

ÖZET**KAĞIT ÜRÜNLERİ İÇİN KURU VE GEÇİCİ YAŞ MUKAVEMET KATKI MADDESİ**

10 Buluş, kağıt ürünlerinde kuru mukavemet ve geçici yaş mukavemet katkı maddesi olarak kullanılmak üzere, nişasta, en az bir noniyonik vinil monomer ve en az bir katyonik vinil monomer içeren, katyonik olarak graft edilmiş bir nişasta kopolimeri ile ilgilidir.

5

İSTEMLER

1. Kağıt ürünlerinde kuru mukavemet ve geçici yaş mukavemet katkı maddesi olarak kullanılmak üzere nişasta, en az bir noniyonik vinil monomer ve en az bir katyonik vinil monomer içeren, katyonik olarak graft edilmiş bir nişasta kopolimeri olup, bahsedilen noniyonik vinil monomer akrilamid içerir, bahsedilen katyonik vinil monomer bir diallil dimetil amonyum tuzunu içerir; bahsedilen noniyonik vinil monomer ve katyonik vinil monomer kopolimer kısımları glioksallenmiştir; kopolimerdeki nişastanın oranı %1-20'dir; kopolimerdeki akrilamidin oranı %1-30'dur; ve kopolimerdeki diallildimetilamonyum tuzunun oranı %0,1-10'dur.

15

2. Kağıt ürünlerinde kuru mukavemet ve geçici yaş mukavemet katkı maddesi olarak kullanılmak üzere, katyonik olarak graft edilmiş bir nişasta kopolimerini içeren bir katkı maddesinin hazırlanması için proses olup,

(i) sulu bir nişasta karışımının hazırlanması:

20

(ii) (i) adımındaki sulu nişasta karışımına en az bir noniyonik vinil monomer ve en az bir katyonik vinil monomer eklenerek bir polimerleştirici katalizör varlığında nişastanın polimerizasyonunun gerçekleştirilmesi, burada elde edilen polimer noniyonik vinil monomer ve katyonik vinil monomer kopolimer kısımlarını içerir, burada noniyonik vinil monomer akrilamid içerir ve katyonik vinil monomer bir diallil dimetil amonyum tuzunu içerir;

25

(iii) (ii) adımında elde edilen polimerin gliksal ile reaksiyona sokularak bahsedilen noniyonik vinil monomer ve katyonik vinil monomer kopolimer kısımlarının gliksal ile reaksiyona sokularak gliksallenmesi adımlarını içerir.

30

3. İstem 2'ye uygun proses olup, (ii) adımında polimerizasyon serbest radikal polimerizasyonu yoluyla gerçekleştirilmektedir.

4. İstem 2 ya da 3'e uygun proses olup, (i) adımında bahsedilen sulu nişasta karışımına asit eklenerek nişastanın belirli bir viskozite değeri elde edilinceye kadar hidroliz edilmesi adımı içerir.

35

- 5 5. İstem 4'e uygun proses olup, bahsedilen asit hidroklorik asit, sülfürik asit, metansülfonik asit, nitrik asit, formik asit, fosforik asit ve asetik asitten en az birini içerir.
6. İstem 4 ya da 5'e uygun proses olup, bahsedilen asit miktarı, sulu nişasta
10 karışımının toplam ağırlıkça %0,07 ila %0,1'dir.
7. İstemler 2 ila 6'dan herhangi birine uygun proses olup, bahsedilen nişasta mısırlı nişastası, buğday nişastası, patates nişastası, pirinç nişastası, tapiyoka nişastası arasından en az birini içerir.
- 15 8. İstemler 2 ila 7'den herhangi birine uygun proses olup, (i) adımındaki nişastanın miktarı, sulu nişasta karışımının toplam ağırlıkça %12 ila %25'dir.
9. İstemler 2 ila 8'den herhangi birine uygun proses olup, (i) adımındaki sulu nişasta
20 karışımının sıcaklığı en fazla 72°C'dir.
10. İstemler 2 ila 9'dan herhangi birine uygun proses olup, bahsedilen katyonik monomer diallil dimetil amonyum klorür içerir.
- 25 11. İstemler 2 ila 10'dan herhangi birine uygun proses olup, bahsedilen katyonik monomerin miktarı (ii) adımındaki sulu nişasta karışımının toplam ağırlıkça %5 ile %30'udur.
12. İstemler 2 ila 11'den herhangi birine uygun proses ile elde edilen, kağıt
30 ürünlerinde kuru mukavemet ve geçici yaş mukavemetin artırılması için bir katkı maddesi.
13. İstem 1 ya da İstem 12'ye uygun katkı maddesini içeren bir kağıt ürünü.
- 35 14. Bir kağıt makinesinde kağıt hamurunun işlenmesi için bir yöntem olup, özelliği; bahsedilen kağıt hamurunun yaş işlenmesi sırasında kuru mukavemet artırıcı ve geçici yaş mukavemet artırıcı olarak istem 1 ya da istem 12'ye uygun katkı maddesinin ilave edilmesini içerir.

