



(12) PATENT

(19) NO

(11) 338684

(13) B1

NORGE

(51) Int Cl.

*C08F 2/20 (2006.01)*

*C08F 2/10 (2006.01)*

### Patentstyret

---

(21)	Søknadsnr	20073763	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2005.11.30 PCT/EP2005/012759
(22)	Inng.dag	2007.07.19	(85)	Videreføringsdag	2007.07.19
(24)	Løpedag	2005.11.30	(30)	Prioritet	2004.12.30, DE, 10 2004 063 791
(41)	Alm.tilgj	2007.09.25			
(45)	Meddelt	2016.09.26			
(73)	Innehaver	Solenis Technologies Cayman, L.P., Rheinweg 11, CH-8200 SCHAFFHAUSEN, Sveits			
(72)	Oppfinner	Norbert Steiner, Bernhardstrasse 20a, DE-63755 ALZENAU, Tyskland Susanne Bellmann, Ickerswarder Strasse 7, DE-40489 DÜSSELDORF, Tyskland Jorg Issberner, Mutschenweg 40 B, DE-47877 WILLICH, Tyskland Christian Boekelo, Schafgarbenweg 6, DE-47807 KREFELD, Tyskland			
(74)	Fullmektig	Zacco Norway AS, Postboks 2003 Vika, 0125 OSLO, Norge			

---

(54)	Benevnelse	<b>Kationiske polymerdispersjoner, fremgangsmåte for fremstilling av nevnte dispersjoner og anvendelse derav</b>			
(56)	Anførte publikasjoner	DE 10061483 A1			
(57)	Sammendrag				

Foreliggende oppfinnelse angår vann-i-vann dispersjoner som inneholder en polymer A med en kationisk monomerfraksjon på opp til 60 vekt-% og minst ett polymert dispergeringsmiddel B, basert på kationiserte dialkylaminoalkyl (met)akrylamider med en gjennomsnittlig molekylvekt på mellom 75.000 og 350.000 g/mol. Oppfinnelsen angår også en fremgangsmåte for fremstilling av nevnte dispersjoner og anvendelse av sistnevnte.

Foreliggende oppfinnelse angår kationiske vann-i-vann polymerdispersjoner som inneholder en fint dispergert, vannløselig eller vannsvellbar polymer A med et katione- monomerinnhold på opp til 60 vekt-% og en kontinuerlig vannfase som inneholder et kationisk polymerisk dispergeringsmiddel B, en fremgangsmåte for fremstilling derav og anvendelse derav som flokkuleringshjelpemidler, f. eks. ved

5 papirfremstilling eller sedimentasjon av faste stoffer.

I følgende tekst betegner forkortelsen (met)akryl(isk) både akrylisk og metakrylisk; for eksempel betyr (met)akrylamid både akrylamid og metakrylamid.

10 Vann-i-vann polymere dispersjoner og fremstilling derav har flere ganger blitt beskrevet i litteraturen. Generelt blir slike dispersjoner fremstilt ved å blande et lavmolekylvekt polymerisk dispergeringsmiddel i vandig løsning med kationemonomerkomponenter og deretter polymerisering derav. Essensen i det som forsøkes er å unngå reologiske problemer i løpet av fremstillingen derav og å oppnå vann-i-vann dispersjoner som er enklere å håndtere.

15

WO 98/14405 beskriver kationiske vann-i-vann dispersjoner hvori den blotte tilstedeværelsen av en blanding av et kosmotropisk og et chaotropisk eller et anionisk organisk salt i løpet av polymerisasjonen gjør det mulig å redusere viskositeten til de resulterende vann-i-vann dispersjonene. Som eksempel blir dispersjoner med kationisk monomerinnhold i høymolekylvekt polymerfraksjonen på mellom 20 og 83% og

20 polymeriske dispergeringsmidler med molekylvekt på gjennomsnittlig mellom 180.000 og 1.500.000 anvendt. Til tross for den ovenfor nevnte tilsetningen av salter, er det mulig at, uavhengig av innholdet av kationiske monomerer, en uventet massiv, ukontrollerbar økning i viskositet kan opptre ved tilfeller av mindre avvik i saltinnholdet eller små variasjoner i den kationiske monomerkomponenten.

