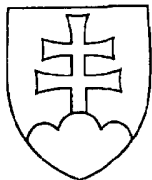


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

286444

- (21) Číslo prihlášky: **628-2002**
(22) Dátum podania prihlášky: **2. 11. 2000**
(24) Dátum nadobudnutia účinkov patentu: **7. 10. 2008**
Vestník ÚPV SR č.: **10/2008**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **60/164 231**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **8. 11. 1999**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **US**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **3. 12. 2002**
Vestník ÚPV SR č.: **12/2002**
(47) Dátum sprístupnenia patentu verejnosti: **17. 9. 2008**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(67) Číslo pôvodnej prihlášky úžitkového vzoru v prípade odbočenia:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/EP00/10819**
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO01/34907**
(96) Číslo podania európskej patentovej prihlášky:

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. (2006):

D21H 23/00
C08F 220/00
D21H 17/00

(73) Majiteľ: **CIBA SPECIALTY CHEMICALS WATER TREATMENTS LIMITED, Bradford, West Yorkshire, GB;**

(72) Pôvodca: **Heard Michael Barry, Chesapeake, VA, US;**
Chen Gordon Cheng I., Chesapeake, VA, US;

(74) Zástupca: **Čechvalová Dagmar, Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Spôsob výroby papiera a kartónu**

(57) Anotácia:
Spôsob výroby papiera alebo kartónu zahŕňajúci vytvorenie celulózovej suspenzie, vločkovanie suspenzie, vystavenie suspenzie strihovému namáhaniu a prípadné revločkovanie suspenzie, odvodnenie suspenzie na site na vytvorenie hárka a potom vysušenie hárka, pri ktorom sa suspenzia vločkuje a revločkuje zavedením vo vode rozpustného polyméru s vnútornou viskozitou vyššou ako 3 dl/g do suspenzie, ktorého podstata spočíva v tom, že vo vode rozpustný polymér má hodnotu reologickej oscilácie tangens delta pri 0,005 Hz vyššiu ako 1,1. Výhodou tohto spôsobu je, že sa pri ňom dosahuje zlepšená retencia.

SK 286444 B6

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu výroby papiera alebo kartónu z celulózovej vlákničky, pri ktorom sa ako vločkovačie činidlá používajú nové vo vode rozpustné polyméry.

5

Doterajší stav techniky

Pri výrobe papiera a kartónu sa riedka celulózová vláknička odvodňuje na pohyblivom site na vytvorenie hárku, ktorý sa potom vysuší. Je veľmi dobre známe pridávať do celulózovej suspenzie vo vode rozpustné polyméry na dosiahnutie vločkovania celulózového pevného podielu a zlepšiť tak priebeh odvodnenia na pohyblivom site.

10

Na zvýšenie produktivity výroby papiera je mnoho moderných papierenských strojov prevádzkovaných pri vysokých prevádzkových rýchlostiach. V dôsledku týchto zvýšených rýchlostí prevádzky papierenských strojov sa sústreďil záujem na odvodňovacie a retenčné systémy, ktoré by zaručili zvýšenú rýchlosť odvodňovania riedkej celulózovej vlákničky pri zachovaní optimálnej retencie a tvorby hárku. Je ťažké dosiahnuť optimálnu rovnováhu medzi retenciou, odvodnením, vysušením a tvorbou hárku len pridaním polymérneho retenčného prostriedku a je teda obvyklou praxou pridať dva separátne materiály postupne.

15

V patentovom dokumente EP-A-235893 je opísaný spôsob, pri ktorom sa do papieroviny pred vystavením papieroviny strihovému namáhaniu pridá lineárny kationový polymér, následne sa opätovné vločkovanie dosiahne zavedením bentonitu po uvedenom strihovom stupni. Tento spôsob poskytuje zlepšené odvodnenie celulózovej vlákničky a tiež tvarovanie a retenciu. Tento spôsob, ktorý je obchodne využívaný spoločnosťou Ciba Specialty Chemicals pod ochrannou známkou Hydrocol, sa úspešne využíva viac ako desať rokov.

20

Nedávno sa robili rôzne pokusy modifikovať uvedené spôsoby obmenou jednej alebo niekoľkých ich zložiek. Takto sa v patentovom dokumente US-A-5 393 381 opisuje spôsob výroby papiera alebo kartónu, pri ktorom sa do vlákničky suspenzie pulpy pridá vo vode rozpustný rozvetvený kationový polyakrylamid a bentonit. Uvedený rozvetvený kationový polyakrylamid sa pripraví polymerizáciou v roztoku zmesi akrylamidu, kationového monoméru, vetviaceho činidla a činidla na prenos reťazcov.

25

V patentovom dokumente US-A-5 882 525 sa opisuje spôsob, pri ktorom sa do disperzie suspendovaného pevného podielu, napríklad do papieroviny, pridá kationový, rozvetvený, vo vode rozpustný polymér s koeficientom rozpustnosti väčším ako asi 30 % na uvoľnenie vody. Uvedený kationový rozvetvený vo vode rozpustný polymér sa pripraví z obdobných zložiek, aké boli uvedené v patentovom dokumente US-A-5 393 381, tzn. napríklad polymerizáciou zmesi akrylamidu, kationového monoméru, vetviaceho činidla a činidla na prenos reťazcov.

30

V patentovom dokumente WO 98/29604 sa opisuje spôsob výroby papiera, pri ktorom sa k celulózovej suspenzii pridá kationové polymérne retenčné činidlo na vytvorenie vločiek, následne sa tieto vločky mechanicky odbúrajú a suspenzia sa opätovne vločkuje pridaním roztoku druhého aniónového polymérneho retenčného činidla. Aniónové polymérne retenčné činidlo je tvorené rozvetveným polymérom, ktorý je charakterizovaný hodnotou reologickej oscilácie tangens delta pri 0,005 Hz vyššou ako 0,7 alebo deionizovaným viskóznym číslom SLV, ktoré sa rovná aspoň trojnásobku soľného viskózného čísla SLV zodpovedajúceho polyméru vyrobeného v neprítomnosti vetviaceho činidla. Všeobecne sa tento rozvetvený aniónový vo vode rozpustný polymér pripraví polymerizáciou vo vode rozpustného aniónového monoméru alebo monomérskej zmesi v prítomnosti nízkeho obsahu vetviaceho činidla. Tento spôsob poskytuje významné zlepšenie, pokiaľ ide o usporiadanie vlákien v hárku papiera v porovnaní so skôr známymi spôsobmi.