- 5 15. İstem 14'e uygun yöntem olup, kağıt hamuruna başka bir kuru mukavemet katkı maddesi veya geçici yaş mukavemet katkı maddesi eklenmez.

TARİFNAME**KAĞIT ÜRÜNLERİ İÇİN KURU VE GEÇİCİ YAŞ MUKAVEMET KATKI MADDESİ****Teknik Alan**

10

Buluş, kağıt üretiminde kullanılan kuru ve geçici yaş mukavemet katkı maddeleri ile ilgilidir.

15

Buluş özellikle, tuvalet kağıdı, kağıt havlu gibi kağıt ürünlerinde hem kuru mukavemet hem de geçici yaş mukavemet sağlayan katkı maddeleri ile ilgilidir.

Tekniğin Bilinen Durumu

20

Dünya genelinde kağıt üretiminde baskın olarak selüloz kullanımı devam etmektedir. Yapılan çeşitli geliştirme ve iyileştirmelere rağmen selüloz fiberlerin mukavemetinin iyileştirilmesi için pahalı ve zaman alan prosedürler kullanılmaktadır.

25

Kağıt endüstrisinde en çok kullanılan kuru mukavemet kimyasalı nişastadır. Nişastanın toz olmasından dolayı doğrudan kullanılmamaktadır. Yüksek sıcaklıkta pişirilmesi gereken nişasta, iyi pişirilmemesi sonucunda aktivitesini kaybedebilmektedir. Aktivitesini kaybetmiş nişastanın kağıt ile reaksiyona girmesi zorlaşmakta ve bu nedenle daha fazla nişasta kullanımına ihtiyaç duyulmaktadır. Kullanım miktarının artması işletme maliyetini arttırmaktadır. Ayrıca, pişirilmiş nişastanın hemen kullanılması gerekmektedir. Hemen kullanılmadığı zaman ürün bozunabilir ve bu da işletmeye ilave maliyet oluşturmaktadır.

30

Nişasta solüsyonunun raf ömrünün kısa olması ve yük taşıma kapasitesinin az olması da tekniğin bilinen durumunda giderilmeye çalışılan problemler arasında yer almaktadır.

Tuvalet kağıtlarının üretiminde kuru mukavemet kimyasalının yanı sıra geçici yaş mukavemet kimyasalları da kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan geçici yaş mukavemet kimyasalları arasında glioksallenmiş poliakrilamid polimerleri

- 5 bulunmektedir. Dolayısıyla istenilen mukavemet özelliklerini sağlamak üzere iki ayrı kimyasal kullanımına ihtiyaç duyulmaktadır.

Birden fazla kimyasal madde kullanımı maliyet ve verimlilik bakımından dezavantajlara neden olmaktadır. Bu dezavantajları ortadan kaldırmak için hem kuru hem de geçici yaş mukavemeti arttırabilen çeşitli reçineler kullanılabilir.

- 10 Eklenen reçinenin türü son kağıt ürününde istenilen özelliklere bağlı olarak değişebilmektedir. Örneğin US Patent No. 3,607,622; US Patent No. 3,728,214 ve US Patent No. 3,778,215'te kağıda hem kuru mukavemet hem de geçici yaş mukavemet sağlayan reçineler açıklanmaktadır. Genel olarak açıklanan reçinelerde sudaki raf ömrünün kısalmış olması gibi kararlılık sorunları ortaya çıkmaktadır.

- 15 Sonuç olarak, yukarıda bahsedilen tüm sorunlar, ilgili teknik alanda bir yenilik yapmayı zorunlu hale getirmiştir.

Buluşun Amacı

- 20 Mevcut buluş, yukarıda bahsedilen gereksinimleri karşılayan ve ilave bazı avantajlar getiren, kağıt üretiminde hem kuru mukavemet hem de geçici yaş mukavemet arttırıcı bir mukavemet maddesi ile bunun hazırlanması için bir proses ile ilgilidir.

- 25 Buluşun öncelikli amacı, birden fazla kimyasal madde kullanımını ortadan kaldıran hem kuru hem de yaş mukavemeti arttıran tek bir mukavemet arttırıcı madde temin etmektir.

