



(11)

EP 3 697 964 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
26.06.2024 Patentblatt 2024/26

(21) Anmeldenummer: **18782462.8**

(22) Anmeldetag: **10.10.2018**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
D21H 23/50 (2006.01) **D21H 25/06** (2006.01)
D21H 27/30 (2006.01) **D21H 17/34** (2006.01)
D21H 17/37 (2006.01) **D21H 17/42** (2006.01)
D21H 17/45 (2006.01) **D21H 17/55** (2006.01)
D21H 23/26 (2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
D21H 17/55; D21H 17/34; D21H 17/37;
D21H 17/42; D21H 17/45; D21H 23/26;
D21H 23/50; D21H 25/06; D21H 27/30

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2018/077623

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2019/076703 (25.04.2019 Gazette 2019/17)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON EINLAGIGEM ODER MEHRLAGIGEM PAPIER**

METHOD FOR THE PREPARATION OF SINGLE LAYER OR MULTI-LAYER PAPER

PROCÉDÉ DE FABRICATION DE PAPIER MONOCOUCHE OU MULTICOUCHE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **18.10.2017 EP 17197011**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.08.2020 Patentblatt 2020/35

(73) Patentinhaber: **Solenis Technologies Cayman, L.P.**
George Town, Grand Cayman, KY1-1104 Cyaman (KY)

(72) Erfinder:
• **HAMERS, Christoph**
67056 Ludwigshafen (DE)

- **ESSER, Anton**
67056 Ludwigshafen (DE)
- **DE BRUYN, Frans**
67098 Bad Duerkheim (DE)
- **GRAY, Christopher Alan**
67117 Limburgerhof (DE)
- **ISERMANN, Ralph**
67056 Ludwigshafen (DE)

(74) Vertreter: **LKGlobal UK Ltd.**
Cambridge House
Henry Street
Bath BA1 1BT (GB)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A2- 1 378 603 DE-A1- 4 241 117
DE-A1- 19 829 757 JP-A- 2007 063 682

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 3 697 964 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von einlagigem oder mehrlagigem Papier. Im Falle eines einlagigen Papiers umfasst das Verfahren das Entwässern einer wässriger Faserstoffsuspension zum Erhalt von einer Faserstoffbahn, das Entwässern der Faserstoffbahn unter Pressen zu einer teilentwässerten Faserstoffbahn, das Besprühen der teilentwässerten Faserstoffbahn auf zumindest einer Flächenseite mit einer wässrigen Sprühlösung oder Sprühsuspension zu einer besprühten teilentwässerten Faserstoffbahn und das Entwässern der besprühten teilentwässerten Faserstoffbahn unter Einsatz von Wärme zu einem einlagigen Papier, wobei die wässrige Sprühlösung oder Sprühsuspension ein wasserlösliches Polymer P enthält. Im Falle eines mehrlagigen Papiers umfasst das Verfahren das Entwässern zweier wässriger Faserstoffsuspensionen zum Erhalt von zwei Faserstoffbahnen, das Zusammenfügen der beiden Faserstoffbahnen zu einem Lagenverbund, das Entwässern des Lagenverbunds unter Pressen zu einem teilentwässerten Lagenverbund, das Besprühen des teilentwässerten Lagenverbunds auf zumindest einer Flächenseite mit einer wässrigen Sprühlösung oder Sprühsuspension zu einem besprühten Lagenverbund und das Entwässern des besprühten 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 einlagiges Papier oder mehrlagiges Papier, und eine für das Verfahren geeignete Papiermaschine, die eine Sprühvorrichtung enthaltend die wässrige Sprühlösung oder Sprühsuspension mit Polymer P enthält.

[0002] Bei einlagigen wie auch mehrlagigen Papieren ist die Festigkeit im getrockneten Zustand eine wichtige Materialeigenschaft. Je fester ein trockenes Papier, desto geringer ist bei gleicher absoluter Festigkeitsbeanspruchung die Papiermenge, typischerweise kann folglich bei einem ansonsten vergleichbaren Papier das Flächengewicht bzw. die Grammatur reduziert werden.

[0003] 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.

[0004] 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.

[0005] 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 Acrylnitril beschrieben. Dann wird eine zweite Faserstoffbahn, die ebenso auf einer Faserstoffaufschlämmung 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. In einem anderen Teil der Beispiele wird eine nasse erste Faserstoffbahn, die aus einer Faserstoffaufschlämmung aus alter Wellpappe hergestellt ist und einen Feuchtegehalt von 96% aufweist, mit einem der verschiedenen Terpolymeren besprüht. Danach wird durch Pressen und anschliessendes Trocknen ein einlagiges Papier erhalten und dessen Papierfestigkeit bestimmt.

[0006] 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 Faserstoffaufschlämmung 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 Faserstoffaufschlämmung 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.

[0007] Die bekannten Verfahren zur Herstellung von einlagigem oder mehrlagigem Papier oder Karton erfüllen die Anforderungen noch nicht im vollen Umfang.

[0008] Die DE 198 29 757 A1 beschreibt wässrige Klebstoffdispersionen, enthaltend A) 0,1-10 Gew.-% Klebstoffpolymer in Form einer Dispersion, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, B) 0,1-100 Gewichtsteile des Bestandteils A), eines anionischen bzw kationischer Polyelektrolyt und C) 0-50 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Bestandteile A), mindestens eines Polyalkylenglykols mit einer Molmasse von 200-100.000 g/mol.

[0009] Die EP 1378603 A2 beschreibt ein Verfahren zur Umrüstung einer Papiermaschine, in dem eine Leimpressstation des Standes der Technik durch eine berührungslose Auftragsstation für flüssiges oder pastöses Mittel ersetzt wird.

[0010] Die DE 42 41 117 A1 beschreibt die Verwendung von Copolymeren, die durch Polymerisation von a) 5 bis 99 Mol-% N-Vinylcarbonsäureamiden, b) 95 bis 1 Mol-% monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren und/oder Alkali-Metall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalze davon und gegebenenfalls c) bis zu 30 Mol-% anderer monoethylenisch ungesättigter Verbindungen und gegebenenfalls d) bis zu 2 Mol-% Vernetzer und anschließende teilweise oder vollständige Abspaltung der Formylgruppen aus den N-Vinylcarbonsäureamid-Einheiten im Copolymer unter Bildung von Amin- oder Ammoniumgruppen gebildet werden.

[0011] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von einlagigem oder mehrlagigem Papier oder Karton bereitzustellen, mit dem einlagiges oder 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

[0012] Scherkräften vorhanden sein. Auch ein Aufspalten, im Falle eines mehrlagigen Papiers 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 einlagigen oder mehrlagigen Papiers oder Kartons oder bei dessen Weiterverarbeitung.

[0013] Es wurde gefunden ein Verfahren zur Herstellung von getrocknetem einlagigen oder mehrlagigen Papier enthaltend für ein einlagiges Papier 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,

(D-1) Entwässern der ersten Faserstoffbahn durch Pressen, wodurch eine teilentwässerte erste Faserstoffbahn entsteht,

(E-1) Besprühen der teilentwässerten ersten Faserstoffbahn auf mindestens einer Flächenseite mit einer Sprühlösung oder Sprühsuspension, wodurch eine besprühte teilentwässerte erste Faserstoffbahn entsteht,

(F-1) Entwässern der besprühten teilentwässerten ersten Faserstoffbahn durch Wärmezufuhr, wodurch das getrocknete einlagige Papier entsteht,

oder enthaltend für ein mehrlagiges Papier 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) Zusammenfügen der ersten Faserstoffbahn mit der zweiten Faserstoffbahn derart, dass die beiden Faserstoffbahnen sich auf jeweils einer ganzen Flächenseite berühren, wodurch ein Lagenverbund entsteht,

(D-2) Entwässern des Lagenverbunds durch Pressen, wodurch ein teilentwässerter Lagenverbund entsteht,

(E-2) Besprühen des teilentwässerten Lagenverbunds auf mindestens einer Flächenseite mit einer Sprühlösung oder Sprühsuspension, wodurch ein besprühter Lagenverbund entsteht,

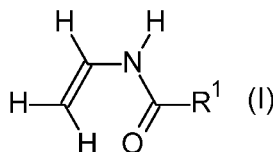
(F-2) Entwässern des besprühten Lagenverbunds durch Wärmezufuhr, wodurch das getrocknete mehrlagige Papier entsteht,

wobei die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält

(e-a) Wasser

(e-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,

- (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 Sprühlösung oder die Sprühsuspension beträgt.

[0014] Bevorzugt ist ein Verfahren zur Herstellung von getrocknetem einlagigen 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,

(D-1) Entwässern der ersten Faserstoffbahn durch Pressen, wodurch eine teilentwässerte erste Faserstoffbahn entsteht,

(E-1) Besprühen der teilentwässerten ersten Faserstoffbahn auf mindestens einer Flächenseite mit einer Sprühlösung oder Sprühsuspension, wodurch eine besprühte teilentwässerte erste Faserstoffbahn entsteht,

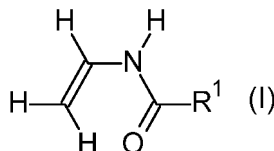
(F-1) Entwässern der besprühten teilentwässerten ersten Faserstoffbahn durch Wärmezufuhr, wodurch das getrocknete einlagige Papier entsteht,

wobei die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält

(e-a) Wasser

(e-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,

- (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 Sprühlösung oder die Sprühsuspension beträgt.

[0015] Bevorzugt ist ein Verfahren zur Herstellung von getrocknetem mehrlagigen 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) Zusammenfügen der ersten Faserstoffbahn mit der zweiten Faserstoffbahn derart, dass die beiden Faserstoffbahnen sich auf jeweils einer ganzen Flächenseite berühren, wodurch ein Lagenverbund entsteht,

(D-2) Entwässern des Lagenverbunds durch Pressen, wodurch ein teilentwässerter Lagenverbund entsteht,

(E-2) Besprühen des teilentwässerten Lagenverbunds auf mindestens einer Flächenseite mit einer Sprühlösung oder

Sprühsuspension, wodurch ein besprühter Lagenverbund entsteht,

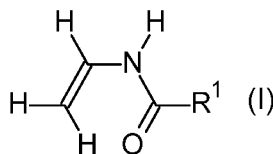
(F-2) Entwässern des besprühten Lagenverbunds durch Wärmezufuhr, wodurch das getrocknete mehrlagige Papier entsteht,

wobei die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält

(e-a) Wasser

(e-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 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 Amino- oder Amidgruppen, wobei der Anteil von Wasser mindestens 75 Gew.-% bezogen auf die Sprühlösung oder die Sprühsuspension beträgt.

[0016] 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 (± 2°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.

[0017] 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.

[0018] Zum Erhalt der ersten 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 ersten 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).

[0019] 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), chemothermomechanischer 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.

[0020] Eine wässrige Faserstoffsuspension kann beispielsweise durch das Recycling von bestehendem Papier oder Karton erhalten werden, indem beispielsweise Altpapier in einem Pulper zusammen 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.

[0021] Die erste 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.

[0022] 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 zugegen 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 zugegen 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.

[0023] 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.

[0024] 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 -(CH₂)₄N⁺ (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 -COOH (eine Carbonsäure), -SO₂OH (eine Sulfonsäure), -PO(OH)₂ (eine Phosphonsäure), -O-SO₂OH (eine monoveresterte Schwefelsäure) oder -O-PO(OH)₂ (eine monoveresterte Phosphorsäure). Beispiele für eine funktionale Gruppe, die zum Entstehen von positiven Ladungen in der Polymereinheit führen, sind -CH₂-CH(NH₂)- oder -CH₂-NH₂ (eine primäre und basische Aminogruppe), (-CH₂)₂NH (eine sekundäre und basische Aminogruppe), (-CH₂)₃N (eine tertiäre und basische Aminogruppe) oder (-)₂CH-N=CH-NH-CH(-)₂ (eine basische Amidogruppe, insbesondere auch in Form eines zyklischen Amidins).

[0025] 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).

[0026] 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 -COOH und -CH₂-CH(NH₂)- als amphoter-neutral angesehen. Im Falle von der Polymerisation von 10 mol% Itaconsäure (HOOC-CH₂-C(=CH₂)-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 -COOH und -CH₂-CH(NH₂)- als amphoter-neutral angesehen.

[0027] 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).

[0028] 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-kationisch 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 und bei dem weiterhin 57% der einpolymerisierten N-Vinylformamideinheiten hydrolysiert sind, mit 10 mol%-Einheiten Unterschied zwischen den funktionalen Gruppen -COOH und -CH₂-CH(NH₂)- als amphoter-kationisch angesehen.

[0029] Ein anionisches organisches Polymer (a-c) kann rein-anionisch sein, d.h. es enthält Polymereinheiten 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).

[0030] 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 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 durch Polymerisation von 30 mol% Acrylsäure und 70 mol% N-Vinylformamid entstanden ist und bei dem weiterhin 29% der einpolymerisierten N-Vinylformamideinheiten hydrolysiert sind, mit 10 mol%-Einheiten Unterschied zwischen den funktionalen Gruppen -COOH und -CH₂-CH(NH₂)- als amphoter-anionisch angesehen.

[0031] 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 Ausgangsmomere 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.

[0032] 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.

[0033] 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 der ersten wässrigen Faserstoffsuspension in ein erstes organisches Polymer (a-c-1), ein zweites organisches Polymer (a-c-2), ... etc. auf.

[0034] 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 gemahlenen 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.

[0035] Ein Füllstoff (a-d) kann hierin auch zwei oder mehr unterschiedliche Füllstoffe sein. 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.

[0036] 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 Mastersizer 2000 der Fa. Malvern Instruments Ltd..

[0037] 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 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. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, oder $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

[0038] 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.

[0039] 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.

[0040] 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 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.

[0041] 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.