35

40

V patentovom dokumente EP-A-308 752 sa opisuje spôsob výroby papiera, pri ktorom sa k materiálu na výrobu papiera pridá nízkomolekulárny kationový organický polymér a potom koloidná silika a vysokomolekulárny plnený akrylamidový kopolymér s molekulovou hmotnosťou aspoň 500 000. Z obsahu patentového dokumentu vyplýva, že najširšie prípustné rozmedzie molekulových hmotností nízkomolekulárneho kationového polyméru, ktorý sa ako prvý pridáva do materiálu na výrobu papiera, je 1 000 až 500 000. Očakávalo by sa, že takéto nízkomolekulárne polyméry budú mať vnútornú viskozitu, ktorá sa najviac rovná asi 2 dl/g.

45

50

Napriek týmto postupom existuje stále potreba ďalšieho zlepšenia procesu výroby papiera zlepšením retencie pri zachovaní alebo zlepšení usporiadania vlákien v hárku papiera.

55 Podstata vynálezu

Predmetom vynálezu je spôsob výroby papiera, ktorý zahŕňa tvorbu celulózovej suspenzie, vločkovanie suspenzie, mechanické strihové spracovanie suspenzie a opätovné vločkovanie suspenzie, odvodnenie suspenzie na site, pričom vzniká hárok a potom vysušenie hárku, pri ktorom sa suspenzia vločkuje a/alebo opätovne vločkuje zavedením vo vode rozpustného polyméru s vnútornou viskozitou vyššou ako 3 dl/g do sus-

60

penzie, pričom podstata tohto spôsobu spočíva v tom, že vo vode rozpustný polymér má hodnotu reologickej oscilácie pri 0,005 Hz vyššiu ako 1,1.

Hodnota tangens delta pri 0,005 Hz sa získa použitím reometra s regulovaným namáhaním v oscilačnom móde (Controlled Stress Rheometer in Oscillation mode) a 1,5 % (hmotn.) vodného roztoku polyméru v deionizovanej vode po dvojhodinovom spracovaní v otočnom bubne. V priebehu stanovenia sa použije zariadenie Carrimed CSR 100 vybavené 6 cm akrylovým kužeľom s vrcholovým uhlom kužeľa $1^{\circ}58'$ a s hodnotou zrezanosti (Item ref 5664), ktorá sa rovná 58 μm . Použil sa objem vzorky asi 2 až 3 cm^3 . Teplota sa reguluje v rozmedzí 19,9 až 20,1 $^{\circ}\text{C}$ s použitím Peltierovej platne. Pri frekvenčnom monitorovaní v rozmedzí od 0,005 do 1 Hz sa použije uhlový posun 5×10^{-4} radiánu v 12 stupňoch na logaritmickú bázu. Výsledky merania G' a G'' sa zaznamenávajú a použijú pri výpočte hodnôt tangens delta (G''/G').

Hodnotou tangens delta je pomer stratového (viskózneho) modulu G'' k skladovaciemu (elastickému) modulu G' v systéme.

Pri nízkych frekvenciách (0,005 Hz) sa predpokladá, že miera deformácie vzorky je dostatočne pomalá na to, aby sa lineárne alebo rozvetvené zamotané reťazce mohli rozmotat'. Sieťové alebo zosieťované systémy vykazujú permanentné zamotanie reťazcov a majú takto nízke hodnoty tangens delta v širokom rozmedzí frekvencie. Preto sú merania pri nízkej frekvencii (napr. 0,005 Hz) použité na charakterizovanie vlastností polyméru vo vodnom prostredí.

Teraz sa s prekvapením zistilo, že polyméry, ktoré majú hodnotu reologickej oscilácie tangens delta pri 0,005 vyššiu ako 1,1, poskytujú zlepšený výkon, pokiaľ ide o zlepšenú retenciu, a to ešte pri zachovaní dobrého odvodnenia a dobrého usporiadania vlákien v hárku papiera. Zistilo sa, že polyméry s vysokou hodnotou tangens delta vložujú celulózové vlákna a ostatné zložky celulózovej papieroviny účinnejšie a takto spôsobujú zlepšenú retenciu.

V rámci výhodného uskutočnenia má vo vode rozpustný polymér hodnotu reologickej oscilácie tangens delta pri 0,005 Hz vyššiu ako 1,2 alebo 1,3. Výhodnejšie má tento polymér vnútornú viskozitu vyššiu ako 4 dl/g a hodnotu tangens delta pri 0,005 Hz vyššiu ako 1,4 alebo 1,5. V niektorých prípadoch môže byť hodnota polyméru až 1,7 alebo 1,8 alebo dokonca až 2,0, alebo môže byť hodnota polyméru tangens delta pri 0,005 MHz ešte vyššia. Takto má polymér vysokú hodnotu tangens delta.

Vo vode rozpustným polymérom s vysokou hodnotou tangens delta môže byť aniónový, neionogénny, amfotérny, ale výhodne kationový polymér. Polymér sa pripraví polymerizáciou vo vode rozpustného monoméru alebo vo vode rozpustnej monomérovej zmesi. Pod pojmom „vo vode rozpustný“ sa tu rozumie, že vo vode rozpustný monomér alebo vo vode rozpustná zmes majú rozpustnosť vo vode, ktorá sa rovná aspoň 5 g v 100 ml vody. Tento polymér sa môže pripraviť konvenčne s použitím ľubovoľného vhodného známeho polymerizačného postupu, napríklad polymerizáciou v roztoku na získanie vodného gélu, ktorý sa nastrihá, vysuší a rozomelie na získanie prášku, alebo reverzne fázovou polymerizáciou, ktorá je definovaná v patentových dokumentoch EP-A-150 933, EP-A-102 760 alebo EP-A-126 528.