- Buluşun bir diğer amacı, raf ömrü uzatılmış bir kuru ve yaş mukavemet arttırıcı madde temin etmektir.

30

Buluşun yapısal ve karakteristik özellikleri ve tüm avantajları aşağıda verilen şekiller ve bu şekillere atıflar yapılmak suretiyle yazılan detaylı açıklama sayesinde daha net olarak anlaşılacaktır ve bu nedenle değerlendirmenin de bu şekiller ve detaylı açıklama göz önüne alınarak yapılması gerekmektedir.

35

Buluşun Detaylı Açıklaması

5

Kağıt ürünlerinin hazırlanması için kullanılan selüloz fiberler doğal hallerinde anyonik yüklere sahiptir. Nişasta bazlı katkılar ise çok değerlikli katyonik yüklere sahiptir. Bahsedilen katkıların performansının ve son ürün özelliklerinin fiberlerin üzerindeki anyonik yükler ile katkıların üzerindeki katyonik yükler arasındaki elektrostatik etkileşime bağlı olduğu düşünülmektedir. Mevcut buluş ile selüloz ile elektrostatik etkileşimi iyileştirilmiş, katyonik yüklere sahip bir polimerik yapı elde edilmiştir. Bahsedilen polimerik yapının tuvalet kağıdı, kağıt havlu gibi kağıt ürünlerinde şaşırtıcı bir şekilde hem kuru mukavemet hem de geçici yaş mukavemet katkısı olarak etki gösterdiği bulunmuştur. Böylece kuru mukavemet katkısı olarak ayrı ve geçici yaş mukavemet katkısı olarak ayrı bir katkı kullanmak yerine tek bir katkı maddesi kullanılabilir. 10 15

Mevcut buluş, kağıt ürünlerinde kuru mukavemet ve geçici yaş mukavemet özelliklerini arttıran katyonik olarak grafitlenen bir nişasta kopolimeridir. Söz konusu polimerin ayrıca özellikle tuvalet kağıdı, kağıt havlu gibi kağıt ürünlerinde kuru ve geçici yaş mukavemetin artırılmasında ayrı ayrı kullanılan nişasta bazlı ve akrilamid bazlı katkı maddelerine kıyasla sinerjik olarak daha iyi performans gösterdiği belirlenmiştir. 20

Buluş konusu katyonik olarak grafitlenen nişasta kopolimerini elde etmek üzere bir noniyonik vinil monomer, bir katyonik vinil monomer ve nişasta sulu bir çözeltide bir polimerleştirici katalizör varlığında reaksiyona sokularak nişasta, noniyonik monomer ve katyonik monomerin bir graft kopolimeri elde edilmektedir. Noniyonik monomer ve katyonik monomer kopolimer kısımlarının nişasta ana zincirine graft edilmesi için serbest radikal polimerizasyonu ya da buna eşdeğer başka bir polimerizasyon yöntemi kullanılabilir. Elde edilen bu polimer bir nişasta ana zincirini ve bu ana zincirden graft edilen noniyonik ve katyonik monomer kopolimer kısımlarını içermektedir. Ardından bu polimer glioksal ile reaksiyona sokularak noniyonik ve katyonik monomer kopolimer kısımları fonksiyonelleştirilmektedir. Örneğin glioksalin aldehit grupları ile noniyonik ve katyonik monomer kopolimer kısmındaki amid grupları kondenzasyon yoluyla reaksiyona girebilmektedir. Elde edilen polimer bundan sonra "glioksallenmiş katyonik olarak graft edilmiş nişasta kopolimeri" olarak anılacaktır. Elde edilen glioksallenmiş katyonik olarak graft edilmiş nişasta kopolimeri 25 30 35

5 esasen suda çözünebilmektedir. Polimerin noniyonik ve katyonik monomer kopolimer kısımlarında kalan aldehit grupları kağıdın işlenmesi prosesinde selüloz ile tersinir özellikte olan asetal ve yarı asetal gruplarını oluşturarak kağıda geçici yaş mukavemet özelliği kazandırmaktadır.

10 Mevcut başvuruda “noniyonik vinil monomer” ifadesi graftlanan nişasta polimerine yük kazandırmayan ve polimerleşebilen bir vinil monomeri anlamında kullanılmaktadır. Tercih edilen noniyonik vinil monomerleri arasında akrilamid, metakrilamid, etilakrilamid, krotonamid, N-metil akrilamid, N-butil akrilamid ve N-etil metakrilamid bulunmaktadır. En fazla tercih edilen noniyonik vinil monomer akrilamiddir. Akrilamidin maliyeti nispeten düşüktür ve akrilamid endüstriyel olarak
15 kolay tedarik edilebilmektedir.