[0042] Bevorzugt beträgt die Gewichtsmenge an organischen Polymer (a-c) $0,001 \text{ Gew.}\%$ bis $0,2 \text{ Gew.}\%$ 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 $101,32 \text{ kPa}$, 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) $0,005 \text{ Gew.}\%$ bis $0,1 \text{ Gew.}\%$ basierend auf der Gewichtsmenge an erstem Faserstoff (a-b) in der ersten Faserstoffsuspension, besonders bevorzugt $0,01 \text{ Gew.}\%$ bis $0,08 \text{ Gew.}\%$, ganz besonders bevorzugt $0,02 \text{ Gew.}\%$ bis $0,06 \text{ Gew.}\%$ und speziell bevorzugt $0,3 \text{ Gew.}\%$ bis $0,05 \text{ Gew.}\%$.

[0043] Bevorzugt beträgt die Gewichtsmenge an organischen Polymer (a-c), das ein kationisches Polyacrylamid ist, $0,001 \text{ Gew.}\%$ bis $0,2 \text{ Gew.}\%$ basierend auf der Gewichtsmenge an erstem Faserstoff (a-b) in der ersten Faserstoffsuspension.

[0044] Bevorzugt wird der ersten Faserstoffsuspension kein anionisches organisches Polymer zugegeben.

[0045] 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.

[0046] Der Trockengehalt der ersten wässrigen Faserstoffsuspension liegt bevorzugt zwischen $0,11 \text{ Gew.}\%$ und $5 \text{ Gew.}\%$, sehr bevorzugt zwischen $0,12 \text{ Gew.}\%$ und $4 \text{ Gew.}\%$, besonders bevorzugt zwischen $0,13 \text{ Gew.}\%$ und $3 \text{ Gew.}\%$, $2 \text{ Gew.}\%$, $1 \text{ Gew.}\%$, $0,6 \text{ Gew.}\%$ oder $0,35 \text{ Gew.}\%$ als Obergrenze und ganz besonders bevorzugt zwischen

0,14 Gew.-% und 0,30 Gew.-%.

[0047] 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.

[0048] 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.

[0049] 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.

[0050] 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.-%.

[0051] 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. Sowohl bei einem einlagigen Papier als auch einem mehrlagigen Papier ist das Quadratmetergewicht der ersten Faserstoffbahn bzw. die Summe aller Quadratmetergewichte der Faserstoffbahnen nicht zwingend genau das Quadratmetergewicht des getrockneten einlagigen oder mehrlagigen Papiers. Beim Beispiel des mehrlagigen Papiers ist die Summe aller Quadratmetergewichte der Faserstoffbahnen 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 getrockneten einlagigen Papier entsprechen oder dem Anteil der Lage, die aus dieser Faserstoffbahn im weiteren Verfahren für ein mehrlagiges Papier hervorgeht, an der gesamten Grammatur des getrockneten mehrlagigen Papiers. 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.

[0052] 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.

[0053] 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 organische 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 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 Füllstoff (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 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 Quadratmetergewicht der ersten Faserstoffbahn 65 bis 105 g/m² und das Quadratmetergewicht der zweiten Faserstoffbahn 30 bis 60 g/m².

[0054] 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. 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). Besonders bevorzugt ist die Menge an zugesetztem Polymer (a-c) 0,020 Gew.-% bis 0,15 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugt ist bei diesen Mengen das Polymer (a-c) ein kationisches Polymer und speziell bevorzugt ein kationisches Polyacrylamid.

[0055] 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 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 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.

[0056] 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 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.

[0057] Im Schritt (C) 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. Beim Zusammenfügen berühren sich die Flächenseiten zumindest soweit, 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 (D-2).

[0058] Im Schritt (D-1) erfolgt ein Pressen der ersten Faserstoffbahn, das zu einer weiteren Entwässerung und entsprechenden Erhöhung des Trockengehalts in der entstehenden teilentwässerten ersten Faserstoffbahn führt. Schritt (D-1) beginnt, wenn die erste Faserstoffbahn aus Schritt (A) die sogenannte Vergautungslinie erreicht. Beim Ver-

gautschen erfolgt ein Entwässern unter Ausübung von mechanischen Druck auf die erste Faserstoffbahn.

[0059] Im Schritt (D-2) erfolgt ein Pressen des Lagenverbunds, das zu einer weiteren Entwässerung und entsprechenden Erhöhung des Trockengehalts im entstehenden teilentwässerten Lagenverbund führt. Schritt (D-2) beginnt, wenn der Lagenverbund aus Schritt (C) die sogenannte Vergautschungslinie erreicht. Beim Vergautschen erfolgt ein Entwässern unter Ausübung von mechanischen Druck auf den Lagenverbund.

[0060] Die Entfernung von Wasser durch mechanischen Druck ist energiesparender als eine Entfernung von Wasser durch Zuführen von Wärme bzw. durch Trocknen. Durch Auflegen der ersten Faserstoffbahn oder dem Lagenverbund auf ein wasseraufnahmefähiges Band, z.B. ein filzartiges Gewebe, wird über die Aufnahme des abgepressten Wassers das Entwässern unterstützt.

[0061] 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 der ersten Faserstoffbahn oder dem Lagenverbund idealerweise auf einer der ersten Faserstoffbahn oder dem Lagenverbund abgewandten Seite ihrerseits wieder entwässert, z.B. durch ein Rakel.

[0062] Am Ende des Schrittes (D-1) ist eine teilentwässerte erste Faserstoffbahn entstanden. Die teilentwässerte erste Faserstoffbahn ist am Ende des Schrittes (D-1) fest genug, um ohne eine mechanische Unterstützung dem nächsten Schritt zugeführt werden zu können. Die teilentwässerte erste Faserstoffbahn hat beispielsweise einen Trockengehalt zwischen 35 Gew.-% und 65 Gew.-%. Die teilentwässerte erste Faserstoffbahn 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.-%.

[0063] Am Ende des Schrittes (D-2) ist ein teilentwässelter Lagenverbund entstanden. Der teilentwässerte Lagenverbund ist am Ende des Schrittes (D-2) 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.-%.

[0064] Das Besprühen im Schritt (E-1) oder (E-2) 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 des zu besprühenden teilentwässerten Lagenverbunds 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. Die teilentwässerte erste Faserstoffbahn oder der teilentwässerte Lagenverbund besitzen jeweils zwei Flächenseiten. Eine Flächenseite oder beide Flächenseiten der teilentwässerten ersten Faserstoffbahn oder des teilentwässerten Lagenverbunds können im Schritt (E-1) oder (E-2) besprüht werden. Bevorzugt wird genau eine Flächenseite der teilentwässerten ersten Faserstoffbahn oder des teilentwässerten Lagenverbunds besprüht.

[0065] Im Schritt (F-1) erfolgt ein weiteres Entwässern der besprühten teilentwässerten ersten Faserstoffbahn aus Schritt (E-1) durch Wärmezufuhr, wodurch das getrocknete einlagige Papier am Ende des Schrittes (F-1) entsteht. Die Wärmezufuhr auf die besprühte teilentwässerte erste Faserstoffbahn erfolgt beispielsweise durch beheizte Zylinder, über die die besprühte teilentwässerte erste Faserstoffbahn geführt wird, durch IR-Strahler, durch warme Luft, die über die besprühte teilentwässerte erste Faserstoffbahn geführt wird, oder durch eine Kombination zweier oder aller drei Massnahmen.

[0066] Im Schritt (F-2) erfolgt ein weiteres Entwässern des besprühten Lagenverbunds aus Schritt (E-2) durch Wärmezufuhr, wodurch das getrocknete mehrlagige Papier am Ende des Schrittes (F-2) entsteht. Die Wärmezufuhr auf die besprühte teilentwässerte erste Faserstoffbahn den teilentwässerten Lagenverbund erfolgt beispielsweise durch beheizte Zylinder, über die der besprühte Lagenverbund geführt wird, durch IR-Strahler, durch warme Luft, die über den besprühten Lagenverbund geführt wird, oder durch eine Kombination zweier oder aller drei Massnahmen.

[0067] 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 einlagigen Papiers oder mehrlagigen Papiers bewirkt. Das getrocknete einlagige Papier weist die höchste Festigkeit im Vergleich mit der Festigkeit der ersten Faserstoffbahn, der teilentwässerten ersten Faserstoffbahn oder der besprühten teilentwässerten ersten Faserstoffbahn auf. Das getrocknete mehrlagige Papier weist die höchste Festigkeit im Vergleich mit der ersten Faserstoffbahn oder den zusammengekommenen Festigkeiten der aller Faserstoffbahnen, mit einem Lagenverbund, mit einem teilentwässerten Lagenverbund oder mit einem besprühten 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 einlagigen Papiers oder des getrockneten mehrlagigen Papiers ist beispielsweise die innere Festigkeit. Bevorzugt ist die innere Festigkeit ein Mass für die Festigkeit des getrockneten mehrlagigen Papiers.

[0068] Ein getrocknetes einlagiges Papier oder ein getrocknetes mehrlagiges Papier wird hierin definiert als ein flächiges Material, das eine Grammat, d.h. ein Flächengewicht des getrockneten Papiers, von bis zu 600 g/m² aufweist. Der Ausdruck Papier im engeren Sinne wird typischerweise bei Grammaten bis 225 g/m² gebraucht, während der Ausdruck Pappe für Grammaten ab 150 g/m² gebraucht wird.

[0069] Die Grammat des getrockneten einlagigen Papiers oder 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.

[0070] 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 eine weitere zusätzliche Faserstoffbahn als vierte Faserstoffbahn. Eine dritte und gegebenenfalls eine vierte Faserstoffbahn werden mit dem Lagenverbund aus erster Faserstoffbahn und zweiter Faserstoffbahn verbunden. Danach erfolgen die Schritte (D-2), (E-2) und (F-2).

[0071] Die erste Faserstoffbahn und die zweite Faserstoffbahn leisten jeweils einen Beitrag zur Grammat 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 Grammat des getrockneten mehrlagigen Papiers ist bevorzugt höher der Beitrag der zweiten Faserstoffbahn, 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.

[0072] Der Trockengehalt des getrockneten einlagigen Papiers oder des getrockneten mehrlagigen Papiers beträgt beispielsweise mindestens 88 Gew.-%. Der Trockengehalt des getrockneten einlagigen Papiers oder 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.-%.

[0073] Das Verfahren zur Herstellung von getrocknetem einlagigen oder mehrlagigen Papier kann weitere Schritte enthalten. Beispielsweise kann sich dem Schritt (F-1) oder dem Schritt (F-2) ein Kalandrieren des getrockneten einlagigen oder mehrlagigen Papiers anschliessen.

[0074] Bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem nach Schritt (D-1) und vor Schritt (F-1) kein Auftrag eines Materials durch Eintauchen der teilentwässerten ersten Faserstoffbahn oder der besprühten teilentwässerten ersten Faserstoffbahn in eine wässrige Lösung oder ein Bestreichen einer Flächenseite der teilentwässerten ersten Faserstoffbahn oder der besprühten teilentwässerten ersten Faserstoffbahn mit einer wässrigen Lösung erfolgt. Sehr bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem nach Schritt (D-1) und vor Schritt (F-1) mit Ausnahme von Schritt (E-1) kein Auftragen eines Materials, das zur Erhöhung der Grammat des getrockneten einlagigen Papiers um mindestens 2 g/m² beiträgt, erfolgt. Besonders bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem nach Schritt (D-1) und vor Schritt (F-1) mit Ausnahme von Schritt (E-1) kein Auftragen eines Materials, das zur Erhöhung der Grammat des getrockneten einlagigen Papiers um mindestens 1 g/m² beiträgt, erfolgt. Ganz besonders bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem nach Schritt (D-1) und vor Schritt (F-1) einzig durch Schritt (E-1) ein Auftragen eines Materials, das zur Erhöhung der Grammat des getrockneten einlagigen Papiers beiträgt, erfolgt.

[0075] Bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem nach Schritt (D-2) und vor Schritt (F-2) kein Auftrag eines Materials durch Eintauchen des teilentwässerten Lagenverbunds oder des besprühten Lagenverbunds in eine wässrige Lösung oder ein Bestreichen einer Flächenseite des teilentwässerten Lagenverbunds oder des besprühten Lagenverbunds mit einer wässrigen Lösung erfolgt. Sehr bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem nach Schritt (D-2) und vor Schritt (F-2) mit Ausnahme von Schritt (E-2) kein Auftragen eines Materials, das zur Erhöhung der Grammat des getrockneten mehrlagigen Papiers um mindestens 2 g/m² beiträgt, erfolgt. Besonders bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem nach Schritt (D-2) und vor Schritt (F-2) mit Ausnahme von Schritt (E-2) kein Auftragen eines Materials, das zur Erhöhung der Grammat des getrockneten mehrlagigen Papiers um mindestens 1 g/m² beiträgt, erfolgt. Ganz besonders bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem nach Schritt (D-2) und vor Schritt (F-2) einzig durch Schritt (E-2) ein Auftragen eines Materials, das zur Erhöhung der Grammat des getrockneten mehrlagigen Papiers beiträgt, erfolgt.

[0076] 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.-%, beträgt. Die Gewichtsprozent 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.

[0077] 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.

[0078] Aufgrund des hohen Wassergehalts kann die Dichte der Sprühlösung oder Sprühsuspension näherungsweise mit 1 g/cm³ angenommen werden.

[0079] Die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält bevorzugt

(e-a) Wasser

(e-b) mindestens ein Polymer P

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

(e-d) optional ein Sprühhilfsmittel, das von einem Polymer P und dem weiteren Lagenverbinder verschieden ist, wobei der Gehalt an Wasser (e-a) mindestens 80 Gew.-% beträgt bezogen auf das Gewicht der Sprühlösung oder

Sprühsuspension.

[0080] Die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält bevorzugt zwischen mindestens 85 Gew.-% und 99,99 Gew.-% Wasser (e-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.

[0081] Die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält bevorzugt zwischen 0,01 Gew.-% und unter 15 Gew.-% Polymer P (e-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.

