P3) ^{b)}	H4P3	5
L6(H5P3) ^{b)}	H5P3	5
L7(H6P3) ^{b)}	H6P3	5
L8(P3) ^{b)}	P3	5
L9(H7P4) ^{b)}	H7P4	5
L10(H8P5) ^{b)}	H8P5	5
L11(H9P6) ^{b)}	H9P6	5

Fussnoten: a) vergleichend

b) erfindungsgemäss

c) Konzentration bezogen auf Polymergehalt der wässrigen Lösung des Beispiels

10 Tabelle TabB2

Sprühsuspension S	enthaltene Additive	Konzentration Stärke [g / L]	Konzentration Polymer [g / L] ^{c)}
S1(St1) ^{a)}	St1	5	-
S2(St1+P1) ^{a)}	St1 + P1	2,5	2,5
S3(St1+H1P1) ^{a)}	St1 + H1P1	2,5	2,5
S4(St1+H2P1) ^{a)}	St1 + H2P1	2,5	2,5
S5(St1+H3P2) ^{b)}	St1 + H3P2	2,5	2,5
S6(St1+H4P3) ^{b)}	St1 + H4P3	2,5	2,5
S7(St1+H5P3) ^{b)}	St1 + H5P3	2,5	2,5
S8(St1+H6P3) ^{b)}	St1 + H6P3	2,5	2,5
S9(St1+P3) ^{b)}	St1 + P3	2,5	2,5
S10(St1+H7P4) ^{b)}	St1 + H7P4	2,5	2,5
S11(St1+H8P5) ^{b)}	St1 + H8P5	2,5	2,5
S12(St1+H9P6) ^{b)}	St1 + H9P6	2,5	2,5

Fussnoten: a) vergleichend

- b) erfindungsgemäss
- c) Konzentration bezogen auf Polymergehalt der wässrigen Lösung des Beispiels

C) Papiere

5

C-1) Physikalische Charakterisierungen

Trockengehaltsbestimmung

- 10 Zur Bestimmung des Trockengehalts (TG) wird von einer feuchten Papierprobe auf einer kalibrierten oberhalbigen Schnellwaage, mit der auf 0,01 g gewogen werden kann, die Masse der feuchten Probe (MF) bestimmt. Bevorzugt hat die feuchte Papierprobe eine Fläche von mindestens 10 cm x 10 cm. Anschliessend wird die feuchte Papierprobe in einen kalibrierten Trockenschrank, der eine eingestellte Temperatur auf $\pm 2^\circ\text{C}$ Abweichung einhalten kann, gelegt und bei
- 15 einer eingestellten Temperatur von 105°C bis zur Massenkonstanz getrocknet. Dies ist typischerweise nach 90 Minuten der Fall. Die noch warme getrocknete Papierprobe wird dann in einen Exsikkator, der ein geeignetes Trocknungsmittel wie Silicagel enthält, überführt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird die Masse der getrockneten Papierprobe (MT) auf vorgenannter Waage bestimmt. Der Trockengehalt der Papierprobe berechnet sich nach $\text{TG} = 100 \cdot \text{MT} / \text{MF}$ und wird in Gew.-% angegeben. Der Prozentwert wird oft mit einer Kommastelle angegeben. Wenn sich dieser Prozentwert mit der gerundeten ersten Kommastelle nicht mehr ändert, ist dies der Hinweis für das Erreichen von Massenkonstanz bei Trockengehalten von 1 bis 100 Gew.-%. Bei Trockengehalten von 0 bis unter 1 Gew.-% ist die gerundete zweite Kommastelle des Prozentwerts der entsprechende Hinweis. Die Trocknung erfolgt bei Umgebungs-
- 25 druck, gegebenenfalls 101,32 kPa, ohne dass eine Korrektur für eine Abweichung, die sich durch Wetter und Meereshöhe ergibt, vorgenommen wird. Bei der Trocknung wird der normalerweise herrschende Luftdruck der Umgebung beibehalten, gegebenenfalls also 101,32 kPa. Eine Korrektur für einen etwas anderen Luftdruck bedingt durch Wetter und Meereshöhe wird nicht vorgenommen. Im Falle einer feuchten Probe, die noch keine Blattkonsistenz hat, z.B. eine Faserstoffsuspension bzw. ein Papierbrei, wird die feuchte Probe in einer entsprechenden Schale mit grosser Oberfläche getrocknet.
- 30

Innere Festigkeit eines erhaltenen getrockneten Papierblatts

- 35 Ein erhaltenes getrocknetes Papierblatt wird nach einer Lagerzeit im Klimaraum bei konstant 23°C und 50 % Luftfeuchtigkeit für 12 Stunden untersucht. Die innere Festigkeit wird nach einer Vorgehensweise durchgeführt, die der Tappi-Vorschrift T833 pm-94 entspricht. Dabei werden aus zwei Papierblättern im DIN A4 Format, die zuvor aus der getrockneten Papierbahn der Versuchsmaschine gewonnen werden, 10 Papierstreifen mit einer Breite von 2,5 cm und einer
- 40 Länge von 12,7 cm geschnitten. Jede einzelne Papierprobe wird mit doppelseitigem Klebeband

an einer separaten Grundplatte und einen Metallwinkel befestigt. Der Metallwinkel wird mit einem Pendel herausgeschlagen, wobei die zu untersuchende Papierprobe in einer Ebene parallel zur Papieroberfläche gespalten wird. Gemessen wird die Energie, welche für diesen Vorgang benötigt wird. Bei dem für die Messung verwendeten Gerät handelt es sich um eine Internal
5 Bond Test Station der Fa. TMI (Testing Machines Inc. Islandia, New York USA). Bei dem doppelseitigen Klebeband handelt es sich um ein Produkt der Fa. 3M (Breite 25,4 mm Typ Scotch Nr. 140). Das Meßgerät liefert die zur Spaltung nötige Energie, bezogen auf eine standardisierte Fläche in J / m². Es wird der Mittelwert aus jeweils 10 Einzelmessungen gebildet.