Vo vode rozpustný polymér s vysokou hodnotou tangens delta sa môže vytvoriť z vo vode rozpustného monoméru alebo z vo vode rozpustnej monomérovej zmesi obsahujúceho resp. obsahujúcej aspoň 2 ppm hmotn., výhodne 5 až 200 ppm a najmä 10 až 50 ppm činidla na prenos reťazcov.

Pri spôsobe výroby papiera podľa vynálezu sa môže vo vode rozpustný polymér pridať k papierovine ako jediné spracovateľské činidlo použité pri procese výroby papiera, aj keď sa môže tento polymér výhodne pridať ako súčasť viaczložkového vložkovacieho systému, ktorým sa celulózová suspenzia vložkuje a potom revločkuje (opätovne vložkuje).

V rámci jednej formy uskutočnenia vynálezu sa celulózová suspenzia vložkuje vo vode rozpustným polymérom s hodnotou tangens delta pri 0,005 Hz vyššou ako 1,1 a potom sa celulózová suspenzia revločkuje ďalším prídavkom tohto vo vode rozpustného polyméru alebo alternatívne pridaním iného vložkovacieho materiálu. Vytvorené vložky sa prípadne odbúrajú ešte predtým, ako je suspenzia revločkovaná, pričom toto odbúranie sa napríklad uskutočňuje vystavením suspenzie strihovému namáhaniu. Toto strihovú spracovanie suspenzie sa môže napríklad uskutočniť vedením suspenzie cez aspoň jeden strihový stupeň, akým je napríklad odstredivé sito alebo lopatkové čerpadlo.

V rámci alternatívnej formy uskutočnenia vynálezu sa celulózová suspenzia vložkuje zavedením nejakého vložkovacieho materiálu, pričom sa táto celulózová suspenzia revločkuje zavedením vo vode rozpustného polyméru s hodnotou tangens delta pri 0,005 Hz vyššou ako 1,1. Pred revločkováním sa vložky prípadne odbúrajú.

Celulózová suspenzia sa môže vložkovať zavedením vložkovacieho činidla do suspenzie na ľubovoľnom vhodnom mieste prídania. Týmto miestom prídania môže byť napríklad miesto nachádzajúce sa pred jedným z čerpacích stupňov alebo pred odstredivým sitom alebo dokonca za odstredivým sitom. Celulózová suspenzia sa môže potom revločkovať na ľubovoľnom vhodnom mieste nachádzajúcom sa za miestom, v ktorom sa vložkovala. Vložkovacie činidlo a revločkovacie činidlo sa môžu pridať v tesnej blízkosti, napríklad bez zaradenia strihového stupňa medzi oboma prídaniaми. Výhodne je tu však zaradený aspoň jeden strihový stupeň (zvolený z množiny zahrnujúcej čistiaci, čerpací a zmiešavací stupeň), ktorý oddeľuje prídanie vložkova-

cieho činidla od pridania revločkovacieho činidla. V prípade, že sa vložkovacie činidlo pridáva pred strihovým stupňom, napríklad pred lopatkovým čerpadlom alebo odstredivým sitom, potom sa môže revločkovacie činidlo pridať až za týmto strihovým stupňom. Revločkovacie činidlo sa môže pridať bezprostredne za strihovým stupňom alebo obvyklejšie niekde ďalej za strihovým stupňom. Takto sa môže vložkovacie činidlo pridať pred lopatkovým čerpadlom a revločkovacie činidlo sa môže pridať za odstredivým sitom. V súlade s tým sa polymér s vysokou hodnotou tangens delta pridá ako vložkovacie a/alebo revločkovacie činidlo.

Vhodne sa môže vo vode rozpustný polymér s vysokou hodnotou tangens delta pridať k celulózovej suspenzii v množstve 5 až 5000 ppm, vzťahujúc na sušinu suspenzie. Výhodne sa uvedený polymér pridá v množstve 50 až 2500 ppm, najmä v množstve 200 až 1000 ppm, vzťahujúc na sušinu uvedenej suspenzie.

V prípade, že sa vo vode rozpustný polymér s vysokou hodnotou tangens delta použije pri procese výroby papiera ako súčasť viacvložkového vložkovacieho systému, potom sa môže pridať ako vložkovací a/alebo revločkovací systém. V rámci výhodnej formy uskutočnenia vynálezu obsahuje uvedený viacvložkový vložkovací systém vo vode rozpustný polymér s vysokou hodnotou tangens delta a iný odlišný vložkovací materiál. Tento odlišný vložkovací materiál môže byť zvolený z množiny zahrnujúcej vo vode rozpustné polyméry, vo vode nerozpustné polymérne mikrotelieska, zrnité nepovarené polysacharidy a anorganické materiály. Vhodné vložkovacie materiály zahrnujú anorganické materiály, akými sú napríklad kremičité materiály, kameň, polyaluminiumchloridy a aluminiumchlorohydráty.

V prípade, že vložkovacím materiálom je vo vode rozpustný polymér, potom týmto polymérom môže byť ľubovoľne vhodný vo vode rozpustný polymér, akým sú napríklad biopolyméry, ako napríklad neionogénne, aniónové, amfotérne a kationové škroby alebo ostatné polysacharidy. Vložkovacím materiálom môže byť tiež ľubovoľne vhodný aniónový, kationový, amfotérny alebo neionogénny syntetický vo vode rozpustný polymér.