Mevcut başvuruda “katyonik vinil monomer” ifadesi graftlanan nişasta polimerine pozitif bir yük kazandıran ve polimerleşebilen bir vinil monomer anlamında kullanılmaktadır. Tercih edilen katyonik vinil monomerleri arasında 2-vinilpiridin, 2-vinil-N-metilpiridinyum klorür, (p-vinilfenil)trimetil amonyum klorür, diallil dialkil
20 amonyum kuaterner tuzları (örn., diallil dimetil amonyum klorür), 2-(dimetilamino)etil akrilat, trimetil p-vinilbenzil)amonyum klorür, p-dimetilaminoetilstiren, dimetilaminopropil akrilamid, 3-akrilamido-3-metilbutil trimetil amonyum klorür ve bunların belirli oranlarda karışımları bulunmaktadır. En fazla tercih edilen katyonik vinil monomer diallil dimetil amonyum klorürdür (DADMAC). DADMAC’nin ticari
25 anlamda uygulanabilirliği nispeten daha yüksektir ve DADMAC endüstriyel olarak kolay tedarik edilebilmektedir.

Noniyonik vinil monomer olarak akrilamid ve katyonik vinil monomer olarak DADMAC kullanılarak hazırlanan graft kopolimerin hazırlanması için reaksiyonun temsili bir
30 görünümü Şekil 1a’da gösterilmektedir. Burada R; akrilamid ve DADMAC sübstitüentlerini göstermektedir. Elde edilen polimerin gliksal ile reaksiyona sokularak elde edilen gliksallenmiş katyonik olarak graft edilmiş nişasta kopolimerinin olası bir yapısı Şekil 1b’de gösterilmektedir. Burada formül (1) ile ilk adımda hazırlanan graft kopolimeri temsil edilmekte ve formül (2) ile elde edilen
35 gliksallenmiş katyonik olarak graft edilmiş nişasta kopolimeri temsil edilmektedir.

- 5 Elde edilen glioksallenmiş katyonik nişasta graft polimerini oluşturan bileşenlerin oranları değiştirilebilmektedir. Kopolimerdeki nişastanın tercih edilen oranı %1-20, kopolimerdeki noniyonik monomerin tercih edilen oranı %1-30'dur. Kopolimerdeki katyonik monomerin tercih edilen oranı %0,1-10'dur.
- 10 Buluşun en fazla tercih edilen yapılanmasında bahsedilen noniyonik vinil monomer akrilamidi ve bahsedilen katyonik vinil monomer bir diallil dimetil amonyum tuzunu içermektedir. Noniyonik vinil monomer ve katyonik vinil monomer kopolimer kısımları glioksal ile fonksiyonelleştirilmiştir. Söz konusu polimerin kuru mukavemet ve geçici yaş mukavemet katkı maddesi olarak etkinliğinin sinerjik bir biçimde arttırıldığı
- 15 bulunmuştur.

Elde edilen ürün karışımı kağıt ürünün üretiminde yaş kısım katkısı olarak kağıt hamuruna eklenebilmektedir. Söz konusu karışım kağıt hamuruna eklenmeden önce seyreltilebilmektedir. Katkı olarak polimer genel olarak 1 ton kağıda %0,5-3 oranında

20 uygulanmaktadır.

Mevcut buluşa uygun polimerlerin hazırlanmasında nişasta olarak mısır nişastası, buğday nişastası, patates nişastası, pirinç nişastası, tapiyoka nişastası arasından seçilen en az bir doğal nişasta kullanılmaktadır. Bahsedilen nişastalardan ikisi ya da daha fazlası belirlenen oranlarda karıştırılarak da kullanılabilir. Buluşun tercih

25 edilen uygulamasında nişasta olarak mısır nişastası kullanılmaktadır. Mevcut başvuruda "nişasta" ifadesi nişasta türevlerini örneğin hidroksietillenmiş, oksitlenmiş , hidroksialkillenmiş , karboksialkillenmiş nişastayı ve bozunmuş (örn., hidroliz yoluyla) nişastayı kapsamaktadır. Nişastanın vinil monomerlerinin graft edilmesi için hidroksil ya da diğer bağlantı bölgelerine sahip olması gerekmektedir. Nişasta bozunmuş,

30 enzim ile dönüştürülmüş veya moleküler ağırlığı düşürülmüş olabilmektedir.