[0082] Der weitere Lagenverbinder (e-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.

[0083] 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 hierin 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.

[0084] Der weitere Lagenverbinder (e-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 (e-c), der ungeladen-neutral, amphoter-neutral, rein-anionisch, amphoter-anionisch oder amphoter kationisch ist. Besonders bevorzugt ist ein weiterer

Lagenverbinder (e-c), der neutral oder anionisch ist. Ganz besonders bevorzugt ist ein weiterer Lagenverbinder (e-c), der ungeladen-neutral oder rein-anionisch ist. Speziell bevorzugt ist ein weiterer Lagenverbinder (e-c), der ungeladen-neutral ist.

[0085] Die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält bevorzugt zwischen 0 Gew.-% und 15 Gew.-% an einem weiteren Lagenverbinder (e-c) bezogen auf das Gesamtgewicht der Sprühlösung oder Sprühsuspension. Sehr bevorzugt liegt die Menge an weiterem Lagenverbinder (e-c) zwischen 0,05 Gew.-% bis unter 5 Gew.-% an weiterem Lagenverbinder (e-c), besonders bevorzugt zwischen 0,1 Gew.-% und unter 2 Gew.-% an weiterem Lagenverbinder (e-c), ganz besonders bevorzugt zwischen 0,15 Gew.-% und unter 1 Gew.-% an weiterem Lagenverbinder (e-c) und speziell zwischen 0,3 Gew.-% und unter 0,8 Gew.-% an weiterem Lagenverbinder (e-c).

[0086] Bevorzugt ist die Gewichtsmenge an einem weiteren Lagenverbinder (e-c) gleich oder kleiner als die Gewichtsmenge an Polymer P (e-b), bestimmt als Festgehalt an Polymer P (e-b) und als Festgehalt an weiterem Lagenverbinder (e-c), in einer Sprühlösung oder Sprühsuspension, sehr bevorzugt gleich oder kleiner als die Hälfte der Gewichtsmenge an Polymer P (e-b), besonders bevorzugt gleich oder kleiner als ein Drittel der Gewichtsmenge an Polymer P (e-b) und ganz besonders bevorzugt gleich oder kleiner als ein Viertel der Gewichtsmenge an Polymer P (e-b).

[0087] Die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält bevorzugt keinen weiteren Lagenverbinder (e-c), der eine kationische Stärke ist. Die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält besonders bevorzugt keinen weiteren Lagenverbinder (e-c), der eine Stärke ist. Die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält besonders bevorzugt keinen weiteren Lagenverbinder (e-c), der rein-kationisch ist. Die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält ganz besonders bevorzugt keinen weiteren Lagenverbinder (e-c), der kationisch ist. Die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält speziell bevorzugt keinen weiteren Lagenverbinder (e-c), der ein organisches Polymer ist und von Polymer P verschieden ist.

[0088] Das Sprühhilfsmittel (e-d), das von einem Polymer P und dem weiteren Lagenverbinder verschieden ist, ist beispielsweise ein Viskositätsregler, ein pH-Regulator, ein Entschäumer oder ein Biozid.

[0089] Die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält bevorzugt zwischen 0 Gew.-% und unter 2 Gew.-% an Sprühhilfsmittel (e-d) bezogen auf das Gesamtgewicht der Sprühlösung oder Sprühsuspension. Sehr bevorzugt liegt die Menge an Sprühhilfsmittel (e-d) zwischen 0,001 Gew.-% bis unter 1 Gew.-% an Sprühhilfsmittel (e-d), besonders bevorzugt zwischen 0,005 Gew.-% und unter 0,8 Gew.-% an Sprühhilfsmittel (e-d) und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,01 Gew.-% und unter 0,5 Gew.-% an Sprühhilfsmittel (e-d).

[0090] Bevorzugt ist die Gewichtsmenge an einem Sprühhilfsmittel (e-d) gleich oder kleiner als ein Zehntel der Gewichtsmenge an Polymer P (e-b), bestimmt als Festgehalt an Polymer P (e-b), in einer Sprühlösung oder Sprühsuspension, sehr bevorzugt gleich oder kleiner als ein Zwanzigstel der Gewichtsmenge an Polymer P (e-b), besonders bevorzugt gleich oder kleiner als ein Dreissigstel der Gewichtsmenge an Polymer P (e-b) und ganz besonders bevorzugt gleich oder kleiner als ein Vierzigstel der Gewichtsmenge an Polymer P (e-b).

[0091] 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.

[0092] Die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält bevorzugt keinen Füllstoff entsprechend der vorherigen Definition des Füllstoffs (a-d).

[0093] Bevorzugt besteht die Sprühlösung aus

(e-a) Wasser

(e-b) wasserlösliches Polymer P,

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

(e-d) ein Sprühhilfsmittel,

wobei der Gehalt an Wasser (e-a) mindestens 80 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Sprühlösung oder Sprühsuspension ist und der Gehalt an Sprühhilfsmittel (e-d) zwischen 0 Gew.-% bis unter 2 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Sprühlösung oder Sprühsuspension ist.

[0094] 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.

[0095] 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 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, 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.

[0096] Bei dem Polymerisieren der Monomere (i) und (ii) zum Polymer P können Polymerisationsregler 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.

[0097] 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 pH-Wert von 9,0 in einer 1000 millimolaren Kochsalzlösung.

[0098] Bevorzugt hat das Polymer P ein kationisches Äquivalent (cationic equivalent) von weniger als 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 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.

[0099] 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%.

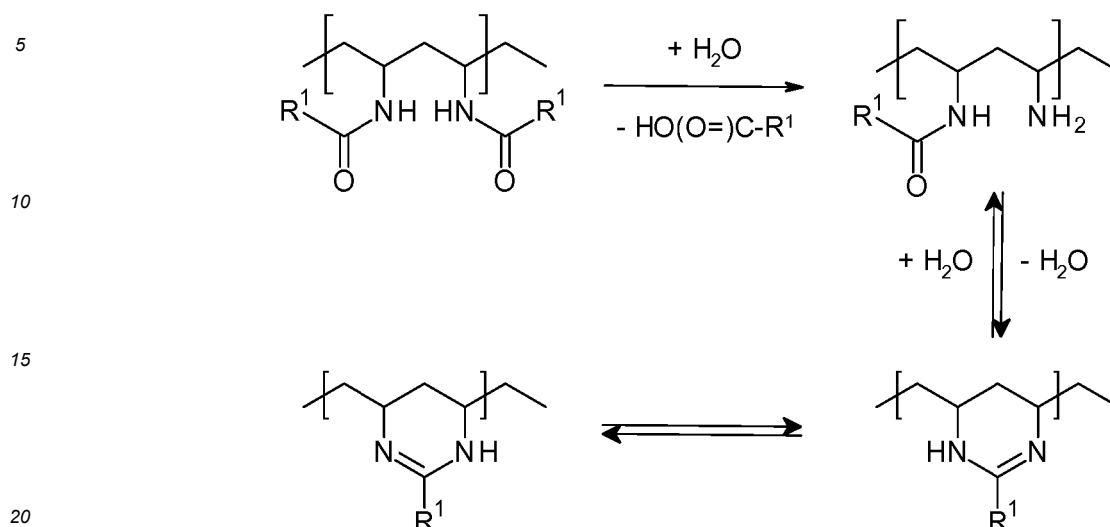
[0100] Die Gesamtmenge aller Monomere (i) ist bevorzugt 45 bis 85 mol% bezogen auf alle zum Erhalt des Polymer P polymerisierten Monomere, d.h. alle Monomere (i) und (ii) bzw. entsprechend nachfolgender Spezifizierungen von (ii) folglich (i), (ii-A), (ii-B), (ii-C) und (ii-D) oder (i), (ii-1), (ii-2), (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%.

[0101] 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.

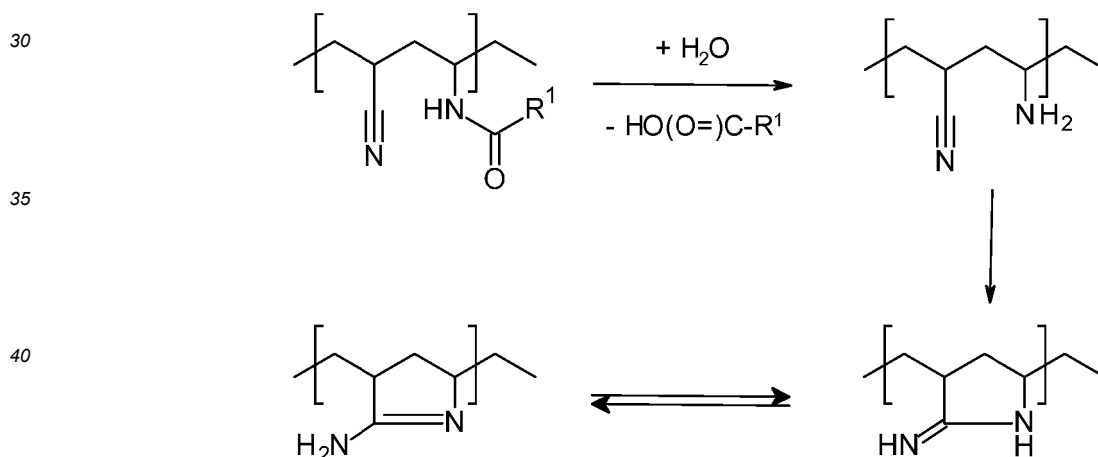
[0102] Die Gesamtmenge aller Monomere (ii) ist bevorzugt 15 bis 55 mol% bezogen auf alle zum Erhalt des Polymer P polymerisierten Monomere, d.h. alle Monomere (i) und (ii) bzw. entsprechend nachfolgender Spezifizierungen von (ii) folglich (i), (ii-A), (ii-B), (ii-C) und (ii-D) oder (i), (ii-1), (ii-2), (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%.

[0103] 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 zykli-

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

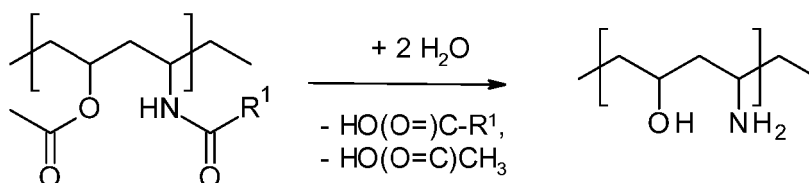


[0104] Im Falle der Polymerisation von direkt an der Ethylenfunktion mit Cyan substituierten Ethylenderivaten, z.B. Acrylnitril, enthält das Polymer P zusätzlich Cyangruppen. Die durch Hydrolyse entstandene primäre Aminogruppe im Polymer P kann bekannterweise mit einer dieser Cyangruppen unter Ausbildung eines zyklischen, 5-gliedrigen Amidins reagieren. Insofern führt die Hydrolyse einer Amidgruppe in diesem Fall zu einer Amidgruppe am Polymer P entsprechend nachfolgendem Reaktionsschema. Das mit Cyan substituierte Ethylenderivat ist im nachfolgenden Reaktionsschema dabei einpolymerisiertes Acrylnitril.



[0105] In beiden dargestellten Fällen führt die Hydrolyse einer Amidgruppe, die aus einem Monomer der Formel I stammt, zu einer primären Aminogruppe oder einer Amidgruppe. Eine primäre Aminogruppe oder eine Amidgruppe ist bei pH = 7 positiv geladen und entspricht einer kationischen Ladung im Polymer P.

[0106] 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 Acetatgruppen im Polymer P, die von Vinylacetat als Monomer (ii) herrühren. Entsprechend entsteht im Polymer P eine sekundäre Hydroxygruppe, wie nachfolgend dargestellt.



[0107] 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 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 Alkalimetall-, Erdalkalimetall oder Ammoniumsalze. Ein ungeladenes Monomer (ii-B) ist bevorzugt Acrylnitril, Methacrylnitril oder Vinylacetat.

[0108] Das eine oder die mehreren ethylenisch ungesättigten Monomere (ii) sind bevorzugt ausgewählt aus

(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.

[0109] Das eine oder die mehreren ethylenisch ungesättigten Monomere (ii) sind bevorzugt ausgewählt aus

(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.

[0110] 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 anionischem 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)	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.

[0111] 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.

[0112] 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,

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.

[0113] 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,
- (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 Vinylacetat verschieden ist, oder einem ethylenisch ungesättigten Monomer, dessen genau zwei ethylenische Doppelbindungen konjugiert sind und das bei pH 7 keine Ladung trägt,
- (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,
- (ii-8) 0 bis 10 mol% eines ethylenisch ungesättigten Monomers, das von den Monomeren (i) und (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.

[0114] 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.

[0115] 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 Tetraethylenpentin eingesetzt worden. Bevorzugt sind Alkalimetall- und Ammoniumsalze, sehr bevorzugt Natrium-, Kalium- oder $(\text{NH}_4)^+$ -Salze.

[0116] 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.

[0117] 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.

[0118] Für die Monomere (ii-4) sind monoethylenisch ungesättigte Phosphonsäuren beispielsweise Vinylphosphonsäure Vinylphosphonsäuremonomethylester, Allylphosphonsäure, Allylphosphonsäuremonomethylester, Acrylamidomethylpropylphosphonsäure oder Acrylamidomethylenphosphonsäure.

[0119] Für die Monomere (ii-4) sind monoethylenisch ungesättigte Mono- oder Diester der Phosphorsäure beispielsweise Monoallylphosphorsäureester, Methacrylethylenglykolphosphorsäure oder Methacrylethylenglykolphosphorsäure.

[0120] 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, Vinylelessigsäure oder Crotonsäure.

[0121] 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 quarternierten 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.

[0122] Für die Monomere (ii-5) sind quarternisierte, 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 Quarternisierungsmittel sind Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid. Besonders bevorzugt ist Methylchlorid.

[0123] 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.