Vložkovacím materiálom môže byť kremičitý materiál, ktorý je vo forme aniónovej mikrozmitej kompozície. Tieto kremičité materiály zahrnujú častice na báze siliky, mikrogély siliky, koloidnú siliku, silikasoli, silikagély, polykremičitany, hlinítkremičitany, polyhlinítkremičitany, borokremičitany, polyborokremičitany, zeolity a hlinky. Hlinkami sú výhodne napučané hlinky, ako napríklad v prípade hlinky bentonitového typu. Výhodné hlinky sú hlinky napučávajúce vo vode a zahrnujú hlinky, ktoré prirodzene napučia alebo hlinky, ktoré môžu byť modifikované, napríklad iónovou výmenou, na vo vode napučávajúce hlinky. Vhodné vo vode napučávajúce hlinky zahrnujú neobmedzujúcim spôsobom hlinky, ktoré sú často označované ako hektorit, smektity, montmorillonity, nontronity, saponit, saukonit, hormity, attapulgitity a sepiolity. Uvedeným vložkovacím činidlom môže byť bentonit, ktorý je definovaný v patentovom dokumente EP-A-235 895 alebo EP-A-333 575.

Alternatívne je uvedeným vložkovacím materiálom koloidná silika zvolená z množiny zahrnujúcej polykremičitany a polyhlinítkremičitany. Táto koloidná silika zahŕňa polypartikulárne polysilikové mikrogély so špecifickým povrchom väčším ako 1000 m²/g, napríklad vo vode rozpustné polypartikulárne polyhlinítkremičitanové mikrogély opísané v patentovom dokumente US 5 482 693 alebo alumíniovaná kyselina polykremičitá opísaná v patentovom dokumente US-A-5 176 891 alebo WO-A-98/30753. Okrem toho môže byť vložkovacím materiálom koloidná kyselina kremičitá opísaná v patentovom dokumente US 4 388 150 alebo koloidná silika opísaná v patentovom dokumente WO 86/00100.

Uvedeným vložkovacím materiálom môže byť tiež koloidný borokremičitan, ktorý je napríklad opísaný v patentovom dokumente WO-A-99/16708. Tento koloidný borokremičitan sa môže pripraviť uvedením do styku zriedeného vodného roztoku kremičitanu alkalického kovu s kationmeničovou živicom na získanie kyseliny kremičitej a potom jej zmiešaním so zriedeným vodným roztokom boritanu alkalického kovu a hydroxidom alkalického kovu na získanie vodného roztoku obsahujúceho 0,01 až 30 % B₂O₃ a s hodnotou pH, ktorá sa rovná 7 až 10,5.

V rámci jednej formy uskutočnenia vynálezu je poskytnutý spôsob výroby papiera z celulózovej vláknitej suspenzie obsahujúcej plnivo. Toto plnivo môže tvoriť ľubovoľný tradične používaný plniaci materiál. Tak napríklad plnivom môže byť hlinka, ako napríklad kaolín, alebo plnivom môže byť uhličitan vápenatý, ktorý môže byť mletý uhličitan vápenatý alebo najmä zrazený uhličitan vápenatý, pričom výhodným plniacim materiálom je oxid titaničitý. Príklady ďalších plniacich materiálov tiež zahrnujú syntetické polymérne plnivá. Všeobecne sú celulózové suspenzie obsahujúce výrazné množstvá plnív ťažšie vložkovateľné. To je najmä pravda v prípade plnív vo forme veľmi jemných častíc, ako je to napríklad v prípade zrazeného uhličitanu vápenatého. Takto je v rámci výhodnej formy uskutočnenia vynálezu poskytnutý spôsob výroby plneného papiera. Papierovina môže obsahovať ľubovoľne vhodné množstvo plniva. Všeobecne celulózová suspenzia obsahuje aspoň 5 % hmotnosti plniaceho materiálu. Typicky toto množstvo plniva bude tvoriť až 40 % hmotn., alebo môže byť ešte vyššie a výhodne sa pohybuje medzi 10 a 40 %. Tento spôsob takto umožňuje výrobu papiera obsahujúceho vysoké obsahy plniva, napríklad až 40 % hmotn. plniva, vzťahujúc na sušinu papierového hárku.

Vložkovacím materiálom použitým v kombinácii s vo vode rozpustným polymérom s vysokou hodnotou tangens delta môže byť aniónový, neionogénny, kationový alebo amfotérny rozvetvený vo vode rozpustný

polymér, ktorý sa vytvoril z vo vode rozpustného etylénovo nenasýteného monoméru alebo monomérskej zmesi a vetviaceho činidla. Tak napríklad tento rozvetvený vo vode rozpustný polymér môže mať a) vnútornú viskozitu vyššiu ako 1,5 dl/g a/alebo soľnú Brookfieldovú viskozitu vyššiu ako asi 2,0 mPa.s a b) hodnotu reologickej oscilácie tangens delta pri 0,005 Hz vyššiu ako 0,7. Výhodne môže byť týmto polymérom vo vode rozpustný rozvetvený aniónový polymér, pričom tento aniónový rozvetvený polymér má vnútornú viskozitu vyššiu ako 4 dl/g a hodnotu tangens delta pri 0,005 Hz vyššiu ako 0,7, ako polymér opísaný v patentovom dokumente WO 98/29604.

Alternatívne vložkovací materiál použitý v kombinácii s vo vode rozpustným polymérom s vysokou hodnotou tangens delta zahrnuje zosieťované aniónové alebo amfotérne polymérne mikročastice, ktoré sú napríklad opísané v patentových dokumentoch EP-A-462 365 alebo EP-A-486 617.

Obzvlášť výhodný spôsob používa viaczložkový vložkovací systém obsahujúci kationový vo vode rozpustný polymér s vysokou hodnotou tangens delta (tzn. hodnotu reologickej oscilácie, ktorá sa rovná aspoň 1,1) ako vložkovacie činidlo a aniónový vložkovací materiál ako revložkovacie činidlo. Uvedené aniónové vložkovacie činidlo zahrnuje kremičité materiály, akými sú napríklad mikroparticulárne siliky, polykremičitany, aniónové polymérne mikrotelieska a vo vode rozpustné aniónové polyméry, zahrnujúce tak lineárne, ako aj rozvetvené vo vode rozpustné polyméry.