Kağıt ürünlerinde kuru mukavemet ve geçici yaş mukavemet katkı maddesi olarak kullanılmak üzere, mevcut buluşa uygun polimerin hazırlanması için genel olarak aşağıdaki adımlar gerçekleştirilmektedir.

- 35 (i) sulu bir nişasta karışımının hazırlanması:

5 (ii) (i) adımındaki sulu nişasta karışımına en az bir noniyonik vinil monomer ve en az bir katyonik vinil monomer eklenerek bir polimerleştirici katalizör varlığında nişastanın polimerizasyonunun gerçekleştirilmesi, burada elde edilen polimer noniyonik vinil monomer ve katyonik vinil monomer kopolimer kısımlarını içerir, burada noniyonik vinil monomer akrilamid içerir ve katyonik vinil monomer bir diallil dimetil amonyum tuzunu içerir;

10 (iii) (ii) adımında elde edilen polimerin glioksal ile reaksiyona sokularak bahsedilen noniyonik vinil monomer ve katyonik vinil monomer kopolimer kısımlarının glioksallenmesi.

15 (ii) adımında bahsedilen polimerizasyon tercihen serbest radikal polimerizasyonu yoluyla gerçekleştirilmektedir. Bu sayede nişasta ana zincirinden graft edilen noniyonik vinil monomer ve katyonik vinil monomer kopolimer kısımları elde edilmektedir. Polimerleştirici katalizör tercihen bir serbest radikal katalizörüdür. Tercih edilen katalizörler arasında peroksidik katalizörler (örn., hidrojen peroksitler, suda çözünen organik peroksitler, hidroperoksitler) potasyum ve amonyum persülfat gibi persülfat tuzları; suda çözünen azo katalizörleri (örn., 2,2'-azo-bis(amidinopropan) hidroklorür) veya bunların belirli oranlarda karışımları bulunmaktadır. En fazla tercih edilen katalizör potasyum persülfattır.

25 Polimerin hazırlanması için gerçekleştirilen işlem adımları aşağıda açıklanmaktadır.

i) Sulu nişasta karışımının hazırlanması

Sulu bir çözeltiye nişasta eklenerek bir nişasta süspansiyonu/karışımı hazırlanmaktadır. Nişasta doğrudan kullanılabileceği gibi hidroliz edilerek de kullanılabilmektedir. Nişastanın miktarı, tercihen sulu nişasta karışımının toplam ağırlıkça %12 ila %20'sidir, daha fazla tercihen %15 ila %20'sidir.

Buluşun tercih edilen bir uygulamasında polimerizasyon başlatılmadan önce nişasta hidroliz edilmektedir. Hidroliz edilmesi sayesinde nişastanın formülasyondaki kullanım oranı arttırılmaktadır. Bunun için nişasta tekniğin ilgili alanında bilinen bir yolla, örneğin belirli bir asit ile reaksiyona sokularak hidroliz edilmektedir. Buluşun tercih edilen bir uygulamasında sulu nişasta karışımına asit olarak hidroklorik asit

5 (HCl), sülfürik asit (H_2SO_4), metansülfonik asit (CH_3SO_3H), nitrik asit (HNO_3), formik asit (HCO_2H), fosforik asit (H_3PO_4) ve asetik asit ($C_2H_4O_2$) arasından seçilen en az bir asit eklenmektedir. Bahsedilen asitlerden ikisi ya da daha fazlası belirlenen oranlarda karıştırılarak da kullanılabilir. Elde edilen karışım $70\pm 2^\circ C$ sıcaklıkta 45 dk ila 90 dk boyunca, tercihen yaklaşık 60 dk karıştırılmaktadır. Sıcaklığın $72^\circ C$ 'yi 10 geçmemesi tercih edilmektedir. Bu sıcaklığın üzerine çıkınca nişasta çözeltisinin viskozitesi artmaktadır. Viskozitenin artması reaksiyon koşullarını olumsuz yönde etkilemektedir. Tercihen sülfürik asit (H_2SO_4) kullanılmaktadır. Kullanılan sülfürik asitin miktarı önemli bir kriterdir. Kullanılan sülfürik asidin henüz nişasta ve sudan oluşan sulu nişasta karışımı içerisindeki miktarı toplam ağırlıkça %0,07-%0,1, 15 tercihen %0,08-%0,09'dur. Kullanılan sülfürik asit tercihen %98 saflıktadır. Hidroliz yoluyla nişasta parçalanarak molekül ağırlıkları değiştirilmektedir. İstenilen viskozite değerine göre molekül ağırlık aralığı değiştirilebilmektedir. Karışımın viskozitesini etkileyen parametreler arasında kullanılan asit miktarı, sıcaklık, ve karıştırma süresi bulunmaktadır. Bahsedilen parametrelerin değiştirilmesi ile farklı ihtiyaçlar için farklı 20 viskozitede karışım hazırlanabilmektedir.