[0124] Bei den Estern von α,β -ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren mit Aminoalkoholen ist die Säurekomponente bevorzugt Acrylsäure oder Methacrylsäure. Die Aminoalkohole, vorzugsweise $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ Aminoalkohole, können am Aminstickstoff $\text{C}_1\text{-C}_8$ -mono- oder $\text{C}_1\text{-C}_8$ -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.

[0125] 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 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ Aminoalkohole, können am Aminstickstoff $\text{C}_1\text{-C}_8$ -mono- oder $\text{C}_1\text{-C}_8$ -dialkyliert sein.

[0126] 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.

[0127] Für die Monomere (ii-5) sind diallylsubstituierte Amine, die genau zwei ethylenische Doppelbindungen aufwei-

sen und quaternisiert oder bei pH 7 protoniert sind, beispielsweise Diallylamin oder Diallyldimethylammoniumchlorid.

[0128] 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-Vinylactame, stickstofffreie Heterocyclen mit einer α,β -ethylenisch ungesättigten Doppelbindung, Vinylaromaten, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, C_2 - C_8 -Monoolefine oder C_4 - C_{10} -Olefine mit genau zwei Doppelbindungen, die konjugiert sind.

[0129] 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-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, 1,1,3,3-Tetramethylbutylacrylat, 1,1,3,3-Tetramethylbutylmethacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat.

[0130] 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.

[0131] Primäre Amide von α,β -ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren sind beispielsweise Acrylsäureamid oder Methacrylsäureamid.

[0132] 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-Butyl)acrylamid, 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.

[0133] N,N-Dialkylamide von α,β -ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren sind beispielsweise N,N-Dimethylacrylamid oder N,N-Dimethylmethacrylamid.

[0134] Ester von Vinylalkohol mit C_1 - oder C_3 - C_{30} -Monocarbonsäuren sind beispielsweise Vinylformiat oder Vinylpropionat.

[0135] N-Vinylactame 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.

[0136] Vinylaromaten sind beispielsweise Styrol oder Methylstyrol.

[0137] Vinylhalogenide sind beispielsweise Vinylchlorid oder Vinylfluorid.

[0138] Vinylidenhalogenide sind beispielsweise Vinylidenchlorid oder Vinylidenfluorid.

[0139] C_2 - C_8 -Monoolefine sind beispielsweise Ethylen, Propylen, Isobutylen, 1-Buten, 1-Hexen oder 1-Octen.

[0140] C_4 - C_{10} -Olefine mit genau zwei Doppelbindungen, die konjugiert sind, sind beispielsweise Butadien oder Isopren.

[0141] Die Monomere (ii-7) wirken als Vernetzer. Beispiele für die Monomere (ii-7) sind Triallylamin, Methylenbisacrylamid, Glykoldiacrylat, Glykoldimethacrylat, Glycerintriacrylat, Pentaerythrittrialylether, N,N-Divinylethylenharnstoff, Tetraallylammoniumchlorid, mindestens zweifach mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure veresterte Polyalkylenglykole oder Polyole wie Pentaerythrit, Sorbit und Glukose.

[0142] Beispiele für Monomere (ii-8) sind das Sulfobetain 3-(Dimethyl(methacryloyl)ethyl)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.

[0143] 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,

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

[0144] 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) können je nach gewählten Hydrolysebedingungen des Polymer P auch teilweise zu Carboxamid- oder Carbonsäuregruppen hydrolysiert werden. Weiterhin kann eine Cyan- bzw. Nitrilgruppe im Falle einer Hydrolyse auch mit einem einpolymerisierten Monomer (i) zu einem zyklischen, 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%.

[0145] 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-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).

[0146] Die Gehaltsangabe zu den Monomeren (ii-3) 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%. Im Falle eines Hydrolysierens können die Acetatgruppen der einpolymerisierten Monomere (ii-3) teilweise oder ganz zu sekundären Hydroxygruppen hydrolysieren. 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%.

[0147] 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-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 enthalten sind,

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

[0148] Die Gehaltsangabe zu den Monomeren (ii-4) 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 5 mol% der Monomere (ii-4), besonders bevorzugt 0,1 bis 5 mol% und ganz besonders bevorzugt 1 bis 3 mol%.

[0149] 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- 0 bis 20 eines quaternisierten, monoethylenisch ungesättigten Monomers, eines monoethylenisch
5) mol% 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 Hydrolysierens der in das Polymer P einpolyme-
risierten Einheiten der Monomere (i).

[0150] 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%.

[0151] 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- 0 bis 35 eines monoethylenisch ungesättigten Monomers, das bei pH 7 keine Ladung trägt und von
6) mol% 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 Hydrolysierens der in das Polymer P einpolyme-
risierten Einheiten der Monomere (i).

[0152] 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%.

[0153] Bevorzugt ist ein Polymer P, bei dessen Polymerisieren weniger als 5 mol% Acrylamid als Monomer (ii) ein-
gesetzt wird, sehr bevorzugt weniger als 1 mol% Acrylamid und besonders bevorzugt kein Acrylamid eingesetzt wird.

[0154] 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- 0 bis 1 eines Monomers, das mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen, die nicht
7) mol% konjugiert sind, aufweist und das von einem diallylsubstituierten Amin, das genau zwei ethylenische
Doppelbindungen aufweist, verschieden ist, enthalten sind,

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

[0155] 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%.

[0156] Bevorzugt ist ein Polymer P, das erhältlich ist durch Polymerisieren von

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

(fortgesetzt)

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

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

[0157] 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%.

[0158] Bevorzugt ist ein Polymer P, das erhältlich ist durch Polymerisieren von

- | | | | |
|----|--------|----------------|--|
| 20 | (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, |
| 25 | (ii-3) | 0 bis 35 mol% | Vinylacetat, |
| 30 | (ii-4) | 0 bis 35 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, |
| 35 | (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, |
| 40 | (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, |
| | (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, |
| 45 | (ii-8) | 0 bis 10 mol% | eines ethylenisch ungesättigten Monomers, das von den Monomeren (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%.

[0159] 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,

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 die Estergruppe von einpolymerisiertem Vinylacetat teilweise oder vollständig hydrolysiert wird, wobei die Gesamtmenge aller Monomere (i), (ii-1), (ii-2) und (ii-3) 100 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 Gehalt an (i) von 62 bis 80 mol% und an (ii-1) von 20 bis 38 mol%.

[0160] 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,

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 die 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 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%.

[0161] Das Verfahren wird bevorzugt in einer Papiermaschine durchgeführt.

[0162] Die Papiermaschine hat für ein einlagiges Papier bevorzugt eine Ausstattung, die eine erste Siebpartie mit dem ersten Sieb, das eine erste Sieboberseite und eine erste Siebunterseite hat, eine Pressenpartie, eine Sprühhvorrichtung enthaltend die Sprühlösung oder Sprühsuspension und eine Trockenpartie mit beheizten Zylindern umfasst, und in der Papiermaschine diese in der Reihenfolge erste Siebpartie, gefolgt von der Pressenpartie, gefolgt von der Sprühhvorrichtung und danach die Trockenpartie angeordnet sind. Die Sprühhvorrichtung befindet sich dabei bevorzugt am Ende der Pressepartie. In der Papiermaschine erfolgt der Schritt (A) in der ersten Siebpartie, der Schritt (D-1) erfolgt in der Pressepartie, der Schritt (E-1) am Ende der Pressepartie oder zwischen Pressepartie und Trockenpartie und der Schritt (F-1) erfolgt in der Trockenpartie.

[0163] Die Papiermaschine hat für ein mehrlagiges Papier hat bevorzugt eine Ausstattung, die 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 Pressenpartie, eine Sprühhvorrichtung enthaltend die Sprühlösung oder Sprühsuspension und eine Trockenpartie mit beheizten Zylindern umfasst, und in der Papiermaschine diese in der Reihenfolge erste Siebpartie und zweite Siebpartie, gefolgt von der Pressenpartie, gefolgt von der Sprühhvorrichtung und danach die Trockenpartie angeordnet sind. Die Sprühhvorrichtung befindet sich dabei bevorzugt am Ende der Pressepartie. 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-2) erfolgt in der Pressepartie, der Schritt (E-2) am Ende der Pressepartie oder zwischen Pressepartie und Trockenpartie und der Schritt (F-2) erfolgt in der Trockenpartie.

[0164] Die Sprühhvorrichtung 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.

[0165] Die erste Faserstoffsuspension für ein einlagiges Papier durchläuft die Papiermaschine unter Entwässern auf einem Sieb, Entwässern durch Pressen, Besprühen von mindestens einer Flächenseite und Entwässern durch Wärmezufuhr zu einem einlagigen Papier in Richtung von der Siebpartie hin zur Trockenpartie.

[0166] Die erste Faserstoffsuspension und die zweite Faserstoffsuspension für ein mehrlagiges Papier durchlaufen die Papiermaschine unter Entwässern auf einem Sieb, Zusammenfügen, Entwässern durch Pressen, Besprühen von mindestens einer Flächenseite und Entwässern durch Wärmezufuhr zu einem mehrlagigen Papier in Richtung von den Siebpartien hin zur Trockenpartie.

[0167] Die Bevorzugungen für das Verfahren zur Herstellung von einlagigem oder mehrlagigem Papier gelten auch für die weiteren beschriebenen Gegenstände.

[0168] Ein weiterer beschriebener Gegenstand ist ein getrocknetes einlagiges Papier, das erhältlich ist durch ein Verfahren zur Herstellung von getrocknetem einlagigen 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,

(D-1) Entwässern der ersten Faserstoffbahn durch Pressen, wodurch eine teilentwässerte erste Faserstoffbahn entsteht,

(E-1) Besprühen der teilentwässerten ersten Faserstoffbahn auf mindestens einer Flächenseite mit einer Sprühlösung oder Sprühsuspension, wodurch eine besprühte teilentwässerte erste Faserstoffbahn entsteht,

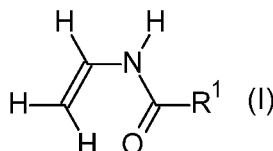
(F-1) Entwässern der besprühten teilentwässerten ersten Faserstoffbahn durch Wärmezufuhr, wodurch das getrocknete einlagige Papier entsteht,

wobei die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält

(e-a) Wasser

(e-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 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 Hydrolysieren 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 Sprühlösung oder die Sprühsuspension beträgt.

[0169] Das getrocknete einlagige Papier ist bevorzugt erhältlich aus einem Verfahren, bei dem die Sprühlösung oder Sprühsuspension einen pH-Wert von 5,5 oder grösser hat.

[0170] Bevorzugt wird der Trockengehalt bestimmt durch Trocknung bei 105°C bis zur Massenkonzanz.

[0171] Das getrocknete einlagige Papier weist bevorzugt einen Trockengehalt von mindestens 88 Gew.-% auf.

[0172] Das getrocknete einlagige Papier weist bevorzugt eine innere Festigkeit von 180 bis 500 J / m² auf, sehr bevorzugt von 200 bis 430 J / m², besonders bevorzugt von 210 bis 400 J / m² und ganz besonders bevorzugt von 230 bis 380 J / m², wobei die innere Festigkeit jener der Tappi - Vorschrift T833 pm-94 entspricht.

[0173] Ein weiterer beschriebener Gegenstand ist ein getrocknetes mehrlagiges Papier, das erhältlich ist durch 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,

(C) Zusammenfügen der ersten Faserstoffbahn mit der zweiten Faserstoffbahn derart, dass die beiden Faserstoffbahnen sich auf jeweils einer ganzen Flächenseite berühren, wodurch ein Lagenverbund entsteht,

(D-2) Entwässern des Lagenverbunds durch Pressen, wodurch ein teilentwässelter Lagenverbund entsteht,

(E-2) Besprühen des teilentwässerten Lagenverbunds auf mindestens einer Flächenseite mit einer Sprühlösung oder Sprühsuspension, wodurch ein besprühter Lagenverbund entsteht,

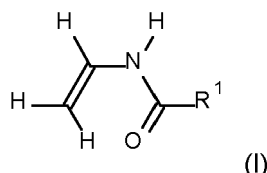
(F-2) Entwässern des besprühten Lagenverbunds durch Wärmezufuhr, wodurch das getrocknete mehrlagige Papier entsteht,

wobei die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält

(e-a) Wasser

(e-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 Sprühlösung oder die Sprühsuspension beträgt.

[0174] Das getrocknete mehrlagige Papier ist bevorzugt erhältlich aus einem Verfahren, bei dem die Sprühlösung oder Sprühsuspension einen pH-Wert von 5,5 oder grösser hat.

[0175] Bevorzugt wird der Trockengehalt bestimmt durch Trocknung bei 105°C bis zur Massenkonzanz.

[0176] Das getrocknete mehrlagige Papier weist bevorzugt einen Trockengehalt von mindestens 88 Gew.-% auf.

[0177] Das getrocknete mehrlagige Papier ist bevorzugt aus zwei Lagen hergestellt, sehr bevorzugt aus einer Lage mit einer Grammaturn von 20 bis 60 g / m² und einer Lage mit 60 bis 100 g / m².

[0178] Das getrocknete mehrlagige Papier weist bevorzugt eine innere Festigkeit von 180 bis 500 J / m² auf, sehr bevorzugt von 200 bis 430 J / m², besonders bevorzugt von 210 bis 400 J / m² und ganz besonders bevorzugt von 230 bis 380 J / m², wobei die innere Festigkeit jener der Tappi - Vorschrift T833 pm-94 entspricht.