10 C-2) Herstellung des Papierrohstoffs

Als Rohstoff für die Papierherstellung dient ein Papierbrei, der durch Aufschlagen von Papierbahnen in einem Pulper erzeugt wird. Der Papierbrei wird durch die Auflösung in Trinkwasser und durch die mechanische Bearbeitung der Papierbahnen im Pulper bei ca. 3,5 - 4 Gew.-%
15 Trockengehalt erhalten. Der Papierbrei hat danach typischerweise einen Feinheitsgrad um 50° Schopper Riegler. Bei den Papierbahnen handelt es sich um Verpackungsrohapiere der Spezifikation „Testliner 2“ mit einem Flächengewicht von 120 g / m², die von der Fa. Thurpapier aus Weinfelden (Schweiz) stammen.

20 C-3) Herstellung der Papiere mit Sprühbehandlung der nassen Papierbahn

Die hergestellten Papiere bestehen aus zwei Lagen: einer Oberlage mit einer Grammaturn von 40 g / m² und einer Unterlage mit einer Grammaturn von 80 g / m². Dieses Papier wird auf einer Versuchspapiermaschine der Papiertechnischen Stiftung (PTS) in Heidenau hergestellt. Um die
25 Zweilagigkeit zu ermöglichen, wird die Versuchsmaschine neben einem Stoffauflauf für das Untersieb mit einem zusätzlichen Stoffauflauf für das Obersieb ausgerüstet. Der Papierbrei wird mit Trinkwasser auf einen Trockengehalt von 0,35 Gew.-% verdünnt. Anschließend wird der Papierbrei in die beiden Stoffaufläufe gepumpt und von dort jeweils auf das Obersieb in Form eines Langsiebs und das Untersieb in Form eines Langsiebs aufgetragen. Das Sieb für die Ober-
30 lage und das Sieb für die Unterlage laufen in einem Winkel von 60° aufeinander zu und bilden am Ende einen schmalen Spalt. Die Oberlage und die Unterlage kommen dabei in Kontakt und bilden genug Haftung aus, um sich von den nach dem Spalt umgelenkten Sieben zu lösen. Danach laufen die schwach aneinander haftenden Lagen in die Pressenpartie und werden auf der von den Sieben abgewandten Seite in der Pressenpartie der Maschine zusammengegauscht,
35 d.h. zusammengepresst unter Entwässerung. Die resultierende Papierbahn wird anschließend durch die beheizten Zylinder der Trockenpartie, in der Temperaturspitzen bis 100°C erreicht werden können, geschickt und das getrocknete Papier am Ende der Trockenpartie aufgerollt. Der Trockengehalt des erhaltenen getrockneten Papiers beträgt bei dem zuvor beschriebenen Stofftyp, der angegebenen Grammaturn, sowie einer Maschinengeschwindigkeit von 0,85 m² pro
40 Minute typischerweise 93-94 Gew.-%. Die Anpressdrücke in der Pressenpartie können variiert werden, wodurch sich unterschiedliche Trockengehalte nach der Pressenpartie ergeben. Diese

liegen je nach Anpressdruck in der Versuchspapiermaschine zwischen 40 Gew.-% und 52 Gew.-%. Der Trockengehalt vor der Presse kann durch den Einsatz eines chemischen Entwässerungsmittels und/oder durch das Anlegen eines Vakuums auf den Unterseiten des Ober- und Untersiebes variiert werden. Dadurch lassen sich die Trockengehalte vor der Presse in der Versuchspapiermaschine in einem Bereich zwischen 15 Gew.-% und 22 Gew.-% variieren.

Es kommen drei Einstellungen zum Einsatz:

1. In der Einstellung „B“, bei der es sich um die Basiseinstellung handelt, ist die dosierte Retentionsmittelmenge (Percol 540, RTM BASF, kationisch modifiziertes Polyacrylamid, emulgiert in Kohlenwasserstoffen und Wasser, Dichte ca. 1 g/cm^3 , pH-Wert 3-6, cremefarben, Festgehalt 44 Gew.-%) sehr gering und liegt bei ca. 100 g Festgehalt Retentionsmittel pro Tonne Papier für den Gesamtstoff aus dem Oberlage und Unterlage hergestellt werden (0,01 Gew.-%). Dabei wird der Oberlage und Unterlage jeweils die gleiche relative Menge an gleichem Retentionsmittel zudosiert. Der Trockengehalt vor der Presse beträgt unter diesen Bedingungen ca. 15,8 Gew.-%.
2. In der Einstellung „V“, bei der ein Vakuum zum Einsatz kommt, bleibt das Retentionsmittel und die Retentionsmittelmenge konstant bei 100 g pro Tonne Papier wie vorgehend bei der Einstellung nach Punkt 1. angegeben. Auf der jeweiligen Unterseite des jeweiligen Siebes nach den beiden Stoffaufläufen wird jedoch zusätzlich ein Vakuum angelegt. Das Vakuum wird so eingestellt, dass die gewünschten Effekte in ausreichender Ausprägung auftreten, ohne dass dabei eine Störung der Formation auftritt. Diese Situation entspricht einer Einstellung des Vakuums, die hier zu einem Trockengehalt der nassen Papierbahnen vor der Presse von ca. 18,2 Gew.-% führt.
3. In der Einstellung „R“, bei der zusätzliches Retentionsmittel zum Einsatz kommt, wird das Vakuum nach der Einstellung unter Punkt 2. abgeschaltet. Das Retentionsmittel bei der Einstellung nach Punkt 1. wird in seiner Menge auf ca. 370 g Festgehalt Retentionsmittel pro Tonne Papier des Gesamtstoffs erhöht (0,037 Gew.-%). Der Trockengehalt der nassen Papierbahnen vor der Presse erreicht dabei mit ca. 18,2 Gew.-% den zuvor mit Vakuum nach Punkt 2. erreichten Wert.

Für eine Sprühbehandlung der nassen Papierbahn mit Sprühlösungen oder Sprühsuspensionen wird mit Hilfe einer Düse die Sprühlösung oder die Sprühsuspension noch bevor die Oberlage und die Unterlage miteinander in Kontakt kommen zwischen die Oberlage und die Unterlage gesprüht („bP“ = „before Press“). Dafür wird eine Zweistoffdüse der Fa. Schlick verwendet. Das Besprühen erfolgt vor der Pressenpartie. Die Lage der Düse ist ca. 15 cm von der Vergautschungslinie, d.h. der Linie, an der unter Entwässern gepresst wird, in der Pressenpartie entfernt. Die Strecke zum Siebauflauf der Unterlage beträgt damit ca. 35 cm. Der Druck zum Öffnen des Düsenventils und der Zerstäubung der Sprühlösung oder Sprühsuspension beträgt 1 bar. Die Sprühbreite mit gleichmäßiger Abdeckung beträgt 35 cm. Dennoch bleiben bei Aufbereitung der getrockneten Papierblätter für spätere Analyse jeweils 5 cm am Rand unberücksichtigt. Das Versprühen der Sprühlösung oder der Sprühsuspension erfolgt bei zwei verschiedenen

- Auftragsmengen. Die erste Menge liegt in einem Bereich um 0,1 L / m², Dies entspricht bei einer ungefähren Konzentration von 5 g / L einer Auftragsmenge von 0,5 g / m². Die zweite Menge liegt in einem Bereich um 0,2 L / m², dies entspricht bei einer ungefähren Konzentration von 5 g / L einer Auftragsmenge von 1,0 g / m². Die Dichte der Sprühlösung oder der Sprühsuspension kann aufgrund der hohen Verdünnung näherungsweise mit 1 g / cm³ angenommen werden.

C-4) Versuche und Vermessung der erhaltenen getrockneten Papiere

- 10 Getrocknete Papiere werden auf der Papiermaschine wie in C-3) beschrieben hergestellt unter Berücksichtigung der jeweiligen Angaben in den Tabellen TabC1 – Tab C3 zu Konzentration der Sprühlösung bzw. Sprühdispersion und der Maschineneinstellung. Die Tabellen TabC1 bis TabC3 geben auch die gemessenen Inneren Festigkeiten von getrockneten Papiertestblättern wie in C-1) beschrieben an.

15

Tabelle TabC1

„bP“ – 0,1 L / m ²		Innere Festigkeit [J / m ²]		
Beispiel Nr.	Sprühlösung	Einstellung „B“	Einstellung „V“	Einstellung „R“
R1	L0(-) ^{a)}	148	154	142
C1-1	L1(P1) ^{a)}	153	144	155
C1-2	L2(H1P1) ^{a)}	159	163	153
C1-3	L3(H2P1) ^{a)}	156	152	149
C1-4	L4(H3P2) ^{b)}	232	281	285
C1-5	L5(H4P3) ^{b)}	227	283	289
C1-6	L6(H5P3) ^{b)}	226	281	293
C1-7	L7(H6P3) ^{b)}	216	261	267
C1-8	L8(P3) ^{b)}	221	278	273
C1-9	L9(H7P4) ^{b)}	215	264	268
C1-10	L10(H8P5) ^{b)}	219	269	273
C1-11	L11(H9P6) ^{b)}	233	279	284

Fussnoten: a) vergleichend

b) erfindungsgemäss

- 20 In der Tabelle TabC1 zeigt sich gegenüber den vergleichenden Beispielen, dass die mit erfindungsgemässen Sprühlösungen hergestellten Papiere eine deutlich verbesserte innere Festigkeit aufweisen. Weiterhin führt die Erhöhung des Trockengehalts nach der Siebpartie mittels Unterdruck oder erhöhter Retentionspolymermenge bei den mit erfindungsgemässen Sprühlösungen hergestellten Papieren zu einer weiteren Verbesserung der inneren Festigkeit, während
- 25 diese Massnahmen sich bei den vergleichenden Beispielen kaum und uneinheitlich auswirken.