Ürün içerisinde kompleks bir yapı olan nişastanın miktarı tercihen %1-10 aralığındadır. Bu sayede ürünün raf ömrü performansını etkilemeyecek şekilde uzatılmıştır.

25

ii) Katyonik olarak graft edilmiş nişasta kopolimerinin hazırlanması

Katyonik olarak graflanmış nişasta kopolimeri noniyonik vinil monomer, katyonik vinil monomer ve nişastanın suda çözünebilen bir katalizör varlığında sulu bir çözeltide 30 reaksiyona sokulmasıyla hazırlanmaktadır. Buluşun tercih edilen bir uygulamasında polimerleşme monomerlerin nişastadan serbest radikal polimerizasyonu yoluyla gerçekleştirilmektedir. Bunun için nişasta ana zincirinin üzerinde bir serbest radikal olduğu ve bunun noniyonik vinil monomer ve/veya katyonik vinil monomer polimerleştirdiği düşünülmektedir. Kullanılan noniyonik ve katyonik vinil 35 monomerlerin miktarı son ürünün kağıt üretiminde katkı olarak kullanılmak üzere suda çözünebilir olmasını sağlamalıdır.

5 Katyonik olarak grafitlanan nişasta kopolimeri genel olarak, sulu nişasta karışımına noniyonik vinil monomerinin ve katyonik vinil monomerinin eklenerek karışımın belirli bir sıcaklığa ısıtılması ve ardından karışıma uygun bir polimerleştirici katalizör, tercihen bir serbest radikal katalizörü eklenmesiyle hazırlanmaktadır. Buluşun tercih edilen bir uygulamasında noniyonik vinil monomer ya da monomerler önce 30°C ila 10 60°C sıcaklıktaki suya ilave edilmekte ve karıştırılmaktadır. Sıcaklık bu aralığın üzerine çıktığında polimerleşme gerçekleşebilmektedir. Elde edilen noniyonik monomer çözeltisinin belirli bir kısmı, yaklaşık 1/10-1/5'i karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra katyonik monomer ya da monomerleri ile birlikte sulu nişasta karışımına ilave edilmektedir. Monomerlerin belirtilen oranlarda kullanımı sayesinde 15 istenilen özelliklere sahip polimer elde edilebilmektedir.

Eklenen noniyonik monomer miktarı, monomerler eklendikten sonra elde edilen sulu nişasta monomer karışımının ağırlıkça toplam miktarının %20 ila %30'u, tercihen %23 ila %27'sidir. Eklenen katyonik monomer miktarı, monomerler eklendikten sonra 20 elde edilen sulu nişasta monomer karışımının ağırlıkça toplam miktarının %5 ila %30'u, tercihen %9 ila %25'idir.

Polimerleşme sırasında nişastanın pişmiş formda olması gerekmektedir. Bunun için monomerlerin ilavesi sonrası elde edilen sulu nişasta monomer karışımı nişasta 25 pişinceye dek, yaklaşık 85-100°C, tercihen 90-95°C sıcaklığa ısıtmakta ve bu sıcaklıkta yaklaşık 1-4 saat boyunca karıştırılmaktadır. Karıştırma işlemi sonrası reaksiyon karışımı sıcaklığı 65-100°C'de tutulmaktadır. Sıcaklığın 97°C'yi geçmemesi önemlidir. 85°C altındaki sıcaklıklarda ise nişastanın pişirilmesi, parçalanması ve nişastanın istenilen moleküler boyutuna getirilmesi zorlaşmaktadır.

30

Ardından sulu nişasta monomer karışımına polimerleştirici katalizör eklenmektedir. Katalizör ayrı bir karıştırıcıda 40-60°C aralığına kadar ısıtılan suya eklenerek karıştırıldıktan sonra sulu nişasta monomer karışımına eklenmektedir. Eklenen katalizörün miktarı, katalizör eklendikten sonra elde edilen sulu katalizör çözeltisinin 35 ağırlıkça toplam miktarının %7 ila %10'u, tercihen %8 ila %9'udur. Hazırlanan katalizör çözeltisinin %95 ila %97'si sulu nişasta monomer karışımına ilave edilmektedir. Katalizör eklendikten sonra elde edilen reaksiyon karışımı içerisindeki toplam katalizör miktarı toplam karışımın ağırlıkça %0,60 ila %0,80'idir. Reaksiyon