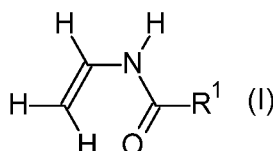
[0179] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Papiermaschine, deren Ausstattung eine erste Siebpartie mit einem ersten Sieb, das eine erste Sieboberseite und eine erste Siebunterseite hat, eine Pressenpartie, eine Sprühhvorrichtung und eine Trockenpartie mit beheizbaren Zylindern umfasst, und in der Papiermaschine diese in der Reihenfolge erste Siebpartie, gefolgt von der Pressenpartie, gefolgt von der Sprühhvorrichtung und danach die Trockenpartie angeordnet sind, wobei die Sprühhvorrichtung eine Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält,

wobei die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält

(e-a) Wasser

(e-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 Sprühlösung oder die Sprühsuspension beträgt, und

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

(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,

(D-1) Entwässern der ersten Faserstoffbahn durch Pressen, wodurch eine teilentwässerte erste Faserstoffbahn entsteht,

(E-1) Besprühen der teilentwässerten ersten Faserstoffbahn auf mindestens einer Flächenseite mit der Sprühlösung oder Sprühsuspension aus der Sprühhvorrichtung, wodurch eine besprühte teilentwässerte erste Faserstoffbahn entsteht,

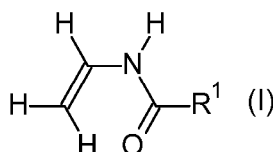
(F-1) Entwässern der besprühten teilentwässerten ersten Faserstoffbahn durch Wärmezufuhr, wodurch das getrocknete einlagige Papier entsteht.

[0180] Bevorzugt 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 Pressenpartie, eine Sprühhvorrichtung und eine Trockenpartie mit beheizbaren Zylindern umfasst, und in der Papiermaschine diese in der Reihenfolge erste Siebpartie und zweite Siebpartie, gefolgt von der Pressenpartie, gefolgt von der Sprühhvorrichtung und danach die Trockenpartie angeordnet sind, wobei die Sprühhvorrichtung eine Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält, wobei die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält

(e-a) Wasser

(e-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 Sprühlösung oder die Sprühsuspension beträgt, und die Papiermaschine geeignet ist für 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 dem 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 dem zweiten Sieb, wodurch eine zweite Faserstoffbahn, die einen Trockengehalt zwischen 14 Gew.-% und 25 Gew.-% aufweist, entsteht,

(C) Zusammenfügen der ersten Faserstoffbahn mit der zweiten Faserstoffbahn derart, dass die beiden Faserstoffbahnen sich auf jeweils einer ganzen Flächenseite berühren, wodurch ein Lagenverbund entsteht,

(D-2) Entwässern des Lagenverbunds durch Pressen, wodurch ein teilentwässelter Lagenverbund entsteht,

(E-2) Besprühen des teilentwässerten Lagenverbunds auf mindestens einer Flächenseite mit der Sprühlösung oder Sprühsuspension aus der Sprühhvorrichtung, wodurch ein besprühter Lagenverbund entsteht,

(F-2) Entwässern des besprühten Lagenverbunds durch Wärmezufuhr, wodurch das getrocknete mehrlagige Papier entsteht.

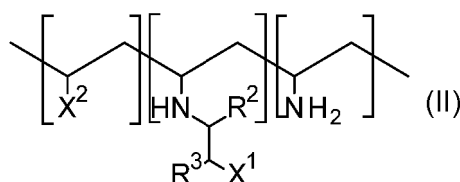
[0181] Die Sprühlösung oder Sprühsuspension in der Sprühhvorrichtung hat bevorzugt einen pH-Wert von 5,5 oder grösser.

[0182] Bevorzugt wird der Trockengehalt bestimmt durch Trocknung bei 105°C bis zur Massenkonzanz.

[0183] 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.

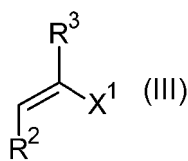
[0184] Eine andere Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von getrocknetem einlagigen oder mehrlagigen Papier, bei dem im Vergleich zu dem vorherigen Verfahren das dortige Polymer P durch ein Polymer PA ersetzt ist. Die Gegenstände dieser anderen Erfindung sind neben dem genannten Verfahren auch 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.

[0185] Ein Michael-System-modifiziertes Polymer, das primäre Amingruppen enthält, ist erhältlich durch Umsetzung von Michaelsystemen mit einem Ausgangspolymer, das primäre Aminogruppen enthält. Diese Umsetzung zu dem dargestellten Polymertyp der Formel II



ist in der WO 2007/136756 beschrieben.

[0186] Unter Michaelsystemen werden Verbindungen mit einer ungesättigten Doppelbindung, die konjugiert zu einer elektronenziehenden Gruppe stehen, verstanden. Geeignete Michaelsysteme werden durch die Formel III beschrieben.



wobei R² und R³ unabhängig voneinander für H, Alkyl, Alkenyl, Carbonyl, Carboxyl oder Carboxamid stehen und X¹ für eine elektronenziehende Gruppe oder ein elektronenziehendes Amin steht.

[0187] 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, Ethylendiacyrat, Ethylendimethacrylat, Heptafluorbutyl-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.

[0188] Bevorzugt wird als Michaelsystem Acrylamid. Die Michaelsysteme werden in einer Menge von 1 bis 75 Mol% bezogen auf die primären Aminogruppen und/oder Amidogruppen eingesetzt. Die Reaktionsbedingungen für die Umsetzung sind in der WO 2007/136756 beschrieben, auf deren Offenbarung ausdrücklich Bezug genommen wird.

[0189] Ein alkyliertes Polyvinylamin, das primäre Amingruppen enthält, wird durch Umsetzungen der primären Aminogruppen und/oder Amidogruppen 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)

durch 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

[0195] Die Prozentangaben in den Beispielen sind Gewichtsprozent, sofern nicht anders angegeben ist.

A) Additive

A-1) Methoden zur Charakterisierung der Polymere

[0196] 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.

[0197] 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).

[0198] 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 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 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 Reaktanden 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.).

[0199] Der Gesamtgehalt an primären Aminogruppen und / oder Amidgruppen kann analog der vorstehend für den Polymergehalt beschriebenen Vorgehensweise erfolgen. Ausgehend von den 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 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.

[0200] 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.

[0201] 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.

[0202] Das in den Beispielen der Polymerisationen unter A-2) und der Hydrolysen unter A-3) verwandte Wasser ist

vollständig entsalzt.

A-2) Polymerisationen

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

[0203] Als Zulauf 1 werden 234 g N-Vinylformamid bereitgestellt.

[0204] Als Zulauf 2 werden 1,2 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid in 56,8 g Wasser bei Raumtemperatur gelöst.

10 **[0205]** 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 Zulauf 1
15 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.

20 **[0206]** 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 Mw beträgt 0,34 Mio. Dalton. Der pH-Wert wird aufgrund des eingesetzten Puffers bei 6 bis 7 erwartet.

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

25 **[0207]** 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.

[0208] Als Zulauf 2 werden 0,3 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid in 66,8 g Wasser bei Raumtemperatur gelöst.

30 **[0209]** Als Zulauf 3 werden 0,2 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid in 17,4 g Wasser bei Raumtemperatur gelöst.

[0210] 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 dass ein pH von 6,6 erreicht wird. Die Vorlage wird auf 73°C erhitzt und der Druck in der Apparatur auf ca. 340 mbar reduziert, so dass die Reaktionsmischung bei 73°C gerade zu
35 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 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
40 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 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)

45 **[0211]** 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.

[0212] Als Zulauf 2 werden 5,8 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid in 164,2 g Wasser bei Raumtemperatur gelöst.

50 **[0213]** Als Zulauf 3 werden 5,8 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid in 164,2 g Wasser bei Raumtemperatur gelöst.

[0214] 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. 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
55 sieden beginnt. Dann werden die Zuläufe 1 und 2 gleichzeitig gestartet und synchron in 2 h zudosiert. 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.

[0215] 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 5gew.-%iger wässriger NaCl). Das Mw beträgt 0,8 Mio. Dalton. Der pH-Wert wird aufgrund des eingesetzten Puffers bei 6 bis 7 erwartet.

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

[0216] Als Zulauf 1 werden 0,4 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid in 81,2 g Wasser bei Raumtemperatur gelöst.

10 **[0217]** Als Zulauf 2 werden 0,6 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid in 104,7 g Wasser bei Raumtemperatur gelöst.

[0218] Als Zulauf 3 werden 212 g Wasser bereitgestellt.

[0219] 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 15 144,7 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. 20 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.

[0220] 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. 25

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

30 **[0221]** 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.

[0222] Als Zulauf 2 werden 2,1 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid in 227,9 g Wasser bei Raumtemperatur gelöst.

[0223] 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 35 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 40 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.

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

[0224] 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.

50 **[0225]** Als Zulauf 2 werden 1,4 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid in 203,6 g Wasser bei Raumtemperatur gelöst.

[0226] 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 Apparatur auf ca. 460 mbar reduziert, so dass die Reaktionsmischung bei 80°C gerade zu 55 sieden beginnt. Dann werden die Zuläufe 1 und 2 gleichzeitig gestartet. Bei konstanten 80°C wird der Zulauf 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 Polymerisation und Nachpolymerisation werden ca. 170 g Wasser abdestilliert. Anschließend wird unter Normaldruck der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0227] Erhalten wird eine leicht gelbe, viskose Lösung mit einem Festgehalt von 21,5 Gew.-% und einem 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.

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

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

10 **[0228]** 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 von 80 UpM mit 8,6 g einer 40 gew.-%igen wässrigen Natriumbisulfitlösung versetzt und anschließend 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.

15 **[0229]** Es wird eine leicht gelbe, viskose Lösung mit einem Polymergehalt von 14,0 Gew.-% erhalten. Der Hydrolysegrad der einpolymerisierten Vinylformamideinheiten beträgt 32 Mol%.

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

20 **[0230]** 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 von 80 UpM auf 80°C erhitzt. Dann werden 157,3 g einer 25 gew.-%igen wässrigen Natronlauge 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.

25 **[0231]** Es wird eine leicht gelbe, viskose Lösung mit einem Polymergehalt von 7,2 Gew.-% erhalten. Der Hydrolysegrad der Vinylformamideinheiten beträgt 100 Mol%.

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

30 **[0232]** 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.

35 **[0233]** 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 P2)

40 **[0234]** 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.

45 **[0235]** 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)

50 **[0236]** 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.

55 **[0237]** 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 P2)

[0238] 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.

[0239] 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)

[0240] 159,8 g der nach Beispiel P-P4 erhaltenen Polymerlösung werden in einem 500 mL Vierhalskolben mit Blatt-rührer, 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.

[0241] 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)

[0242] 1102,9 g der nach Beispiel P-P5 erhaltenen Polymerlösung wurden in einem Vierhalskolben mit Blatt-rührer, 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.

[0243] 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)

[0244] 600,0 g der nach Beispiel P-P6 erhaltenen Polymerlösung werden in einem 2 L Vierhalskolben mit Blatt-rührer, 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.

[0245] 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

[0246]

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

(fortgesetzt)

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%]
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: 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 c) Natriumacrylat in einpolymerisierter Form berechnet basierend auf Einsatzmenge Natriumacrylat bei Polymerisation					

B) Herstellung der Suspensionen oder Lösungen zum Sprühen

[0247] 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)

[0248] Eine Stärkesuspension der kommerziellen Stärke Cargill*size 35802 (kationische Stärke, erhältlich von der Firma Cargill, Pulver in Wasser unlöslich/teilweise löslich) wird hergestellt durch Aufschlämzung von 20 g des festen Pulvers dieser Stärke in 2 L Trinkwasser bei Raumtemperatur 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.

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

EP 3 697 964 B1

(fortgesetzt)

Sprühlösung L	enthaltene Additive	Konzentration Polymer [g / L] ^{c)}
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		

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

C-1) Physikalische Charakterisierungen

Trockengehaltsbestimmung

[0249] Zur Bestimmung des Trockengehalts (TG) wird von einer feuchten Papierprobe auf einer kalibrierten überscha-
 ligen 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 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 $TG = 100 \cdot MT / MF$ 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 Massenkonzanz 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 Umgebungsdruck, 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.

Innere Festigkeit eines erhaltenen getrockneten Papierblatts

[0250] 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 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 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.

C-2) Herstellung des Papierrohstoffs

[0251] 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.-% 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.

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

[0252] Die hergestellten Papiere bestehen aus zwei Lagen: einer Oberlage mit einer Grammatur von 40 g / m² und einer Unterlage mit einer Grammatur von 80 g / m². Dieses Papier wird auf einer Versuchspapiermaschine der Papertechnischen Stiftung (PTS) in Heidenau hergestellt. Um die 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 Oberlage 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, 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 Grammatur, sowie einer Maschinengeschwindigkeit von 0,85 m² pro 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.

[0253] 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/cm³, 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.

[0254] Für eine Sprühbehandlung der nassen Papierbahn mit Sprühlösungen oder Sprühsuspensionen wird mit Hilfe einer Düse die Sprühlösung oder die Sprühsuspension nach der Presse ("aP" = "after Press") auf eine flächige Aussenseite der bereits zusammengegaustchten Lagen versprüht, hier die Aussenseite gebildet durch die Unterlage. Dafür wird eine Zweistoffdüse der Fa. Schlick verwendet. Die Lage der Sprühdüse liegt ca. 20 cm vor der Kontaktlinie der Papierbahn mit dem ersten Zylinder der Trockenpartie. 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

[0255] Getrocknete Papiere werden auf der Papiermaschine wie in C-3) beschrieben hergestellt unter Berücksichtigung der jeweiligen Angaben in den Tabellen TabC1 - Tab C4 zu der Konzentration der Sprühlösung bzw. Sprühdispersion und der Maschineneinstellung. Die Tabellen TabC1 bis TabC4 geben auch die gemessenen inneren Festigkeiten von getrockneten Papiertestblättern wie in C-1) beschrieben an.