25

WO 98/31748 beskriver kationiske vann-i-vann dispersjoner som inneholder 2 til 3 vekt-% av lavmolekylvekt polymeraminer basert på et kondensasjonsprodukt av diamin og epiklorhydrin som polymerisk dispergeringsmiddel. Dispersjonene er stabile og, til tross for en relativt høy andel av dispergert polymer, hellbare, forutsatt at en vannløselig uorganisk salt i en mengde på minst 10 vekt-% og en organisk syre tilsettes i løpet av fremstilling før polymerisering av den dispergerte monomerløsningen. Slike høye

30 mengder av salter er uakseptabelt ut fra mange tiltenkte anvendelser av vann-i-vann dispersjonene.

WO 98/31749 er forskjellig fra WO 98/31748 ved ytterligere anvendelse av polyhydroksyforbindelser, f. eks. polyetylenglykol, i løpet av polymerisasjon. I tillegg blir poly-DADMAC og polydicyandiamid anvendt som polymere dispergeringsmidler som eksempel. De resulterende vann-i-vann dispersjonene, som eventuelt

35 inkluderer salter i tillegg, er hellbare og fremviser ingen irreversibel agglomerering ved lagring. Når de fortynnes ytterligere, må de imidlertid fortynnes forbi et bestemt nivå på grunn av at fortynning ellers resulterer i en uønsket høy økning i Brookfield-viskositet sammenlignet med den ikke-fortynnede vann-i-vann dispersjonen. Imidlertid er dette en ulempe når de anvendes i vann-i-vann dispersjoner.

For å redusere viskositetstoppene som opptrer ved polymerisasjon, foreslår EP-A-0 630 909 en polymerisasjonsfremgangsmåte hvori dispergeringspolymeren til vann-i-vann dispersjonene initielt introduseres til en vandig løsning og en del av monomeren som skal polymeriseres blir tilsatt over tid. Til tross for slike tiltak, er tilsetning av et polyvalent anionisk salt i mengder på minst ca. 15 vekt-% påkrevet for viskositetskontroll. Videre blir salt tilsatt i tillegg til å redusere viskositeten til den resulterende vann-i-vann dispersjonen. I dette tilfelle kan i tillegg vann-i-vann dispersjonene ikke anvendes uten problemer i alle tiltenkte anvendelser på grunn av den høye saltmengden.

Kationiske flokkulanter består av to forskjellige polymerkomponenter og fremgangsmåter for fremstilling derav er kjent fra EP 262 945 A2. Snarere enn ved sammenblanding av polymerkomponentene, blir de dannet ved polymerisering av kationiske monomerer for å gi en høymolekylvekt kationisk polymerkomponent (flokkulant) under nærvær av en lavmolekylvekt kationisk polymerkomponent (koagulant). Koagulanten har en gjennomsnittlig molekylvekt  $M_w$  på mindre enn 1 million g/mol. I løpet av polymerisasjonsreaksjonen kan podingsreaksjoner skje på den initielt introduserte polymeren. På grunn av deres inkompatibilitet med flokkulanten basert på akrylatmonomerer, blir følgende koagulantpolymerer foretrukket anvendt: Polymerer av allylmonomerer, særlig poly-DADMAC og amin-epiklorhydrin polymerer. Forholdet mellom koagulant og høymolekylvekt polyelektrolyttkomponent er spesifisert til å være 10:1-1:2, foretrukket 5:1-1:1,5, dvs. i den foretrukne utførelsesformen er andelen koagulant i polymerblandingen 83 til 40 vekt-%. De høye andelene koagulant i løpet av fremstillingen av polymerisasjonsløsningene gir opphav til viskositetsproblemer. Egenskapene til de beskrevne flokkuleringsmidlene tilfredsstillende ikke behovene innenfor industrielle flokkuleringsprosesser med hensyn til hurtighet og effektivitet.