5 karışımının sıcaklığının 75°C ila 80°C olması gerekmektedir. Sıcaklığın 80°C'yi geçmesi durumunda soğutma işlemi uygulanması gerekmektedir. Geriye kalan monomer çözeltisi reaksiyon çözeltisine belirlenen oranlarda beslenmeye devam edilmektedir. Monomer çözeltisi eklendikten sonra katalizör çözeltisinin kalan %3-
10 monomerler kullanılıncaya dek devam ettirilmektedir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra elde edilen 75°C ila 80°C sıcaklıktaki reaksiyon karışımına istenilen viskoziteye göre su ilavesi yapılabilir.

Elde edilen ürün, üzerine noniyonik vinil monomer ve katyonik vinil monomer
15 kopolimer kısımlarının graft edildiği nişasta polimerini içermektedir. Söz konusu polimer daha sonra, tekniğin ilgili alanında bilinen bir yöntem, örneğin kondenzasyon reaksiyonu kullanılarak gliksal ile reaksiyona sokulmaktadır.

iii) Katyonik olarak graft edilmiş nişasta polimerine gliksal fonksiyonel grubunun bağlanması

20 Noniyonik vinil monomer ve katyonik vinil monomer kopolimer kısımlarının graft edildiği nişasta polimeri gliksal ile reaksiyona sokulmaktadır. Gliksalın aldehit grupları kopolimer kısımlarındaki amid gruplarıyla reaksiyona girebilmektedir. Oluşan yapının kopolimer kısmında kalan aldehit grupları kağıdın işlenmesi sürecinde selüloz ile tersinir özellikte olan asetal ve yarı asetal gruplarını oluşturarak kağıda
25 geçici yaş mukavemet özelliği kazandırmaktadır.

(ii) adımından elde edilen reaksiyon karışımının sıcaklığı 35-40°C'ye gelinceye kadar ortam sıcaklığında soğumaya bırakılmaktadır. Reaksiyon karışımına sulu gliksal çözeltisi eklenmektedir. Reaksiyona eklenen gliksal miktarı, toplam noniyonik vinil monomerin (örn., akrilamid) %0,1-10'udur. Bu aralıktan daha yüksek miktarda
30 gliksal kullanılması, üründe viskozite artışına sebep verebilmekte ve ürün stabilitesini olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Ardından baz ilave edilerek pH 6-9'a ayarlanmaktadır.

Kullanılabilecek bazlar arasında alkali metal hidroksitler, karbonatlar ve
35 bikarbonatlar, toprak alkali metal hidroksitler, trialkilaminler, tetraakrilamonyum hidroksitler, amonyak, organik aminler, alkali metal sülfidler, toprak alkali sülfidler,

5 alkali metal alkoksitler, toprak alkali alkoksitler ve sodyum fosfat, potasyum fosfat gibi alkali metal fosfatlardan en az biri veya belli oranda karışımları bulunmaktadır. Tercihen edilen bazlar arasında lityum hidroksit, sodyum hidroksit ve potasyum hidroksit gibi alkali metal hidroksitler veya sodyum karbonat ve potasyum karbonat gibi alkali metal karbonatlar bulunmaktadır. Daha fazla tercihen, baz olarak sodyum
10 hidroksit (NaOH) kullanılmaktadır.

Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımına sülfürik asit, hidroklorik asit ve formik asitten en az biri eklenerek pH 2-4'e ayarlanmaktadır. Elde edilen nihai ürün, üzerine noniyonik vinil monomer ve katyonik vinil kopolimer kısımlarının graft
15 edildiği nişasta polimerini içermektedir.

Buluş konusu kuru mukavemet ve geçici yaş mukavemet katkı maddesi polimerik yapı üzerinde taşıdığı katyonik yükler ile anyonik selüloz ile elektrostatik etkileşime girer. Üzerinde taşıdığı hidroksil (–OH) gruplarından dolayı selüloz ile hidrojen bağı
20 oluşturur. Moleküler ağırlığının büyük olması nedeniyle de selüloza tutunumu iyi olur. Bu sayede kağıt ürününü kuru mukavemet özelliğini de arttırmaktadır.