Tabelle TabC1

"aP" - 0,1 L / m ²		Innere Festigkeit [J / m ²]		
Beispiel Nr.	Sprühlösung	Einstellung "B"	Einstellung "V"	Einstellung "R"
R1	L0(-) ^{a)}	147	139	142
C1-1	L1(P1) ^{a)}	163	156	168
C1-2	L2(H1P1) ^{a)}	162	157	159
C1-3	L3(H2P1) ^{a)}	165	156	161
C1-4	L4(H3P2) ^{b)}	292	346	338
C1-5	L5(H4P3) ^{b)}	263	331	335
C1-6	L6(H5P3) ^{b)}	265	314	322

(fortgesetzt)

"aP" - 0,1 L / m ²		Innere Festigkeit [J / m ²]		
Beispiel Nr.	Sprühlösung	Einstellung "B"	Einstellung "V"	Einstellung "R"
C1-7	L7(H6P3) ^{b)}	265	313	321
C1-8	L8(P3) ^{b)}	282	335	329
C1-9	L9(H7P4) ^{b)}	266	318	312
C1-10	L10(H8P5) ^{b)}	266	313	316
C1-11	L11(H9P6) ^{b)}	263	314	317
Fussnoten: a) vergleichend b) erfindungsgemäss				

[0256] 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 Retentionspolymerrmenge bei den mit erfindungsgemässen Sprühlösungen hergestellten Papieren zu einer weiteren Verbesserung der inneren Festigkeit, während diese Massnahmen sich bei den vergleichenden Beispielen kaum und uneinheitlich auswirken.

Tabelle TabC2

"aP" - 0,2 L / m ²		Innere Festigkeit [J / m ²]		
Beispiel Nr.	Sprühlösung	Einstellung "B"	Einstellung "V"	Einstellung "R"
R2	L0(-) ^{a)}	149	158	156
C2-1	L1(P1) ^{a)}	174	167	173
C2-2	L2(H1P1) ^{a)}	171	165	173
C2-3	L3(H2P1) ^{a)}	173	163	172
C2-4	L4(H3P2) ^{b)}	312	383	371
C2-5	L5(H4P3) ^{b)}	281	351	363
C2-6	L6(H5P3) ^{b)}	279	339	345
C2-7	L7(H6P3) ^{b)}	277	338	340
C2-8	L8(P3) ^{b)}	303	349	353
C2-9	L9(H7P4) ^{b)}	296	348	342
C2-10	L10(H8P5) ^{b)}	285	334	342
C2-11	L11(H9P6) ^{b)}	289	341	338
Fussnoten: a) vergleichend b) erfindungsgemäss				

[0257] 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 Retentionspolymerrmenge führt bei den mit erfindungsgemässen Sprühlösungen hergestellten Papieren zu einer weiteren Verbesserung der inneren Festigkeiten, während diese Massnahmen sich bei den vergleichenden Beispielen kaum und uneinheitlich auswirken.

Tabelle TabC3

"aP" - 0,1 L / m ²		Innere Festigkeit [J / m ²]		
Beispiel Nr.	Sprühlösung oder Sprühsuspension	Einstellung "B"	Einstellung "V"	Einstellung "R"
R1	L0(-) a)	147	139	142
C3-1	S1 (St1) a)	153	161	151
C3-2	S2(St1+P1) a)	154	153	171
C3-3	S3(St1+H1P1) a)	162	168	171
C3-4	S4(St1+H2P1) a)	155	148	162
C3-5	S5(St1+H3P2) b)	187	222	219
C3-6	S6(St1+H4P3) b)	191	219	225
C3-7	S7(St1+H5P3) b)	206	223	229
C3-8	S8(St1+H6P3) b)	195	231	219
C3-9	S9(St1+P3) b)	199	227	221
C3-10	S10(St1+H7P4) b)	197	238	241
C3-11	S11(St1+H8P5) b)	200	226	223
C3-12	S12(St1+H9P6) b)	197	217	223
Fussnoten: a) vergleichend b) erfindungsgemäss				

[0258] 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 Retentionspolymerrmenge 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 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.

Tabelle TabC4

"aP" - 0,2 L / m ²		Innere Festigkeit [J / m ²]		
Beispiel Nr.	Sprühlösung oder Sprühsuspension	Einstellung "B"	Einstellung "V"	Einstellung "R"
R2	L0(-) a)	149	158	156
C4-1	S1 (St1) a)	159	167	164
C4-2	S2(St1+P1) a)	161	172	164
C4-3	S3(St1+H1P1) a)	174	168	171
C4-4	S4(St1+H2P1) a)	162	172	174
C4-5	S5(St1+H3P2) b)	205	235	241
C4-6	S6(St1+H4P3) b)	199	231	227
C4-7	S7(St1+H5P3) b)	214	236	238
C4-8	S8(St1+H6P3) b)	207	225	228
C4-9	S9(St1+P3) b)	209	238	229

(fortgesetzt)

"aP" - 0,2 L / m ²		Innere Festigkeit [J / m ²]		
Beispiel Nr.	Sprühlösung oder Sprühsuspension	Einstellung "B"	Einstellung "V"	Einstellung "R"
C4-10	S10(St1+H7P4) ^{b)}	211	246	249
C4-11	S11(St1+H8P5) ^{b)}	212	234	229
C4-12	S12(St1+H9P6) ^{b)}	208	231	239
Fussnoten: a) vergleichend b) erfindungsgemäss				

[0259] In der Tabelle TabC4 zeigt sich, dass auch bei verdoppelter Auftragsmenge die mit erfindungsgemässen Sprühsuspensionen 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 Sprühsuspensionen hergestellten Papieren zu einer weiteren Verbesserung der inneren Festigkeiten, während diese Massnahmen sich bei den vergleichenden Beispielen kaum und uneinheitlich auswirken. Im Vergleich mit der Tabelle TabC2 zeigt sich in Tabelle TabC4, dass der Ersatz der Hälfte der Einsatzmenge der Polymere durch kationische Stärke nicht mehr zu einer gleichgrossen Verbesserung der inneren Festigkeiten der Papiere führt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von getrocknetem einlagigen oder mehrlagigen Papier, enthaltend für ein einlagiges Papier 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,

(D-1) Entwässern der ersten Faserstoffbahn durch Pressen, wodurch eine teilentwässerte erste Faserstoffbahn entsteht,

(E-1) Besprühen der teilentwässerten ersten Faserstoffbahn auf mindestens einer Flächenseite mit einer Sprühlösung oder Sprühsuspension, wodurch eine besprühte teilentwässerte erste Faserstoffbahn entsteht,

(F-1) Entwässern der besprühten teilentwässerten ersten Faserstoffbahn durch Wärmezufuhr, wodurch das getrocknete einlagige Papier entsteht,

oder enthaltend für ein mehrlagiges Papier 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) Zusammenfügen der ersten Faserstoffbahn mit der zweiten Faserstoffbahn derart, dass die beiden Faserstoffbahnen sich auf jeweils einer ganzen Flächenseite berühren, wodurch ein Lagenverbund entsteht,

(D-2) Entwässern des Lagenverbunds durch Pressen, wodurch ein teilentwässerter Lagenverbund entsteht,

(E-2) Besprühen des teilentwässerten Lagenverbunds auf mindestens einer Flächenseite mit einer Sprühlösung oder Sprühsuspension, wodurch ein besprühter Lagenverbund entsteht,

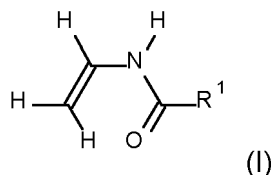
(F-2) Entwässern des besprühten Lagenverbunds durch Wärmezufuhr, wodurch das getrocknete mehrlagige Papier entsteht,

wobei die Sprühlösung oder Sprühsuspension enthält

(e-a) Wasser

(e-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 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 Amino- oder Amidgruppen,

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

2. Verfahren nach Anspruch 1 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) Zusammenfügen der ersten Faserstoffbahn mit der zweiten Faserstoffbahn derart, dass die beiden Faserstoffbahnen sich auf jeweils einer ganzen Flächenseite berühren, wodurch ein Lagenverbund entsteht,

(D-2) Entwässern des Lagenverbunds durch Pressen, wodurch ein teilentwässelter Lagenverbund entsteht,

(E-2) Besprühen des teilentwässerten Lagenverbunds auf mindestens einer Flächenseite mit einer Sprühlösung oder Sprühsuspension, wodurch ein besprühter Lagenverbund entsteht,

(F-2) Entwässern des besprühten Lagenverbunds durch Wärmezufuhr, wodurch das getrocknete mehrlagige Papier entsteht.

3. Ein Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Sprühlösung oder Sprühsuspension einen pH-Wert von 5,5 oder grösser hat.

4. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei für das einlagige Papier im Schritt (D-1) die teilentwässerte erste Faserstoffbahn einen Trockengehalt zwischen 35 Gew.-% und 65 Gew.-% aufweist, und für das mehrlagige Papier im Schritt (D-2) der teilentwässerte Lagenverbund einen Trockengehalt zwischen 35 Gew.-% und 65 Gew.-% aufweist, und/oder

wobei für das einlagige Papier im Schritt (F-1) das getrocknete einlagige Papier einen Trockengehalt von mindestens 88 Gew.-% aufweist, und für das mehrlagige Papier im Schritt (F-2) das getrocknete mehrlagige Papier einen Trockengehalt von mindestens 88 Gew.-% aufweist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Polymer P erhältlich ist durch Polymerisieren von

(i) 40 bis 85 mol%, bevorzugt 50 bis 85 mol%, eines Monomers der Formel I,

(ii) 15 bis 60 mol%, bevorzugt 15 bis 50 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

tigten 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 Vinylacetat verschieden ist, oder einem ethylenisch ungesättigten Monomer, dessen genau zwei ethylenische Doppelbindungen konjugiert sind und das bei pH 7 keine Ladung trägt,

(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,

(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 Hydrolysieren der in das Polymer P einpolymerisierten Einheiten der Monomere der Formel (I) unter Bildung von primären Aminogruppen oder Amidgruppen, 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 das eine oder die mehreren ethylenisch ungesättigten Monomere enthalten

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

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

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

(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, und/oder

(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, und/oder

(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, und/oder

(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, und/oder

(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.

7. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, 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-, 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.

8. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei für das einlagige Papier im Schritt (A) bis zu einem Trockengehalt von 17 Gew.-% bis 22 Gew.-% entwässert wird, und für das mehrlagige Papier in den Schritten (A) und (B) jeweils bis zu einem Trockengehalt von 17 Gew.-% bis 22 Gew.-% entwässert wird.
9. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei für das einlagige Papier 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 für das mehrlagige Papier 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 Entwässern im Schritt (B) ein organisches Polymer (b-c) als Retentionsmittel zugesetzt wird, wobei bevorzugt für das einlagige Papier 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 wobei bevorzugt für das mehrlagige Papier 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 bevorzugte Menge an zugesetztem organischen Polymer (b-c) bei 0,001 Gew.-% bis 0,2 Gew.-% bezogen auf den zweiten Faserstoff (b-b) liegt.
10. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei für das einlagige Papier 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, und für das mehrlagige Papier 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.
11. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei für das einlagige Papier 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 Pressenpartie, eine Sprühhvorrichtung enthaltend die Sprühhlösung oder Sprühsuspension und eine Trockenpartie mit beheizten Zylindern umfasst, und in der Papiermaschine diese in der Reihenfolge erste Siebpartie, gefolgt von der Pressenpartie, gefolgt von der Sprühhvorrichtung und danach die Trockenpartie angeordnet sind, und für das mehrlagige Papier 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 Pressenpartie, eine Sprühhvorrichtung enthaltend die Sprühhlösung oder Sprühsuspension und eine Trockenpartie mit beheizten Zylindern umfasst, und in der Papiermaschine diese in der Reihenfolge erste Siebpartie und zweite Siebpartie, gefolgt von der Pressenpartie, gefolgt von der Sprühhvorrichtung und danach die Trockenpartie angeordnet sind.
12. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei für das einlagige Papier im Schritt (E-1) die Sprühhlösung oder Sprühsuspension für das Besprühen unter einen Überdruck von 0,5 bis 4,5 bar gegenüber dem Umgebungsdruck gesetzt wird, und für das mehrlagige Papier im Schritt (E-2) die Sprühhlösung oder Sprühsuspension für das Besprühen unter einen Überdruck von 0,5 bis 4,5 bar gegenüber dem Umgebungsdruck gesetzt wird.
13. Ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei der Trockengehalt bestimmt wird durch Trocknung bei 105°C bis zur Massenkonzanz.

Claims

1. Process for the production of dried single-layer or multi-layer paper, comprising the steps for a single-layer paper

(A) Dewatering a first aqueous fiber suspension, which has a dry matter content between 0.1 wt.% And 6 wt.%, on a first sieve, whereby a first fibrous sieve, which has a dry matter content between 14 wt.% and 25 wt.%, arises,
 (D-I) Dewatering the first fibrous web by pressing, thereby creating a partially dehydrated first fibrous web,
 (E-I) Spraying the partially dewatered first fibrous web on at least one surface side with a spray solution or spray suspension, resulting in a sprayed partially dewatered first fibrous web,
 (F-I) Dewatering the sprayed partially dehydrated first fibrous web by applying heat to form the dried single-layer paper.

or containing the steps for a multilayer paper

(A) Dewatering a first aqueous fiber suspension, which has a dry matter content between 0.1 wt.% And 6 wt.%, on a first sieve, whereby a first fibrous sieve, which has a dry matter content between 14 wt.% and 25 wt.%, arises,
 (B) Dewatering a second aqueous fiber suspension, which has a dry matter content between 0.1 wt.% And 6 wt.%, on a second sieve, whereby a second fibrous sieve, which has a dry matter content between 14 wt.% and 25 wt.%, arises,

(C) Assembling the first fibrous web to the second fibrous web such that the two fibrous webs touch each other on an entire surface side, thereby resulting in a layer compound,

(D-2) Dewatering the layer composite by pressing, resulting in a partially dewatered layer composite,

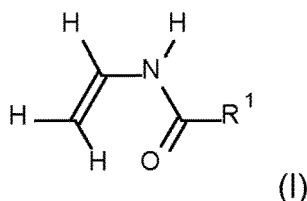
(E-2) Spraying the partially dewatered layer composite on at least one surface side with a spray solution or spray suspension, resulting in a sprayed layer composite, (F-2) Dehydrating the sprayed layer compound by applying heat means to form the dried multilayer paper,

wherein the spray solution or spray suspension contains

(e-a) Water

(e-b) at least one water-soluble polymer P, which can be obtained by polymerizing

(i) 40 to 85 mol% of a monomer of Formula I



in which R¹ = FH C¹-C⁶-Alkyl,

(ii) 15 to 60 mol% of one or more ethylenically unsaturated Monomers which are different from a monomer of formula I, the total amount of all monomers (i) and (ii) being 100 mol%, and optionally by a subsequent partial or complete hydrolysis of the units of the monomers of formula (I) polymerized into the polymer P to form primary amino or amidine groups,

wherein the proportion of water is at least 75% by weight, based on the spray solution or the spray suspension.