Obzvlášť výhodné vo vode rozpustné polyméry s vysokou hodnotou tangens delta na použitie pri spôsobe výroby papiera zahrnujú polyméry s vnútornou viskozitou, ktorá sa rovná aspoň 6 dl/g, napríklad s vnútornou viskozitou medzi 7 a 30 dl/g, výhodnejšie 8 až 20 dl/g, obzvlášť v rozmedzí od 9 do 18 dl/g. Vhodne majú uvedené polyméry hodnotu reologickej oscilácie tangens delta pri 0,005 Hz medzi 1,3 a 2,0, výhodne medzi 1,5 a 1,8.

Výhodnejšími kationovými polymérmi sú kopolyméry akrylamidu s metylchloridovými kvartérnymi amóniovými soľami dimetylaminoetylakrylátu.

Druhým predmetom vynálezu je vo vode rozpustný polymér s vnútornou viskozitou aspoň 3 dl/g, ktorý sa vytvoril z vo vode rozpustného monoméru alebo z vo vode rozpustnej monomérskej zmesi, ktorého podstata spočíva v tom, že tento kationový polymér má hodnotu reologickej oscilácie tangens delta pri 0,005 Hz vyššiu ako 1,1, výhodne vyššiu ako 1,2 alebo 1,3. Výhodnejšie má tento polymér vnútornú viskozitu vyššiu ako 4 dl/g a hodnotu tangens delta pri 0,005 Hz vyššiu ako 1,4 alebo 1,5. V niektorých prípadoch je hodnota tangens delta pri 0,005 Hz uvedeného polyméru až 1,7 alebo 1,8 alebo dokonca je až 2,0, alebo je ešte vyššia.

Týmto polymérom môže byť aniónový, neionogénny, amfotérny, ale výhodne kationový polymér. Tento polymér sa pripraví polymerizáciou vo vode rozpustného monoméru alebo vo vode rozpustnej monomérskej zmesi. Pod pojmom „vo vode rozpustný“ sa tu rozumie, že vo vode rozpustný monomér alebo vo vode rozpustná monomérska zmes majú rozpustnosť vo vode, ktorá sa rovná aspoň 5 g v 100 ml vody. Tento polymér sa môže pripraviť konvenčne ľubovoľným vhodným polymerizačným postupom.

V prípade, že vo vode rozpustný polymér je neionogénny, potom sa môže pripraviť z jedného alebo viacerých vo vode rozpustných etylénovo nenasýtených neionogénnych monomérov, akými sú napríklad akrylamid, metakrylamid, hydroxyetylakrylát a N-vinylpyrolidón. Výhodne je uvedený polymér získaný z akrylamidu.

V prípade, že je vo vode rozpustný polymér aniónovým polymérom, potom sa môže pripraviť z jedného alebo niekoľkých etylénovo nenasýtených aniónových monomérov alebo zmesi jedného alebo niekoľkých aniónových monomérov s jedným alebo niekoľkými neionogénnymi monomérmi, ktoré sú uvedené. Aniónové monoméry sú napríklad kyselina akrylová, kyselina metakrylová, kyselina maleinová, kyselina krotónová, kyselina itakonová, kyselina vinylsulfónová, kyselina alylsulfónová, kyselina 2-akrylamido-2-metylpropánsulfónová a ich soli. Výhodným polymérom je kopolymér akrylátu sodného s akrylamidom.

Výhodne je vo vode rozpustný polymér kationovým polymérom, ktorý je vytvorený z jedného alebo niekoľkých etylénovo nenasýtených kationových monomérov, prípadne v zmesi s jedným alebo niekoľkými neionogénnymi monomérmi, ktoré sú uvedené skôr. Kationový polymér môže byť tiež amfotérny za predpokladu, že obsahuje prevažne viac kationových skupín ako aniónových skupín. Kationové monoméry zahrnujú dialkylaminoalkyl(met)akryláty, dialkylamino(met)akrylamidy vrátane ich adičných solí s kyselinami a kvartérnych amóniových solí, a dialkyldimetylamóniumchlorid. Výhodné kationové monoméry zahrnujú metylchloridové kvartérne amóniové soli dimetylaminoetylakrylátu a dimetylaminoetylmetakrylátu. Obzvlášť výhodný polymér zahrnuje kopolymér akrylamidu s metylchloridovými kvartérnymi amóniovými soľami dimetylaminoetylakrylátu.

Vhodne sa môže polymér pripraviť reverzne fázovou emulznou polymerizáciou, prípadne nasledovanou azeotropnou dehydratáciou na vytvorenie disperzie polymérnych častíc v oleji. Alternatívne môže byť polymér poskytnutý vo forme teliesok reverzne fázovou suspenznou polymerizáciou alebo ako prášok polymerizáciou vo vodnom roztoku, nasledovanou rozdrvením, vysušením a konečne rozomletím.

Vo vode rozpustný polymér sa môže vytvoriť z vo vode rozpustného monoméru alebo vo vode rozpustnej monomérskej zmesi obsahujúcej aspoň jeden kationový monomér a činidlo na prenos reťazcov v množstve, ktoré sa rovná aspoň 2 ppm hmotn., veľakrát v hmotnostnom množstve, ktoré sa rovná aspoň 5 ppm. Hmotnostné množstvo činidla na prenos reťazcov môže byť až 10 000 ppm, ale obvykle toto množstvo nie je vyš-

šie ako 2 500 alebo 3 000 ppm. Vhodne môže byť hmotnostné množstvo činidla na prenos reťazcov 5 až 200 ppm hmotn., najmä 10 až 50 ppm hmotn., vzťahujúc na hmotnosť monoméru.

Činidlom na prenos reťazcov môže byť ľubovoľne vhodné činidlo na prenos reťazcov, napríklad fosforany alkalických kovov, merkaptany, ako napríklad 2-merkaptoetanol, kyselina jablčná alebo kyselina triglykolová. Všeobecne by použité množstvo činidla na prenos reťazcov malo byť závislé od účinnosti každého jednotlivého použitého činidla na prenos reťazcov. Tak napríklad požadované výsledky sa môžu dosiahnuť s použitím asi 5 až 25 ppm hmotn. kyseliny triglykolevej, 10 až 50 ppm hmotn. fosforanu alkalického kovu alebo 500 až 2 500 ppm hmotn. kyseliny jablčnej.