DE 100 61 483 A1 beskriver en fremgangsmåte for fremstilling av vann-i-vann dispersjoner, i hvilken fremgangsmåte en dispersjonskvalitet med lang lagringstid blir oppnådd ved tilsetning av mindre mengder av salt og syrer. Det er ingen informasjon når det gjelder reologiske problemer i løpet av fremstilling i dette søknadsdokumentet.

Ved fremstilling av vann-i-vann dispersjoner oppstår en massiv økning av moment ofte ved rørerer som resultat av fortykning av polymerisasjons-batchen, som ikke lenger kan håndteres med rørerer i polymerisasjonsreaktorene. Ofte blir en økning i moment observert kun etter avkjøling av polymerisasjons-batchen. Slike polymerisasjons-batcher er ikke lenger anvendelige og må kastes. Teknikkens stand beskriver ikke noen løsning på dette reologiske problemet med saltfrie eller lavsalt polymerdispersjoner.

Videre, i løpet av forlenget lagring, særlig under ekstreme betingelser slik som temperaturer over 25°C og opp til 50°C, kan vann-i-vann dispersjoner kjent i litteraturen gjennomgå forandringer, dvs. en forringelse av de fordelaktige egenskapene til vann-i-vann dispersjonene, som resulterer i forlengede avvanningstider, for eksempel.

Formålet med foreliggende oppfinnelse er derfor å tilveiebringe lavsalt eller saltfrie kationiske vann-i-vann dispersjoner som i virkeligheten fremviser uforandrede service-egenskaper når det gjelder lagring under ekstreme betingelser, slik som temperaturer opp til 40°C. Videre, hvis mulig, bør viskositeten til en 5% løsning ikke falle under 1000 mPa·s, og produktviskositeten bør ikke overskride 25.000 mPa·s. Foretrukket bør lave verdier når det gjelder restmonomerer på mindre enn 1000 ppm oppnås. Hvis mulig, bør polymerdispersjonene videre ha en ekvivalent eller forbedret profil når det gjelder egenskaper som flokkuleringsmidler sammenlignet med produkter i litteraturen.

Et annet formål med foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe en fremgangsmåte for fremstilling av nevnte kationiske vann-i-vann polymerdispersjoner. Ved hjelp av nevnte fremgangsmåte er det tiltenkt å forsikre om at ikke noe ukontrollerbart reologisk fortykningsfenomen opptrer ved polymerisasjon, at fremgangsmåteproduktene har god strømbarhet med ingen utvikling av fortykning selv ved lagring, har et lavt innhold av restmonomerer og tilfredsstillende de fleste siste industribehovene som gjelder for flokkuleringsmidler.

Nevnte formål oppnås ved å tilveiebringe kationiske vann-i-vann polymerdispersjoner som innbefatter en kationisk polymer A og minst ett polymert kationisk dispergeringsmiddel B, kjennetegnet ved at polymer A dannes fra

- a1) 1 til 60 vekt-% av kationiske monomerer av typen av kationiserte dialkylaminoalkyl (met)akrylater og/eller dialkylaminoalkyl (met)akrylamider, og
- a2) 99 til 40 vekt-% ikke-ioniske monomerer, og at det polymere kationiske dispergeringsmidlet B dannes fra
- b1) 30 til 100 vekt-% av kationiserte dialkylaminoalkyl (met)akrylamider og/eller kationisert N-alkyl- eller N,N-dialkyl(met)akrylamider, og
- b2) 0 til 70 vekt-% ikke-ioniske monomerer, og har en gjennomsnittlig molekylvekt  $M_w$  på 75.000 til 350.000 g/mol.