2. A method according to claim 1 for the manufacture of dried multi-layer paper comprising the steps

(A) Dehydrating a first aqueous fiber suspension, which has a dry matter content between 0.1 wt.% And 6 wt.%, on a first sieve, whereby a first fibrous sieve, which has a dry matter content between 14 wt.% and 25 wt.%, arises,
 (B) Dewatering a second aqueous fiber suspension, which has a dry matter content between 0.1 wt.% And 6 wt.%, on a second sieve, whereby a second fibrous sieve, which has a dry matter content between 14 wt.% and 25 wt.%, arises,

(C) Assembling the first fibrous web to the second fibrous web such that the two fibrous webs touch each other on an entire surface side, thereby resulting in a layer compound,

(D-2) Dehydrating the layer compound by pressing, whereby a partially dehydrated layer compound is formed,

(E-2) Spraying the partially dehydrated layer compound on at least one surface side with a spray solution or spray suspension, whereby a sprayed layer compound is formed,

(F-2) Dehydrating the sprayed layer compound by applying heat to form the dried multilayer paper.

3. A method according to claims 1 or 2, wherein the spray solution or spray suspension has a pH Value of 5.5 or greater.

4. A method according to any one of claims 1 to 3, wherein for the single-layer paper in step (D-I) the partially dewatered

first fibrous web has a dry matter content between 35% and 65% by weight, and for the multi-layer paper in step (D-2) the partially dewatered layered composite has a dry content between 35% by weight and 65% by weight. wherein for the single-layer paper in step (F-1) the dried single-layer paper has a dry matter content of at least 88% by weight, and for the multi-layer paper in step (F-2) this dried multilayer paper has a dry content of at least 88% by weight.

5. A method according to any one of claims 1 to 4, wherein the polymer P is obtainable by polymerizing

- (i) 40 to 85 mol%, preferably 50 to 85 mol%, of a monomer of formula I,
 (ii) 15 to 60 mol%, preferably 15 to 50 mol%, of one or more ethylenically unsaturated monomers which are different from a monomer of the formula I,
 wherein the one or more ethylenically unsaturated monomers are selected from

- (ii-1) Acrylic acid or methacrylic acid or their alkali metal, alkaline earth metal or ammonium salts,
 (ii-2) Acrylonitrile or methacrylonitrile,
 (ii-3) Vinyl acetate,
 (ii-4) of a monoethylenically unsaturated sulfonic acid, a monoethylenically unsaturated phosphonic acid, a monoethylenically unsaturated mono- or diester of phosphoric acid or a monoethylenically unsaturated carboxylic acid with 4 to 8 carbon atoms, which is different from methacrylic acid, or their alkali metal, alkaline earth metal or ammonium salts,
 (ii-5) a quaternized, monoethylenically unsaturated monomer, a monoethylenically unsaturated monomer which carries at least one secondary or tertiary amino group and whose at least one secondary or tertiary amino group is protonated at pH 7, or a diallyl-substituted amine which has exactly two ethylenic double bonds and is quaternized or at pH 7 is protonated, or its salt form,
 (ii-6) from a monoethylenically unsaturated monomer which, at pH 7 carries no charge and is different from acrylonitrile, methacrylonitrile and vinyl acetate, or an ethylenically unsaturated monomer whose exactly two ethylenic double bonds are conjugated and which carries no charge at pH 7,
 (ii-7) 0 to 2 mol% of a monomer containing at least two ethylenically unsaturated double bonds which are not conjugated and which is different from a diallyl-substituted amine which has exactly two ethylenic double bonds,
 (ii-8) 0 to 10 mol% of an ethylenically unsaturated monomer derived from the monomers (ii-1) to (ii-7) is different,

wherein the total amount of all monomers (i) and (ii-1) to (ii-8) is 100 mol% and mol% refers to the total amount of all monomers (i) and (ii-1) to (ii-8), and optionally by a subsequent partial or complete hydrolysis of the units of the monomers of formula (I) polymerized into the polymer P with formation of primary amino groups or amidine groups, wherein in the case of the presence of polymerized-in units of vinyl acetate these also hydrolyze partially or completely.

6. A method according to any one of claims 1 to 5, wherein which contains one or more ethylenically unsaturated monomers

- (ii-1) 15 to 50 mol% acrylic acid or methacrylic acid or alkali metal, alkaline earth metal or ammonium salts thereof, and/or
 (ii-2) 0 to 35 mol% of acrylonitrile or methacrylonitrile, and/or
 (ii-3) 0 to 35 mol% vinyl acetate, and/or
 (ii-4) 0 to 10 mol% of a monoethylenically unsaturated sulfonic acid, a monoethylenically unsaturated phosphonic acid, a monoethylenically unsaturated mono- or diester of phosphoric acid or a monoethylenically unsaturated carboxylic acid with 4 to 8 carbon atoms, which is different from methacrylic acid, or their alkali metal, alkaline earth metal or ammonium salts, and/or
 (ii-5) 0 to 20 mol% of a quaternized, monoethylenically unsaturated monomer, a monoethylenically unsaturated monomer which carries at least one secondary or tertiary amino group and whose at least one secondary or tertiary amino group is protonated at pH 7, or a diallyl-substituted amine which has exactly two ethylenic double bonds and is quaternized or at pH 7 is protonated, or its salt form, and/or
 (ii-6) from 0 to 35 mol% of a monoethylenically unsaturated monomer which, at pH 7 and is different from acrylonitrile, methacrylonitrile and vinyl acetate, or of an ethylenically unsaturated monomer whose exactly two double bonds are conjugated, which carries no charge at pH 7 and is different from acrylonitrile, methacrylonitrile and vinyl acetate, and/or
 (ii-7) 0 to 1 mol% of a monomer containing at least two ethylenically unsaturated double bonds which are not

conjugated, and which is different from a diallyl-substituted amine having exactly two ethylenic double bonds, and/or

(ii-8) 0 to 5 mol% of an ethylenically unsaturated monomer derived from the monomers (i) and (ii-1) to (ii-7) is different, where mol% refers to the total number of all monomers used in the polymerization and the total number of all monomers is 100 mol%.

7. A method according to any one of claims 1 to 6, wherein the polymer P is obtainable by polymerization of

(i) 50 to 85 mol% of a monomer of Formula I

(ii-1) 15 to 50 mol% of acrylic acid or methacrylic acid or their alkali metal, alkaline earth metal or ammonium salts,

(ii-2) 0 to 35 mol% Acrylonitrile or methacrylonitrile

wherein the total amount of all monomers (i) and (ii-1) to (ii-2) is 100 mol% and mol% refers to the total amount of all monomers (i) and (ii-1) to (ii-2), and optionally by a subsequent partial or complete hydrolysis of the units of the monomers of formula (I) polymerized into the polymer P to form primary amino groups or amidine groups.

8. A method according to any one of claims 1 to 7, wherein the single-layer paper in step (A) is dewatered to a dry content of 17% to 22% by weight, and for the multi-layer paper in steps (A) and (B) each is dewatered to a dry content of 17% to 22% by weight.

9. A method according to any one of claims 1 to 8, wherein, for the single-ply paper, an organic polymer (a-c) is added as a retention agent to the first aqueous pulp suspension containing (a-a) water and (a-b) first pulp before dewatering in step (A), and, for the multi-ply paper, an organic polymer (a-c) is added as a retention agent to the first aqueous pulp suspension containing (a-a) water and (a-b) first pulp before dewatering in step (A), before dewatering in step (A), an organic polymer (a-c) is added as a retention agent, and to the second aqueous pulp suspension containing (b-a) water and (b-b) second pulp, before dewatering in step (B), an organic polymer (b-c) is added as a retention agent, preferably for the single-ply paper, the amount of organic polymer (a-c) added being 0.001% by weight. - % to 0.2 % by weight based on the first pulp (a-b), and preferably for the multi-ply paper the amount of added organic polymer (a-c) is 0.001 % to 0.2 % by weight based on the first pulp (a-b), and preferably the amount of added organic polymer (b-c) is 0.001 % to 0.2 % by weight based on the second pulp (b-b).

10. A method according to any one of claims 1 to 9, wherein for the single-layer paper in step (A) the first fibrous suspension is applied to the first sieve with a first sieve top side and a first sieve underside on the first sieve top, and the dewatering by applying a vacuum to the first underside of the sieve is supported, and for the multilayer paper in step (A) the first fibrous suspension is applied to the first sieve with a first top side of the sieve and a first underside of the sieve on the first top side of the sieve, and the dewatering is supported by applying a vacuum to the first underside of the sieve, in step (B), the second fibrous suspension is applied to the second sieve with a second sieve top side and a second sieve bottom on the second sieve top, and dewatering is supported by applying a vacuum to the second sieve bottom, or in step (A) first fibrous suspension and in step (B) the second fibrous suspension is applied to the corresponding first sieve top side and second sieve top side, and the respective dewatering is supported by applying a vacuum to the corresponding first sieve bottom and second sieve bottom.

11. A method according to any one of claims 1 to 10, wherein for the single ply paper the method is carried out in a paper machine, the equipment of which comprises of having a screen section with the first screen having a first screen top side and a first screen bottom side, a press section, a spraying device containing the spraying solution or spraying suspension and a drying section with heated cylinders, and in the paper machine these are arranged in the sequence first screen section, followed by the press section, followed by the spraying device and then the drying section, and for the multi-ply paper the process is carried out in a paper machine, the equipment of which comprises a first screen section with the first screen having a first screen top side and a first screen bottom side, a second screen section with the second screen having a second screen top side and a second screen bottom side, a press section, a spraying device containing the spraying solution or spraying suspension and a drying section with heated cylinders, and in the paper machine these are arranged in the order first screen section and second screen section, followed by the press section, followed by the spraying device and then the drying section.

12. A method according to any one of claims 1 to 11, wherein for the single-layer paper in step (E-I) the spray solution

or spray suspension for spraying is placed under an overpressure of 0.5 to 4.5 bar compared to the ambient pressure, and for that multilayer paper in step (E-2) the spray solution or spray suspension for spraying is placed under an overpressure of 0.5 to 4.5 bar relative to the ambient pressure.

13. A method according to any one of claims 1 to 12, wherein the dry content is determined by drying at 105°C to constant mass.

Revendications

1. Procédé de fabrication de papier séché à une ou plusieurs couches, comprenant pour un papier à une couche les étapes de

(A) déshydratation d'une première suspension aqueuse de matière fibreuse, qui présente une teneur en matière sèche comprise entre 0,1 % en poids et 6 % en poids, sur un premier tamis, ce qui permet d'obtenir une première bande de matière fibreuse, qui présente une teneur en matière sèche comprise entre 14 % en poids et 25 % en poids,

(D-1) déshydratation de la première bande fibreuse par pressage, ce qui permet d'obtenir une première bande fibreuse partiellement déshydratée,

(E-1) pulvérisation de la première bande fibreuse partiellement déshydratée sur au moins une face avec une solution de pulvérisation ou une suspension de pulvérisation, ce qui permet d'obtenir une première bande fibreuse partiellement déshydratée pulvérisée,

(F-1) égouttage la première bande fibreuse partiellement égouttée pulvérisée par apport de chaleur, ce qui permet d'obtenir le papier monocouche séché,

ou contenant pour un papier à plusieurs couches les étapes

(A) déshydratation d'une première suspension aqueuse de matière fibreuse, qui présente une teneur en matière sèche comprise entre 0,1 % en poids et 6 % en poids, sur un premier tamis, ce qui permet d'obtenir une première bande de matière fibreuse, qui présente une teneur en matière sèche comprise entre 14 % en poids et 25 % en poids,

(B) déshydratation d'une seconde suspension aqueuse de matière fibreuse, qui présente une teneur en matière sèche comprise entre 0,1 % en poids et 6 % en poids, sur un second tamis, ce qui permet d'obtenir une seconde bande de matière fibreuse, qui présente une teneur en matière sèche comprise entre 14 % en poids et 25 % en poids,

(C) l'assemblage de la première bande de matière fibreuse avec la deuxième bande de matière fibreuse de telle sorte que les deux bandes de matière fibreuse se touchent chacune sur un côté entier de la surface, ce qui permet d'obtenir un assemblage de couches,

(D-2) déshydratation du composite de couches par pressage, ce qui permet d'obtenir un composite de couches partiellement déshydraté,

(E-2) pulvérisation du composite de couches partiellement déshydraté sur au moins un côté de la surface avec une solution de pulvérisation ou une suspension de pulvérisation, ce qui permet d'obtenir un composite de couches pulvérisé,

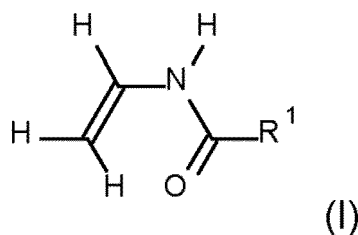
(F-2) déshydratation de l'ensemble des couches pulvérisées par apport de chaleur, ce qui permet d'obtenir le papier multicouche séché,

dans lequel la solution de pulvérisation ou la suspension de pulvérisation contient

(e-a) de l'eau

(e-b) au moins un polymère P soluble dans l'eau, qui peut être obtenu par polymérisation de

(i) 40 à 85 % en moles d'un monomère de la formule I



dans lequel $R^1 = H$ ou alkyle en C_1-C_6 ,

(ii) 15 à 60 % en moles d'un ou plusieurs composés éthyléniquement insaturés des monomères autres qu'un monomère de la formule I, dans lequel la quantité totale de tous les monomères (i) et (ii) est de 100 % en moles, et éventuellement par une hydrolyse partielle ou totale consécutive des unités de monomères de la formule (I) polymérisées dans le polymère P pour former des groupes amino primaires ou amidine,

dans lequel la proportion d'eau est d'au moins 75 % en poids par rapport à la solution de pulvérisation ou à la suspension de pulvérisation.