Tiež sa môže použiť niektoré vetviace činidlo v kombinácii s monomérom a činidlom na prenos reťazcov. Ale je namáhavejšie získať polyméry s požadovanými reologickými vlastnosťami v prípade, že sa použije vetviace činidlo. V prípade, že sa vetviace činidlo použije, je teda jeho množstvo veľmi malé. Výhodne sa vo vode rozpustné polyméry pripravujú v podstate v neprítomnosti vetviaceho činidla alebo zosieťovacieho činidla.

Obzvlášť výhodné polyméry na použitie pri spôsobe podľa vynálezu zahŕňujú kationové polyméry s vnútornou viskozitou medzi 6 a 18 dl/g, výhodne medzi 8 a 13 dl/g. Vhodne majú polyméry hodnotu reologickej oscilácie tangens delta pri 0,005 Hz medzi 1,3 a 2,0, výhodne medzi 1,5 a 1,8. Najvýhodnejšími kationovými polymérmi sú kopolyméry akrylamidu s metylchloridovou kvartérnou amóniovou soľou dimetylamoetylakrylátu.

Znakom vynálezu je, že polyméry s vysokou hodnotou tangens delta majú tiež relatívne vysokú molekulovú hmotnosť, ako to naznačujú vysoké hodnoty ich vnútornej viskozity. Jedným zo spôsobov prípravy vo vode rozpustného polyméru je polymerizácia v roztoku vodného roztoku monomérov. Všeobecne by mal mať vodný monomérny roztok koncentráciu medzi 20 a 40 %, výhodne asi 30 až 35 %. Tento monomérny roztok by mal tiež obsahovať činidlo na prenos reťazcov, napríklad fosforan sodný. Pozornosť by sa mala venovať použitiu príslušného množstva činidla na prenos reťazcov v kombinácii s voľbou príslušných polymerizačných podmienok. V prípade, že sa použije príliš mnoho činidla na prenos reťazcov, potom by mala byť použitá molekulová hmotnosť polyméru a teda aj jeho vnútorná viskozita veľmi nízka. V prípade, že sa však použije nedostatočné množstvo činidla na prenos reťazcov, potom môže byť ťažké dosiahnuť vysoké hodnoty tangens delta.

V prípade, že sa ako činidlo na prenos reťazcov použije fosforan sodný, potom jeho množstvo môže byť až 200 ppm hmotn., aj keď výhodne sa jeho množstvo pohybuje medzi 10 a 100 ppm hmotn., najmä medzi 10 a 50 ppm hmotn. Používa sa tiež vhodný iniciátorový systém, napríklad vodný peroxodvojsíran amónny, pyrosiričitan sodný alebo terciárny butylhydroperoxid, prípadne s ďalšími iniciátormi. V prípade, že sa gélové polyméry pripravujú polymerizáciou v roztoku, potom sa všeobecne iniciátori zavádzajú do monomérneho roztoku. Tiež sa môže prípadne použiť tepelný iniciátorový systém. Typicky by sa ako tepelné iniciátory mali používať vhodné iniciátorové zlúčeniny, ktoré pri zvýšenej teplote uvoľňujú radikály a ktorými sú napríklad azozlúčeniny, ako napríklad azobisisobutyronitril.

Len čo je polymerizácia ukončená a polymerizačný gél sa nechal dostatočne vychladnúť, môže sa takto získaný gél spracovať štandardným spôsobom, tzn. rozdelením gélu na menšie časti, vysušením tohto gélu do stavu v podstate dehydrovaného polyméru a potom rozomletím na prášok.

Alternatívne sa môžu uvedené polyméry získať vo forme teliesok suspenznou polymerizáciou alebo vo forme emulzie alebo disperzie typu voda-v-oleji emulznou polymerizáciou uskutočnenou v sústave voda-v-oleji, napríklad postupom opísaným v patentových dokumentoch EP-A-150 944, EP-A-102 760 alebo EP-A-126 528.

V nasledujúcej časti opisu bude vynález bližšie objasnený pomocou príkladov jeho konkrétneho uskutočnenia, pričom tieto príklady majú len ilustračný charakter a nijako neobmedzujú vlastný rozsah vynálezu, ktorý je jednoznačne vymedzený definíciou patentových nárokov.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Príprava polyméru A

V 100 hmotnostných dieloch vody sa pripraví vodná monomérna zmes obsahujúca 21 hmotnostných dielov metylchloridovej kvartérnej amóniovej soli dimetylamoetylakrylátu, 79 hmotnostných dielov akrylamidu, 1750 ppm hmotn. monomérnej kyseliny dietyléntriámín-pentaoctovej, 3 % hmotn. monomérnej kyseliny adipovej a 50 ppm hmotn. fosforanu sodného (činidlo na prenos reťazcov).

Táto vodná monomérna zmes sa emulguje v 100 hmotnostných dieloch uhlíkovodíkového kvapalného produktu Exxsol D40 obsahujúceho 2,4 % sorbitanmonooleátu, vzťahujúc na hmotnosť monoméru a 1,25 % stabilizátora polyméru EL 1599A (komerčne dostupný v spoločnosti Uniqema).

Potom sa pozvoľne pridávajú určité množstvá terc.arylbutylhydroperoxidu (tBHP) pyrosiričitanu sodného

rýchlosťou dostatočnou na rast teploty rýchlosťou 2 °C za minútu, pričom uvedené množstvá sú typicky 5, resp. 15 ppm hmotn., vzťahujúc na hmotnosť monoméru.

Len čo je polymerizácia ukončená, odstráni sa podstatné množstvo vody z disperznej fázy a prchavé rozpúšťadlo pomocou dehydratačného stupňa uskutočneného pri zvýšenej teplote a pri zníženom tlaku.

5

Príprava polymérov B a C

Polyméry B a C sa pripravujú rovnakým spôsobom ako polymér A s použitím 0, resp. 20 ppm hmotn. fosforanu sodného.