Tabelle TabC2

„bP“ – 0,2 L / m ²		Innere Festigkeit [J / m ²]		
Beispiel Nr.	Sprühlösung	Einstellung „B“	Einstellung „V“	Einstellung „R“
R2	L0(-) ^{a)}	152	142	139
C2-1	L1(P1) ^{a)}	161	168	153
C2-2	L2(H1P1) ^{a)}	168	174	163
C2-3	L3(H2P1) ^{a)}	163	169	174
C2-4	L4(H3P2) ^{b)}	254	299	305
C2-5	L5(H4P3) ^{b)}	248	231	322
C2-6	L6(H5P3) ^{b)}	243	297	291
C2-7	L7(H6P3) ^{b)}	238	284	279
C2-8	L8(P3) ^{b)}	252	302	299
C2-9	L9(H7P4) ^{b)}	242	297	293
C2-10	L10(H8P5) ^{b)}	238	264	267
C2-11	L11(H9P6) ^{b)}	249	297	294

Fussnoten: a) vergleichend

b) erfindungsgemäss

- 5 In der Tabelle TabC2 zeigt sich, dass auch bei verdoppelter Auftragsmenge die mit erfindungsgemässen Sprühlösungen hergestellten Papiere eine deutlich verbesserte innere Festigkeit aufweisen gegenüber den vergleichenden Beispielen. Die Erhöhung des Trockengehalts nach der Siebpartie mittels Unterdruck oder erhöhter Retentionspolymermenge führt bei den mit erfindungsgemässen Sprühlösungen hergestellten Papieren fast immer zu einer weiteren Verbesserung der inneren Festigkeiten, während diese Massnahmen sich bei den vergleichenden Beispielen kaum und uneinheitlich auswirken.
- 10

Tabelle TabC3

„bP“ – 0,1 L / m ²		Innere Festigkeit [J / m ²]		
Beispiel Nr.	Sprühlösung oder Sprühsuspension	Einstellung „B“	Einstellung „V“	Einstellung „R“
R1	L0(-) ^{a)}	148	154	142
C3-1	S1(St1) ^{a)}	167	161	165
C3-2	S2(St1+P1) ^{a)}	161	169	167
C3-3	S3(St1+H1P1) ^{a)}	156	147	163
C3-4	S4(St1+H2P1) ^{a)}	161	165	154
C3-5	S5(St1+H3P2) ^{b)}	198	254	245
C3-6	S6(St1+H4P3) ^{b)}	202	248	237
C3-7	S7(St1+H5P3) ^{b)}	204	247	239
C3-8	S8(St1+H6P3) ^{b)}	205	243	249

C3-9	S9(St1+P3) ^{b)}	205	249	255
C3-10	S10(St1+H7P4) ^{b)}	204	239	247
C3-11	S11(St1+H8P5) ^{b)}	201	239	243
C3-12	S12(St1+H9P6) ^{b)}	209	242	252

Fussnoten: a) vergleichend

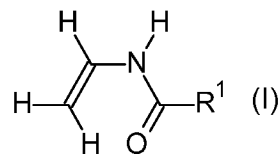
b) erfindungsgemäss

5 In der Tabelle TabC3 zeigt sich wie in Tabelle TabC1 und Tabelle TabC2, dass die mit erfindungsgemässen Sprühdispersionen hergestellten Papiere eine deutlich verbesserte innere Festigkeit aufweisen gegenüber den vergleichenden Beispielen. Die Erhöhung des Trockengehalts nach der Siebpartie mittels Unterdruck oder erhöhter Retentionspolymermenge führt bei den mit erfindungsgemässen Sprühdispersionen hergestellten Papieren zu einer weiteren Verbesserung der inneren Festigkeit, während diese Massnahmen sich bei den vergleichenden Beispielen kaum und uneinheitlich auswirken. Im Vergleich mit der Tabelle TabC1 zeigt sich in Tabelle 10 TabC3, dass der Ersatz der Hälfte der Einsatzmenge der Polymere durch kationische Stärke nicht mehr zu einer gleichgrossen Verbesserung der inneren Festigkeiten der Papiere führt.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von getrocknetem mehrlagigem Papier enthaltend die Schritte
- (A) Entwässern einer ersten wässrigen Faserstoffsuspension, die einen Trockengehalt zwischen 0,1 Gew.-% und 6 Gew.-% aufweist, auf einem ersten Sieb, wodurch eine erste Faserstoffbahn, die einen Trockengehalt zwischen 14 Gew.-% und 25 Gew.-% aufweist, entsteht,
- (B) Entwässern einer zweiten wässrigen Faserstoffsuspension, die einen Trockengehalt zwischen 0,1 Gew.-% und 6 Gew.-% aufweist, auf einem zweiten Sieb, wodurch eine zweite Faserstoffbahn, die einen Trockengehalt zwischen 14 Gew.-% und 25 Gew.-% aufweist, entsteht,
- (C) Besprühen der ersten Faserstoffbahn, der zweiten Faserstoffbahn oder der ersten Faserstoffbahn und der zweiten Faserstoffbahn auf mindestens einer Flächenseite mit einer Sprühlösung oder Sprühsuspension, wodurch mindestens eine besprühte Faserstoffbahn, die eine besprühte Flächenseite hat, entsteht,
- (D) Zusammenfügen der ersten Faserstoffbahn mit der zweiten Faserstoffbahn, von denen mindestens eine der beiden eine besprühte Faserstoffbahn ist, derart, dass mindestens eine besprühte Flächenseite der beiden Faserstoffbahnen die Kontaktflächenseite zur anderen Faserstoffbahn bildet und die Faserstoffbahnen in ihrer gesamten Breite übereinander liegen, wodurch ein Lagenverbund entsteht,
- (E) Entwässern des Lagenverbunds durch Pressen, wodurch ein teilentwässerter Lagenverbund entsteht,
- (F) Entwässern des teilentwässerten Lagenverbunds durch Wärmezufuhr, wodurch das getrocknete mehrlagige Papier entsteht,
- wobei die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält
- (c-a) Wasser
- (c-b) mindestens ein wasserlösliches Polymer P, das erhältlich ist durch Polymerisieren von