2. Procédé selon la revendication 1 de fabrication de papier multicouche séché, comprenant les étapes de

(A) déshydratation d'une première suspension aqueuse de matière fibreuse, qui présente une teneur en matière sèche comprise entre 0,1 % en poids et 6 % en poids, sur un premier tamis, ce qui permet d'obtenir une première bande de matière fibreuse, qui présente une teneur en matière sèche comprise entre 14 % en poids et 25 % en poids,

(B) déshydratation d'une seconde suspension aqueuse de matière fibreuse, qui présente une teneur en matière sèche comprise entre 0,1 % en poids et 6 % en poids, sur un second tamis, ce qui permet d'obtenir une seconde bande de matière fibreuse, qui présente une teneur en matière sèche comprise entre 14 % en poids et 25 % en poids,

(C) l'assemblage de la première bande de matière fibreuse avec la deuxième bande de matière fibreuse de telle sorte que les deux bandes de matière fibreuse se touchent chacune sur un côté entier de la surface, ce qui permet d'obtenir un assemblage de couches,

(D-2) déshydratation de l'assemblage de couches par pressage, ce qui permet d'obtenir un assemblage de couches partiellement déshydraté,

(E-2) vaporisation du composite de couches partiellement déshydraté sur au moins une face avec une solution de vaporisation ou une suspension de vaporisation, ce qui permet d'obtenir un composite de couches vaporisé,

(F-2) déshydratation de l'ensemble des couches partiellement déshydratées par apport de chaleur, ce qui permet d'obtenir le papier multicouche séché.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la solution de pulvérisation ou la suspension de pulvérisation a un pH de 5,5 ou plus.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel, pour le papier à une seule couche dans l'étape (D-1), la première bande fibreuse partiellement déshydratée présente une teneur en matière sèche comprise entre 35 % en poids et 65 % en poids, et pour le papier à plusieurs couches dans l'étape (D-2), le composite de couches partiellement déshydraté présente une teneur en matière sèche comprise entre 35 % en poids et 65 % en poids, et/ou

dans lequel, pour le papier monocouche de l'étape (F-1), le papier monocouche séché a une teneur en matière sèche d'au moins 88 % en poids, et pour le papier multicouche de l'étape (F-2), le papier multicouche séché a une teneur en matière sèche d'au moins 88 % en poids.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le polymère P peut être obtenu par polymérisation de

(i) 40 à 85 % en moles, de préférence 50 à 85 % en moles, d'un monomère de la formule I,

(ii) 15 à 60 % en moles, de préférence 15 à 50 % en moles, d'un ou plusieurs monomères à insaturation éthylénique autres qu'un monomère de la formule I,

dans lequel les un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés sont choisis parmi

(ii-1) acide acrylique ou acide méthacrylique ou leurs sels de métaux alcalins, de métaux alcalino-terreux ou d'ammonium,

(ii-2) acrylonitrile ou méthacrylonitrile,

(ii-3) acétate de vinyle,

(ii-4) un acide sulfonique à insaturation monoéthylénique, un acide sulfonique à insaturation néthylénique de l'acide phosphonique à insaturation monoéthylénique, un mono- ou diester à insaturation monoéthylénique de l'acide phosphorique ou un acide carboxylique à insaturation monoéthylénique ayant de 4 à 8 atomes de carbone, qui est différent de l'acide méthacrylique, ou leurs sels de métaux alcalins, de métaux alcalino-terreux ou d'ammonium,

(ii-5) un monomère monoéthyléniquement insaturé quaternisé, un monomère monoéthyléniquement insaturé qui porte au moins un groupe amino secondaire ou tertiaire et dont au moins un groupe amino secondaire ou tertiaire est protoné à pH 7, ou une amine diallylsubstituée qui présente exactement deux doubles liaisons éthyléniques et qui est quaternisée ou protonée à pH 7, ou sa forme de sel,

(ii-6) un monomère à insaturation monoéthylénique qui, à pH 7 et qui est différent de l'acrylonitrile, du méthacrylonitrile et de l'acétate de vinyle, ou un monomère à insaturation éthylénique dont exactement deux doubles liaisons éthyléniques sont conjuguées et qui ne porte pas de charge à pH 7,

(ii-7) de 0 à 2 % en moles d'un monomère contenant au moins deux groupes de liaison à insaturation éthylénique présente des doubles liaisons qui ne sont pas conjuguées, et qui est différent d'une amine diallylsubstituée qui présente exactement deux doubles liaisons éthyléniques,

(ii-8) 0 à 10 % en moles d'un monomère à insaturation éthylénique différent des monomères (ii-1) à (ii-7),

dans lequel la quantité totale de tous les monomères (i) et (ii-1) à (ii-8) étant de 100 % en moles et % en moles se rapporte à la quantité totale de tous les monomères (i) et (ii-1) à (ii-8), et éventuellement par une hydrolyse partielle ou totale consécutive des unités des monomères de la formule (I) polymérisées dans le polymère P pour former des groupes amino primaires ou des groupes amidine, dans lequel en cas de présence d'unités polymérisées d'acétate de vinyle, celles-ci peuvent également être partiellement ou totalement hydrolysées.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel les un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés contiennent

(ii-1) 15 à 50 % en moles d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique ou de leur métal alcalin, des sels de métaux alcalino-terreux ou d'ammonium, et/ou

(ii-2) 0 à 35 % en moles d'acrylonitrile ou de méthacrylonitrile, et/ou

(ii-3) 0 à 35 % en moles d'acétate de vinyle, et/ou

(ii-4) de 0 à 10 % en moles d'un acide sulfonique à insaturation monoéthylénique, de l'acide phosphonique à insaturation monoéthylénique, un mono- ou un diester à insaturation monoéthylénique de l'acide phosphorique ou d'un acide carboxylique à insaturation monoéthylénique ayant de 4 à 8 atomes de carbone, qui est différent de l'acide méthacrylique, ou de leurs sels de métaux alcalins, de métaux alcalino-terreux ou d'ammonium, et/ou

(ii-5) de 0 à 20 % en moles d'un monomère quaternisé à insaturation monoéthylénique, un monomère monoéthyléniquement insaturé, qui porte au moins un groupe amino secondaire ou tertiaire et dont au moins un groupe amino secondaire ou tertiaire est protoné à pH 7, ou d'une amine diallylsubstituée, qui présente exactement deux doubles liaisons éthyléniques et est quaternisée ou protonée à pH 7, ou sa forme de sel, et/ou

(ii-6) de 0 à 35 % en moles d'un monomère à insaturation monoéthylénique qui, à pH 7, ne porte pas de charge et est différent de l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile et l'acétate de vinyle, ou un monomère à insaturation éthylénique dont exactement deux doubles liaisons sont conjuguées, qui ne porte pas de charge à pH 7 et qui est différent de l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile et l'acétate de vinyle, et/ou

(ii-7) de 0 à 1 % en moles d'un monomère contenant au moins deux groupes de liaison à insaturation éthylénique qui ne sont pas conjuguées et qui est différent d'une amine diallyl substituée qui présente exactement deux doubles liaisons éthyléniques, et/ou

(ii-8) 0 à 5 % en moles d'un monomère à insaturation éthylénique dérivé des monomères (i) et (ii-1) à (ii-7),

dans lequel % en moles se rapporte au nombre total de tous les monomères utilisés dans la polymérisation et le nombre total de tous les monomères est de 100 % en moles.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le polymère P peut être obtenu par polymérisation de

(i) 50 à 85 % en moles d'un monomère de la formule I

(ii-1) 15 à 50 % en moles d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique ou de leurs sels de métaux alcalins, sels de métaux alcalino-terreux ou d'ammonium,

(ii-2) 0 à 35 % en moles d'acrylonitrile ou de méthacrylonitrile

dans lequel la quantité totale de tous les monomères (i) et (ii-1) à (ii-2) étant de 100 % en moles et % en moles se rapporte à la quantité totale de tous les monomères (i) et (ii-1) à (ii-2), et éventuellement par une hydrolyse partielle ou totale consécutive des unités des monomères de la formule (I) polymérisées dans le polymère P pour former des groupes amino primaires ou des groupes amidine.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel, pour le papier monocouche, on déshydrate à l'étape (A) jusqu'à une teneur en matière sèche de 17 % en poids à 22 % en poids, et pour le papier multicouche, on déshydrate à chacune des étapes (A) et (B) jusqu'à une teneur en matière sèche de % en poids à 22 % en poids.
- 5 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel, pour le papier monocouche, on ajoute à la première suspension aqueuse de matières fibreuses, contenant (a-a) de l'eau et (a-b) une première matière fibreuse, avant l'égouttage dans l'étape (A), un polymère organique (a-c) en tant qu'agent de rétention, et pour le papier multicouche, on ajoute à la première suspension aqueuse de matières fibreuses, contenant (a- a) de l'eau et (a-b) une première matière fibreuse, avant l'égouttage dans l'étape (B), un polymère organique (a-c) en tant qu'agent de rétention. Un polymère organique (a-c) est ajouté comme agent de rétention à l'étape (A) d'égouttage, et un polymère organique (b-c) est ajouté comme agent de rétention à la deuxième suspension aqueuse de matière fibreuse, contenant (b-a) de l'eau et (b-b) la deuxième matière fibreuse, avant l'égouttage à l'étape (B), de préférence pour le papier à une seule couche, la quantité de polymère organique (a-c) ajouté étant de 0,001 % en poids par rapport au papier à deux couches% à 0,2 % en poids par rapport à la première pâte (a-b), et de préférence pour le papier multicouche, la quantité de polymère organique ajouté (a-c) est de 0,001 % à 0,2 % en poids par rapport à la première pâte (a-b), et de préférence la quantité de polymère organique ajouté (b-c) est de 0,001 % à 0,2 % en poids par rapport à la deuxième pâte (b-b).
- 10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel, pour le papier monocouche, à l'étape (A), la première suspension de matière fibreuse est appliquée sur la première toile avec une première face supérieure de toile et une première face inférieure de toile sur la première face supérieure de toile, et l'égouttage est assisté par l'application d'une dépression sur la première face inférieure de toile, et pour le papier multicouche, à l'étape (A), la première suspension de matière fibreuse est appliquée sur la première toile avec une première face supérieure de toile et une première face inférieure de toile sur la première face supérieure de toile, à l'étape (B), la seconde suspension de matière fibreuse est appliquée sur le second tamis ayant une seconde face supérieure de tamis et une seconde face inférieure de tamis sur la seconde face supérieure de tamis et l'essorage est assisté par l'application d'une dépression sur la seconde face inférieure de tamis, ou, dans l'étape (A), la première suspension de matière fibreuse et, dans l'étape (B), la seconde suspension de matière fibreuse sont appliquées respectivement sur la première face supérieure du tamis et la seconde face supérieure du tamis correspondantes et l'essorage respectif est assisté par l'application d'une dépression sur la première face inférieure du tamis et la seconde face inférieure du tamis correspondantes.
- 20 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel, pour le papier à une seule couche, le procédé est mis en oeuvre dans une machine à papier dont l'équipement comprend une première section de toile avec la première toile ayant une première face supérieure de toile et une première face inférieure de toile, une section de presse, un dispositif de pulvérisation comprenant une section de séchage avec des cylindres chauffés, et dans la machine à papier, ceux-ci sont disposés dans l'ordre suivant : première section de toile, suivie de la section de presse, suivie du dispositif de pulvérisation et ensuite de la section de séchage, et pour le papier multicouche, le procédé est effectué dans une machine à papier dont l'équipement comprend une première section de toile avec la première toile ayant une première face supérieure de toile et une première face inférieure de toile, une deuxième section de toile avec la deuxième toile ayant une deuxième face supérieure de toile et une deuxième face inférieure de toile, une section de presse, un dispositif de pulvérisation contenant la solution ou la suspension de pulvérisation et une section de séchage avec des cylindres chauffés, et dans la machine à papier, ceux-ci sont disposés dans l'ordre de la première section de toile et de la deuxième section de toile, suivie de la section de presse, suivie du dispositif de pulvérisation et ensuite de la section de séchage.
- 25 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel, pour le papier monocouche, à l'étape (E-1), la solution de pulvérisation ou la suspension de pulvérisation pour la pulvérisation est mise sous une surpression de 0,5 à 4,5 bars par rapport à la pression ambiante, et pour le papier multicouche, à l'étape (E-2), la solution de pulvérisation ou la suspension de pulvérisation pour la pulvérisation est mise sous une surpression de 0,5 à 4,5 bars par rapport à la pression ambiante.
- 30 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel la teneur en matière sèche est déterminée par séchage à 105 °C jusqu'à masse constante.
- 35 40 45 50 55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0953679 A [0005]
- JP 2007063682 A [0006]
- DE 19829757 A1 [0008]
- EP 1378603 A2 [0009]
- DE 4241117 A1 [0010]
- EP 0438744 A1 [0103]
- EP 0216387 A2 [0106]
- WO 2016001016 A1 [0106]
- WO 2007136756 A [0185] [0188]
- WO 2009017781 A [0189]
- DE 19515943 A [0194]
- DE 4127733 A [0194]
- DE 10041211 A [0194]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- H. FIKENTSCHER. *Cellulosechemie*, vol. 13, 48-64, 71-74 [0200]