10 Charakteristiky polymérov A až C

Pre polyméry A až C sa stanovujú hodnoty reologickej oscilácie tangens delta pri 0,005 Hz a vnútornej viskozity. Hodnoty reologickej oscilácie sa merajú s použitím 2 % vodných roztokov a reometra typu AR 1000N Rheometer. Vnútorná viskozita sa stanovuje s použitím polymerizačných roztokov rôznej koncentrácie v 1N NaCl pri teplote 25 °C štandardnou, v priemysle používanou metódou. Získané výsledky sú uvedené v nasledujúcej tabuľke 1.

15

Tabuľka 1

Polymér	Fosforan sodný (ppm)	tg δ pri 0,005 Hz	Vnútorná viskozita (dl/g)
A	50	1,82	8,5
B	0	0,94	14,7
C	20	1,21	10,9

Príklad 2

20

S použitím polymérov A, B a C sa stanovujú retenčné hodnoty prvého priechodu v rade testov na kvalitnej laboratórnej celulózovej vláknine. V každom z radov testov sa aplikuje 227 g, 340 g a 453 g 0,2 % roztoku polyméru na tonu celulózovej vlákniny. Celulózová vláknina sa potom vystaví strihovému namáhaniu s použitím mechanického miešača, následne sa k suspenzii pridá aktivovaný bentonit v dávke 1836 g na tonu suspenzie. Získané hodnoty strednej retencie (%) prvého priechodu sú percentuálne uvedené v tabuľke 2 a na obr. 1.

25

Tabuľka 2

Polymér	Dávka (g/t)		
	227	340	453
A	87,50	92,60	96,60
B	81,80	87,20	91,50
C	85,50	90,70	94,60

30

Je zrejme, že polyméry A a C s hodnotami tangens delta 1,82, resp. 1,21 majú zlepšenú retenciu prvého priechodu v porovnaní s polymérom B s hodnotou tangens delta 0,94. Polymér A má najlepšiu retenčnú hodnotu prvého priechodu.

Príklad 3

35

Prípraví sa rad polymérov spôsobom, ktorý je analogický so spôsobom opísaným v príklade 1, pričom sa pripravujú tri polyméry s použitím 20 ppm fosforanu sodného vo funkcii činidla na prenos reťazcov, tri polyméry s použitím 20 ppm fosforanu sodného vo funkcii činidla na prenos reťazcov a tri polyméry s použitím 50 ppm fosforanu sodného vo funkcii činidla na prenos reťazcov. V každom z týchto polymérov sa stanovujú vnútorná viskozita a hodnota reologickej oscilácie. Potom sa opakuje postup opísaný v príklade 2 s použitím uvedených polymérov a stanovujú sa retenčné hodnoty prvého priechodu. Stredné hodnoty výsledkov získaných pre každú skupinu polymérov pri uvedenom množstve fosforanu sodného sú uvedené v nasledujúcej tabuľke 3.

40

Tabuľka 3

Fosforan sodný ppm	Stredná vnútorná viskozita	Stredný tg δ pri 0,005 Hz	Stredná retencia prvého priechodu pri dávke 227 g/t	Stredná retencia prvého priechodu pri dávke 340 g/t	Stredná retencia prvého priechodu pri dávke 453 g/t
0	13,90	0,92	83,10	88,70	93,50
20	12,90	1,12	85,60	90,80	94,30
50	10,50	1,40	87,40	92,70	95,60

Je zrejmé, že tu existuje tendencia na zvyšovanie retenčných hodnôt s rastúcim množstvom činidla na prenos reťazcov. Polyméry s vyšším obsahom činidla na prenos reťazcov majú vyššiu hodnotu tangens delta.

Príklad 4

- 5 Opakuje sa postup opísaný v príklade 3 s tým rozdielom, že sa pripravujú polyméry s použitím 0, 50, 100 a 150 ppm fosforanu sodného. Stredné retenčné hodnoty prvého priechodu sú uvedené v nasledujúcej tabuľke 4.

Tabuľka 4

Fosforan sodný ppm	Stredná vnútorná viskozita	Stredná retencia prvého priechodu pri dávke 227 g/t	Stredná retencia prvého priechodu pri dávke 340 g/t
0	16,9	80,7	87,8
50	10,6	85,4	91,7
100	11,6	85,6	90,45
150	8,8	84,2	90,9

10 Uvedené výsledky ukazujú, že polyméry pripravené v prítomnosti 50 až 150 ppm činidla na prenos reťazcov majú významne zlepšenú retenciu prvého priechodu oproti polyméru pripravenému pri absencii činidla na prenos reťazcov.

15 PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob výroby papiera alebo kartónu zahrnujúci vytvorenie celulózovej suspenzie, vložkovanie suspenzie, vystavenie suspenzie strihovému namáhaniu a revločkovanie suspenzie, odvodnenie suspenzie na site na vytvorenie hárku a potom vysušenie hárku, pričom sa suspenzia vložkuje zavedením do suspenzie vo vode rozpustného polyméru majúceho vnútornú viskozitu vyššiu než 3 dl/g, pričom vo vode rozpustný polymér je kationovým polymérom, ktorý bol vytvorený z vo vode rozpustného monoméru alebo monomérskej zmesi obsahujúcej aspoň jeden kationový monomér, pričom celulózová suspenzia sa revločkuje zavedením vložkovacieho materiálu, ktorý je vybraný zo skupiny pozostávajúcej z kremičitého materiálu, ktorý je vo forme aniónovej polymérnej mikroparticulárnej kompozície, aniónových polysacharidov, aniónového syntetického vo vode rozpustného polyméru a zosieťovaných aniónových mikročastíc, a pričom mechanické strihové namáhanie sa dosiahne vedením vyvločkovanej celulózovej suspenzie cez jeden alebo viac strihových stupňov zvolených z množiny pozostávajúcej z odstredivého sita a lopatkového čerpadla, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že uvedený polymér vykazuje hodnotu reologickej oscilácie tangens delta pri 0,005 Hz vyššiu ako 1,1, vypočítané pre 1,5 % hmotn. vodný roztok polyméru.

2. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že vo vode rozpustný kationový polymér vykazuje hodnotu reologickej oscilácie tangens delta pri 0,005 Hz vyššiu ako 1,2, vypočítané pre 1,5 % hmotn. vodný roztok polyméru.

3. Spôsob podľa nároku 1 alebo 2, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že vo vode rozpustný kationový polymér má vnútornú viskozitu vyššiu ako 4 dl/g a hodnotu reologickej oscilácie tangens delta pri 0,005 Hz medzi 1,3 až 2,0, vypočítané pre 1,5 % hmotn. vodný roztok polyméru.

4. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 3, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že vo vode rozpustný kationový polymér má vnútornú viskozitu aspoň 6 dl/g.

5. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 4, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že vo vode rozpustný monomér alebo monomérska zmes obsahuje aspoň jeden kationový monomér a aspoň 2 ppm hmotnosti činidla na prenos reťazcov.

6. Spôsob podľa nároku 5, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že činidlo na prenos reťazcov je prítomné v množstve medzi 5 až 200 ppm hmotnosti.

7. Spôsob podľa nároku 5, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že činidlo na prenos reťazcov je prítomné v množstve medzi 10 až 50 ppm hmotnosti.

8. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 7, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že vložkovacím materiálom je kremičitý materiál vybraný z množiny pozostávajúcej z častíc na báze siliky, silikových mikrogélov, koloidnej siliky, silikasólov, silikagélov, polykremičitanov, hliníkokremičitanov, polyhliníkokremičitanov, borokremičitanov, polyborokremičitanov, zeolitov a hliniek.

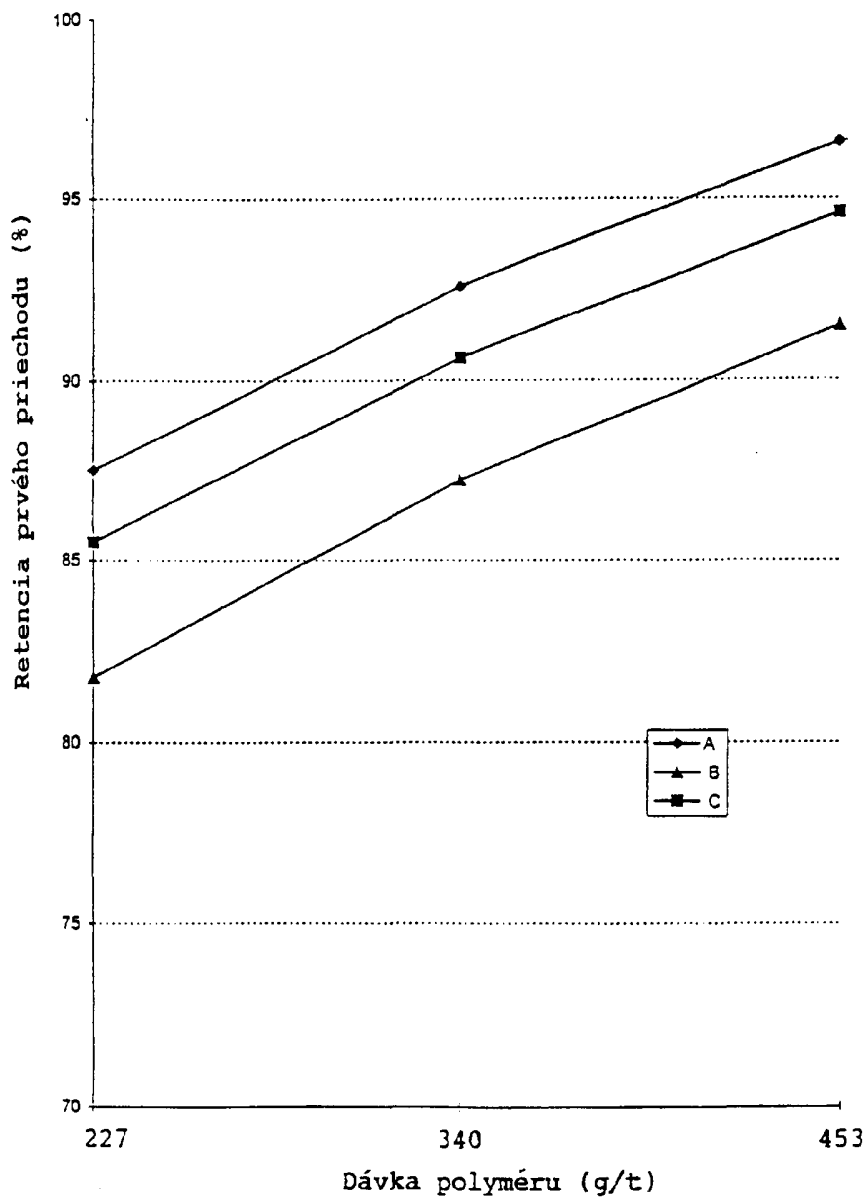
9. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 8, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že vložkovacím materiálom je kremičitý materiál, ktorým je vo vode napučievajúca hlinka vybraná z množiny pozostávajúcej z hektoritu, smektitov, montmorillonitov, nontronitov, saponitu, saukonitu, hormitov, attapulgitov a sepiolitov.

10. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 7, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že vložkovacím ma-

terálom je aniónový syntetický vo vode rozpustný polymér, ktorým je aniónový rozvetvený vo vode rozpustný polymér, ktorý je vytvorený z vo vode rozpustného etylénovo nenasýteného aniónového monoméru alebo monomérskej zmesi a vetviaceho činidla, pričom tento polymér má vnútornú viskozitu vyššiu ako 4 dl/g a hodnotu reologickej oscilácie tangens delta pri 0,005 Hz vyššiu ako 0,7, vypočítané pre 1,5 % hmotn. vodný roztok polyméru.

5

1 výkres



Obr. 1

Koniec dokumentu