- (i) 40 bis 85 mol% eines Monomers der Formel I



in der $R^1 = H$ oder C_1 - C_6 -Alkyl bedeutet,

- (ii) 15 bis 60 mol% eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomere, die von einem Monomer der Formel I verschieden sind, wobei die Gesamtmenge aller Monomere (i) und (ii) 100 mol% beträgt, und optional durch ein sich anschließendes teilweises oder vollständiges Hydrolysierens der in das Polymer P einpolymerisierten Einheiten der Monomere der Formel (I) unter Bildung von primären Amino- oder Amidgruppen,

wobei der Anteil von Wasser mindestens 75 Gew.-% bezogen auf die Sprühhlösung oder die Sprühsuspension beträgt.

2. Ein Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Sprühhlösung oder Sprühsuspension einen pH-Wert von 5,5 oder grösser hat.
3. Ein Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei im Schritt (E) der teilentwässerte Lagenverbund einen Trockengehalt zwischen 35 Gew.-% und 65 Gew.-% aufweist.
4. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei im Schritt (F) das getrocknete mehrlagige Papier einen Trockengehalt von mindestens 88 Gew.-% aufweist.
5. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Polymer P erhältlich ist durch Polymerisieren von
- (i) 40 bis 85 mol% eines Monomers der Formel I,
- (ii) 15 bis 60 mol% eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomere, die von einem Monomer der Formel I verschieden sind, wobei das eine oder die mehreren ethylenisch ungesättigten Monomere ausgewählt sind aus
- (ii-1) Acrylsäure oder Methacrylsäure oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze,
- (ii-2) Acrylnitril oder Methacrylnitril,
- (ii-3) Vinylacetat,
- (ii-4) einer monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäure, einer monoethylenisch ungesättigten Phosphonsäure, einem monoethylenisch ungesättigten Mono- oder Diester der Phosphorsäure oder einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen, die von Methacrylsäure verschieden ist, oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze,
- (ii-5) einem quaternisierten, monoethylenisch ungesättigten Monomer, einem monoethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe trägt und dessen mindestens eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe bei pH 7 protoniert ist, oder ein diallylsubstituiertes Amin, das genau zwei ethylenische Doppelbindungen aufweist und quaternisiert oder bei pH 7 protoniert ist, oder deren Salzform,
- (ii-6) einem monoethylenisch ungesättigten Monomer, das bei pH 7 keine Ladung trägt und von Acrylnitril, Methacrylnitril und

- (ii-7) 0 bis 2 mol% Vinylacetat verschieden ist, oder einem ethylenisch ungesättigten Monomer, dessen genau zwei ethylenische Doppelbindungen konjugiert sind und das bei pH 7 keine Ladung trägt, eines Monomers, das mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen, die nicht konjugiert sind, aufweist, und das von einem diallylsubstituierten Amin, das genau zwei ethylenische Doppelbindungen aufweist, verschieden ist,
- (ii-8) 0 bis 10 mol% eines ethylenisch ungesättigten Monomers, das von den Monomeren (ii-1) bis (ii-7) verschieden ist,
- wobei die Gesamtmenge aller Monomere (i) und (ii-1) bis (ii-8) 100 mol% beträgt und mol% sich auf die Gesamtmenge aller Monomere (i) und (ii-1) bis (ii-8) bezieht,
- und optional durch ein sich anschliessendes teilweises oder vollständiges Hydrolysierens der in das Polymer P einpolymerisierten Einheiten der Monomere der Formel (I) unter Bildung von primären Aminogruppen oder Amidogruppen, wobei im Falle der Anwesenheit von einpolymerisierten Einheiten von Vinylacetat diese auch teilweise oder vollständig hydrolysieren.
6. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei beim Polymerisieren
- (i) 50 bis 85 mol% eines Monomers der Formel I,
- (ii) 15 bis 50 mol% eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomere, die von einem Monomer der Formel I verschieden sind, eingesetzt werden.
7. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das eine oder die mehreren ethylenisch ungesättigten Monomere enthalten
- (ii-1) 15 bis 50 mol% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze,
- wobei sich mol% auf die Gesamtzahl aller bei der Polymerisation eingesetzten Monomere bezieht und die Gesamtzahl aller Monomere 100 mol% beträgt.
8. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das eine oder die mehreren ethylenisch ungesättigten Monomere enthalten
- (ii-2) 0 bis 35 mol% Acrylnitril oder Methacrylnitril,
- wobei sich mol% auf die Gesamtzahl aller bei der Polymerisation eingesetzten Monomere bezieht und die Gesamtzahl aller Monomere 100 mol% beträgt.
9. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das eine oder die mehreren ethylenisch ungesättigten Monomere enthalten
- (ii-3) 0 bis 35 mol% Vinylacetat,

wobei sich mol% auf die Gesamtzahl aller bei der Polymerisation eingesetzten Monomere bezieht und die Gesamtzahl aller Monomere 100 mol% beträgt.

10. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei

5 das eine oder die mehreren ethylenisch ungesättigten Monomere enthalten
(ii-4) 0 bis 10 mol% einer monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäure, einer monoethylenisch ungesättigten Phosphonsäure, eines monoethylenisch ungesättigten Mono- oder Diesters der Phosphorsäure oder einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen, die von Methacrylsäure verschieden ist, oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze,

10

wobei sich mol% auf die Gesamtzahl aller bei der Polymerisation eingesetzten Monomere bezieht und die Gesamtzahl aller Monomere 100 mol% beträgt.

15

11. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei

das eine oder die mehreren ethylenisch ungesättigten Monomere enthalten
(ii-5) 0 bis 20 mol% eines quaternisierten, monoethylenisch ungesättigten Monomers, eines monoethylenisch ungesättigten Monomers, das mindestens eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe trägt und dessen mindestens eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe bei pH 7 protoniert ist, oder eines diallylsubstituiertes Amins, das genau zwei ethylenische Doppelbindungen aufweist und quaternisiert oder bei pH 7 protoniert ist, oder deren Salzform,

20

25

wobei sich mol% auf die Gesamtzahl aller bei der Polymerisation eingesetzten Monomere bezieht und die Gesamtzahl aller Monomere 100 mol% beträgt.

12. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei

30 das eine oder die mehreren ethylenisch ungesättigten Monomere enthalten
(ii-6) 0 bis 35 mol% eines monoethylenisch ungesättigten Monomers, das bei pH 7 keine Ladung trägt und von Acrylnitril, Methacrylnitril und Vinylacetat verschieden ist, oder eines ethylenisch ungesättigten Monomers, dessen genau zwei Doppelbindungen konjugiert sind, das bei pH 7 keine Ladung trägt und von Acrylnitril, Methacrylnitril und Vinylacetat verschieden ist,

35

wobei sich mol% auf die Gesamtzahl aller bei der Polymerisation eingesetzten Monomere bezieht und die Gesamtzahl aller Monomere 100 mol% beträgt.

40

13. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei

das eine oder die mehreren ethylenisch ungesättigten Monomere enthalten

- (ii-7) 0 bis 1 mol% eines Monomers, das mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen, die nicht konjugiert sind, aufweist und das von einem diallylsubstituierten Amin, das genau zwei ethylenische Doppelbindungen aufweist, verschieden ist,
- 5 wobei sich mol% auf die Gesamtzahl aller bei der Polymerisation eingesetzten Monomere bezieht und die Gesamtzahl aller Monomere 100 mol% beträgt.
14. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei
- 10 das eine oder die mehreren ethylenisch ungesättigten Monomere enthalten
- (ii-8) 0 bis 5 mol% eines ethylenisch ungesättigten Monomers, das von den Monomeren (i) und (ii-1) bis (ii-7) verschieden ist,
- wobei sich mol% auf die Gesamtzahl aller bei der Polymerisation eingesetzten Monomere bezieht und die Gesamtzahl aller Monomere 100 mol% beträgt.
- 15
15. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei das Polymer P erhältlich ist durch Polymerisieren von
- (i) 50 bis 85 mol% eines Monomers der Formel I
- (ii-1) 15 bis 50 mol% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder deren Alkalimetall-,
- 20 Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze,
- (ii-2) 0 bis 35 mol% Acrylnitril oder Methacrylnitril,
- wobei die Gesamtmenge aller Monomere (i) und (ii-1) bis (ii-2) 100 mol% beträgt und mol% sich auf die Gesamtmenge aller Monomere (i) und (ii-1) bis (ii-2) bezieht, und optional durch ein sich anschliessendes teilweises oder vollständiges Hydrolysierens der in das Polymer P einpolymerisierten Einheiten der Monomere der Formel (I) unter Bildung von primären Aminogruppen oder Amidgruppen.
- 25
16. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei in den Schritten (A) und (B) jeweils bis zu einem Trockengehalt von 17 Gew.-% bis 22 Gew.-% entwässert wird.
- 30
17. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, wobei der ersten wässrigen Faserstoffsuspension, enthaltend (a-a) Wasser und (a-b) erster Faserstoff, vor dem Entwässern im Schritt (A) ein organisches Polymer (a-c) als Retentionsmittel zugesetzt wird und der zweiten wässrigen Faserstoffsuspension, enthaltend (b-a) Wasser und (b-b) zweiten Faserstoff, vor dem
- 35 Entwässern im Schritt (B) ein organisches Polymer (b-c) als Retentionsmittel zugesetzt wird.
18. Ein Verfahren nach Anspruch 17, wobei die Menge an zugesetztem organischen Polymer (a-c) bei 0,001 Gew.-% bis 0,2 Gew.-% bezogen auf den ersten Faserstoff (a-b) liegt und die Menge an zugesetztem organischen Polymer (b-c) bei 0,001 Gew.-% bis 0,2 Gew.-% bezogen
- 40 auf den zweiten Faserstoff (b-b) liegt.

19. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, wobei das erste Sieb ein Langsieb ist und das zweite Sieb ein Langsieb ist.
20. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, wobei im Schritt (A) die erste Faserstoffsuspension auf das erste Sieb mit einer ersten Sieboberseite und einer ersten Siebunterseite auf die erste Sieboberseite aufgetragen wird und das Entwässern durch Anlegen eines Unterdrucks an der ersten Siebunterseite unterstützt wird, im Schritt (B) die zweite Faserstoffsuspension auf das zweite Sieb mit einer zweiten Sieboberseite und einer zweiten Siebunterseite auf die zweite Sieboberseite aufgetragen wird und das Entwässern durch Anlegen eines Unterdrucks an die zweite Siebunterseite unterstützt wird, oder im Schritt (A) die erste Faserstoffsuspension und im Schritt (B) die zweite Faserstoffsuspension jeweils auf die entsprechende erste Sieboberseite und zweite Sieboberseite aufgetragen wird und das jeweilige Entwässern durch Anlegen eines Unterdrucks an der entsprechenden ersten Siebunterseite und zweiten Siebunterseite unterstützt wird.
21. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, wobei das Verfahren in einer Papiermaschine durchgeführt wird, deren Ausstattung eine erste Siebpartie mit dem ersten Sieb, das eine erste Sieboberseite und eine erste Siebunterseite hat, eine zweite Siebpartie mit dem zweiten Sieb, das eine zweite Sieboberseite und eine zweite Siebunterseite hat, eine Sprühvorrichtung enthaltend die Sprühlösung oder Sprühsuspension, eine Pressenpartie und eine Trockenpartie mit beheizten Zylindern umfasst, und in der Papiermaschine diese in der Reihenfolge erste Siebpartie und zweite Siebpartie, gefolgt von der Sprühvorrichtung, danach die Pressenpartie und danach die Trockenpartie angeordnet sind.
22. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, wobei im Schritt (C) die Sprühlösung oder Sprühsuspension für das Besprühen unter einen Überdruck von 0,5 bis 4,5 bar gegenüber dem Umgebungsdruck gesetzt wird.
23. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, wobei im Schritt (C) die erste Faserstoffbahn und die zweite Faserstoffbahn besprüht werden, wodurch mindestens zwei besprühte Faserstoffbahnen entstehen, und im Schritt (D) das Zusammenfügen der ersten Faserstoffbahn mit der zweiten Faserstoffbahn derart erfolgt, dass die besprühte Flächenseite der ersten Faserstoffbahn die Kontaktflächenseite zur zweiten Faserstoffbahn bildet und die besprühte Flächenseite der zweiten Faserstoffbahn die Kontaktflächenseite zur ersten Faserstoffbahn bildet.
24. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23, wobei im Schritt (C) das Besprühen mit der Sprühlösung oder Sprühsuspension aus einer Sprühvorrichtung erfolgt.
25. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 24, wobei der Trockengehalt bestimmt wird durch Trocknung bei 105°C bis zur Massenkonstanz.

26. Ein getrocknetes mehrlagiges Papier, das durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 25 erhältlich ist.

27. Eine Papiermaschine, deren Ausstattung eine erste Siebpartie mit einem ersten Sieb, das
5 eine erste Sieboberseite und eine erste Siebunterseite hat, eine zweite Siebpartie mit einem
zweiten Sieb, das eine zweite Sieboberseite und eine zweite Siebunterseite hat, eine Sprühvor-
richtung, eine Pressenpartie und eine Trockenpartie mit beheizbaren Zylindern umfasst, und in
der Papiermaschine diese in der Reihenfolge erste Siebpartie und zweite Siebpartie, gefolgt
10 von der Sprühvorrichtung, danach die Pressenpartie und danach die Trockenpartie angeordnet
sind, wobei die Sprühvorrichtung eine Sprühlösung oder Sprühsuspension wie in einem der An-
sprüche 1 bis 15 definiert enthält, und die Papiermaschine für das Verfahren gemäss Anspruch
1 geeignet ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/077622

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>D21H 23/50</i> (2006.01)i; <i>D21H 25/04</i> (2006.01)i; <i>D21H 25/06</i> (2006.01)i; <i>D21H 27/30</i> (2006.01)i; <i>D21H 17/34</i> (2006.01)i; <i>D21H 17/37</i> (2006.01)i; <i>D21H 17/45</i> (2006.01)i; <i>D21H 21/18</i> (2006.01)i; <i>D21H 21/20</i> (2006.01)i; <i>D21H 23/22</i> (2006.01)i; <i>D21H 23/26</i> (2006.01)i; <i>D21H 23/28</i> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
D21H		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007063682 A (HARIMA CHEMICALS INC) 15 March 2007 (2007-03-15)	26
Y	cited in the application the whole document	1-25,27
X	JP 2002294595 A (HYMO CORP) 09 October 2002 (2002-10-09)	26
Y	the whole document	1-25,27
Y	DE 4241117 A1 (BASF AG [DE]) 09 June 1994 (1994-06-09)	1-25
	the whole document	
Y	WO 2005121451 A1 (VOITH PAPER PATENT GMBH [DE]; DOELLE KLAUS [DE]; NIGGL VOLKER [DE]; GU) 22 December 2005 (2005-12-22)	27
	the whole document	
Y	DE 19829757 A1 (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH [DE]) 05 January 2000 (2000-01-05)	27
	claims; examples	
Y	EP 1378603 A2 (VOITH PAPER PATENT GMBH [DE]) 07 January 2004 (2004-01-07)	27
	paragraphs [0009], [0014] - [0017], [0032]; claims; figures 1,2	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
12 November 2018		21 November 2018
Name and mailing address of the ISA/EP		Authorized officer
European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Koegler-Hoffmann, S Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2018/077622