Örnek 1 – Polimerin hazırlanışı

25 350 g deiyonize su içerisinde 80 g mısır nişastası bir karıştırıcı reaktör içerisinde dağıtılmıştır. Akabinde elde edilen bu reaksiyon çözeltisi içerisine 0,30 g – 0,35 g arasında %98'lik sülfürik asit ilave edilmiş ve 1 saat boyunca 60±20°C'de karıştırılmıştır. Aynı bir karıştırıcı içerisinde hazırlanan 50 kg %50'lik akrilamid sulu çözeltisi ile birlikte 29 kg DADMAC reaksiyon çözeltisi içerisine eklenmiştir. Elde
30 edilen reaksiyon çözeltisi 78°C - 80°C arasında ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat karıştırılmıştır. Karıştırmanın tamamlanması sonrası reaksiyon çözeltisi 75°C'ye soğutulmuştur. Aynı bir karıştırıcı içerisinde 55°C'ye ısıtılan 65 g deiyonize su içerisine 6 g potasyum persülfat eklenmesi ile hazırlanan çözeltiden 50 g alınarak reaksiyon çözeltisi içerisinde ilave edilmiştir. Akabinde, belirli bir akış oranı ile 200 g
35 %50'lik akrilamid sulu çözeltisi, reaktöre 1 saat boyunca beslenmektedir. Besleme yaklaşık 4 g/dakika hızla yapılmıştır. Bu süre boyunca reaksiyon çözeltisi sıcaklığının 80°C'yi geçmemesine dikkat edilmiştir. 1 saatlik besleme tamamlanması sonrası 78°C - 80°C arasında 2 saat reaksiyona devam edilmiştir. Devamında reaksiyon

- 5 çözeltisine, kalan potasyum persülfat çözeltisi de ilave edilerek 1 saat daha 78°C - 80°C arasında karıştırma işlemi uygulanmış ve reaksiyon çözeltisi soğumaya bırakılmıştır. Sıcaklık 30°C'ye getirilmiştir. Reaksiyonun pH değerini 7-7,5 yapmak için %10'luk NaOH çözeltisi reaktöre ilave edilmiştir. PH ayarlamasından sonra reaksiyon kabına 20 g glioksal ilave edilmiştir. Ürün viskozitesi başlangıç
- 10 viskozitesine göre 10-30 cp artınca ürün içerisine belirli oranda deiyonize su verilmiş ve ürünün pH' ı 3-3,5 a ayarlanmıştır. Reaksiyon çözeltisi 25°C - 30°C arasına soğutulup son olarak biyosit ilave edilmiştir.

Örnek 2 – Polimerin performansı

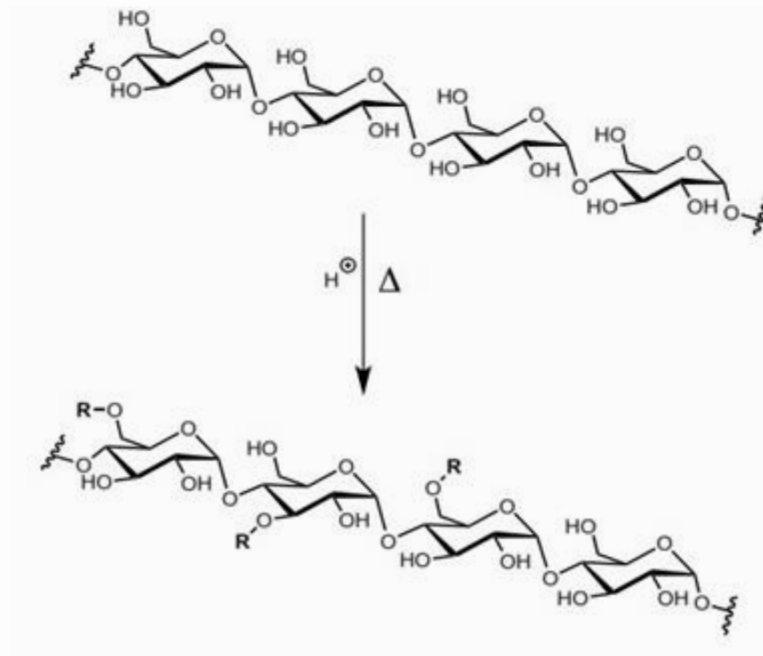
15

Her bir üründen 1 ton kağıda 10 kg ürün uygulandığında elde edilen laboratuvar koşullarında performans sonuçları Tablo l'de verilmiştir.

Ürün	Kuru mukavemet değeri (N/mm)	Yaş mukavemet değeri (N/mm)
Ticari nişasta	16	0
Ticari yaş mukavemet kimyasalı	6	14
Glioksallenmiş katyonik olarak graft edilmiş nişasta kopolimeri	15	12

20

1/1



Şekil 1a



Şekil 1b