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2007063682	A	15 March 2007	NONE	
JP	2002294595	A	09 October 2002	NONE	
DE	4241117	A1	09 June 1994	AT 139279 T	15 June 1996
				AU 672464 B2	03 October 1996
				CA 2145286 A1	23 June 1994
				DE 4241117 A1	09 June 1994
				EP 0672212 A1	20 September 1995
				ES 2088316 T3	01 August 1996
				FI 952739 A	05 June 1995
				JP H08504239 A	07 May 1996
				WO 9413882 A1	23 June 1994
WO	2005121451	A1	22 December 2005	CA 2569884 A1	22 December 2005
				CN 1961119 A	09 May 2007
				DE 102004028047 A1	29 December 2005
				EP 1759060 A1	07 March 2007
				RU 2006146943 A	20 July 2008
				US 2007107860 A1	17 May 2007
				WO 2005121451 A1	22 December 2005
DE	19829757	A1	05 January 2000	AT 340834 T	15 October 2006
				AU 4903899 A	24 January 2000
				BR 9911797 A	27 March 2001
				CA 2336344 A1	13 January 2000
				CN 1320144 A	31 October 2001
				DE 19829757 A1	05 January 2000
				EP 1144530 A2	17 October 2001
				ID 28528 A	31 May 2001
				JP 2002519501 A	02 July 2002
				NO 20010018 A	09 February 2001
				PL 346148 A1	28 January 2002
				US 2003155071 A1	21 August 2003
				WO 0001783 A2	13 January 2000
				ZA 200100058 B	20 August 2002
EP	1378603	A2	07 January 2004	DE 10228113 A1	15 January 2004
				EP 1378603 A2	07 January 2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2018/077622

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
INV.	D21H23/50	D21H25/04	D21H25/06	D21H27/30	D21H17/34
	D21H17/37	D21H17/45	D21H21/18	D21H21/20	D21H23/22
	D21H23/26	D21H23/28			

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTER GEBIETE
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) D21H

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 2007 063682 A (HARIMA CHEMICALS INC) 15. März 2007 (2007-03-15) in der Anmeldung erwähnt	26
Y	das ganze Dokument	1-25,27
X	JP 2002 294595 A (HYMO CORP) 9. Oktober 2002 (2002-10-09)	26
Y	das ganze Dokument	1-25,27
Y	DE 42 41 117 A1 (BASF AG [DE]) 9. Juni 1994 (1994-06-09)	1-25
Y	WO 2005/121451 A1 (VOITH PAPER PATENT GMBH [DE]; DOELLE KLAUS [DE]; NIGGL VOLKER [DE]; GU) 22. Dezember 2005 (2005-12-22) das ganze Dokument	27
	----- -/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
12. November 2018	21/11/2018

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Koegler-Hoffmann, S
--	--

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 198 29 757 A1 (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH [DE]) 5. Januar 2000 (2000-01-05) Ansprüche; Beispiele -----	27
Y	EP 1 378 603 A2 (VOITH PAPER PATENT GMBH [DE]) 7. Januar 2004 (2004-01-07) Absätze [0009], [0014] - [0017], [0032]; Ansprüche; Abbildungen 1,2 -----	27

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/077622

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2007063682	A	15-03-2007	KEINE
JP 2002294595	A	09-10-2002	KEINE
DE 4241117	A1	09-06-1994	AT 139279 T 15-06-1996 AU 672464 B2 03-10-1996 CA 2145286 A1 23-06-1994 DE 4241117 A1 09-06-1994 EP 0672212 A1 20-09-1995 ES 2088316 T3 01-08-1996 FI 952739 A 05-06-1995 JP H08504239 A 07-05-1996 WO 9413882 A1 23-06-1994
WO 2005121451	A1	22-12-2005	CA 2569884 A1 22-12-2005 CN 1961119 A 09-05-2007 DE 102004028047 A1 29-12-2005 EP 1759060 A1 07-03-2007 RU 2006146943 A 20-07-2008 US 2007107860 A1 17-05-2007 WO 2005121451 A1 22-12-2005
DE 19829757	A1	05-01-2000	AT 340834 T 15-10-2006 AU 4903899 A 24-01-2000 BR 9911797 A 27-03-2001 CA 2336344 A1 13-01-2000 CN 1320144 A 31-10-2001 DE 19829757 A1 05-01-2000 EP 1144530 A2 17-10-2001 ID 28528 A 31-05-2001 JP 2002519501 A 02-07-2002 NO 20010018 A 09-02-2001 PL 346148 A1 28-01-2002 US 2003155071 A1 21-08-2003 WO 0001783 A2 13-01-2000 ZA 200100058 B 20-08-2002
EP 1378603	A2	07-01-2004	DE 10228113 A1 15-01-2004 EP 1378603 A2 07-01-2004