Molekylvekten til det kationiske dispergeringsmidlet B har blitt funnet å ha en vesentlig innflytelse på stabiliteten og egenskapene til den kationiske vann-i-vann polymerdispersjonen ifølge oppfinnelsen. Dispergeringsmidlene til stede i polymerdispersjonene ifølge oppfinnelsen, med en gjennomsnittlig molekylvekt  $M_w$  fra 75.000 til 350.000 g/mol (målt ved hjelp av gelgjennomtrengingskromatografi ved anvendelse av 1,5% maursyre som eluent versus pullulanstandarder) gir produkter som har høy stabilitet med hensyn til reologisk oppførsel ved lagring, viskositeten til de fortynnede løsningene for anvendelse og lagringsegenskaper derav. Foretrukket blir de polymere dispergeringsmidlene anvendt med en

gjennomsnittlig molekylvekt varierende fra 90.000 til 280.000 g/mol og mer foretrukket fra 95.000 til 235.000 g/mol.

5 Som polymerisk dispergeringsmiddel B, blir kationiske polymerer anvendt, som syntetiseres fra 30 til 100 vekt-%, foretrukket 50 til 100 vekt-%, og mer foretrukket 100 vekt-%, av kationiske monomerenheter avledet fra kationiske, etylenisk umettede monomerer av typen av dialkylaminoalkyl(met)akrylamider og/eller N-alkyl- eller N,N-dialkyl(met)akrylamider.

10 Eksempler på slike monomerer er dialkylaminoalkyl(met)akrylamider med 1 til 6 C-atomer, foretrukket med 1 til 3 C-atomer, i alkyl- eller alkylengruppene, slike som dimetylamoetyl(met)akrylamid, dietylamoetyl(met)akrylamid, dietylaminopropyl(met)akrylamid, dimetylaminopropyl(met)akrylamid, dietylaminopropyl(met)akrylamid, dimetylaminobutyl(met)akrylamid, dietylaminobutyl(met)akrylamid, og kationiserte N-alkyl- eller N,N-dialkyl(met)akrylamider med alkylresiduer på 1 til 6 C-atomer, slik som N-metyl(met)akrylamid, N,N-dimetylakrylamid, N-etyl(met)akrylamid, N-propyl(met)akrylamid, 15 tert.-butyl(met)akrylamid.

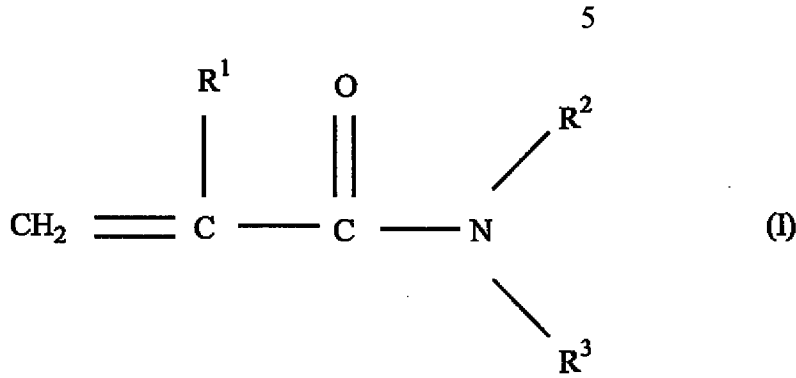
De basiske monomerene anvendes i en form nøytralisert med mineralsyrer eller organiske syrer eller i en kvaternærisert form, hvor slik kvaternærising foretrukket blir bevirket ved anvendelse av dimetylsulfat, dietylsulfat, metylklorid, etylklorid eller benzylklorid. I en foretrukket utførelsesform blir monomerer 20 kvaternærisert med metylklorid eller benzylklorid anvendt.

Foretrukne kationiske monomerkomponenter er kationiserte amider av metakrylsyre, hvor hver inneholder et kvaternærisert N-atom, og særlig foretrukket blir kvaternæriserte dimetylaminopropylakrylamid anvendt.

25 Eventuelt kan de polymere dispergeringsmidlene B inneholde opp til 60 vekt-%, foretrukket opp til 40 vekt-% og mer foretrukket opp til 25 vekt-% av ytterligere kationiske monomerer slik som dialkylaminoalkyl(met)akrylater.

I tillegg til de ovenfor nevnte kationiske monomerene, kan andre ikke-ioniske og amfotere monomerer være 30 involvert i syntesen av det polymere dispergeringsmidlet B.

Forbindelser med generelle formel (I)



hvor

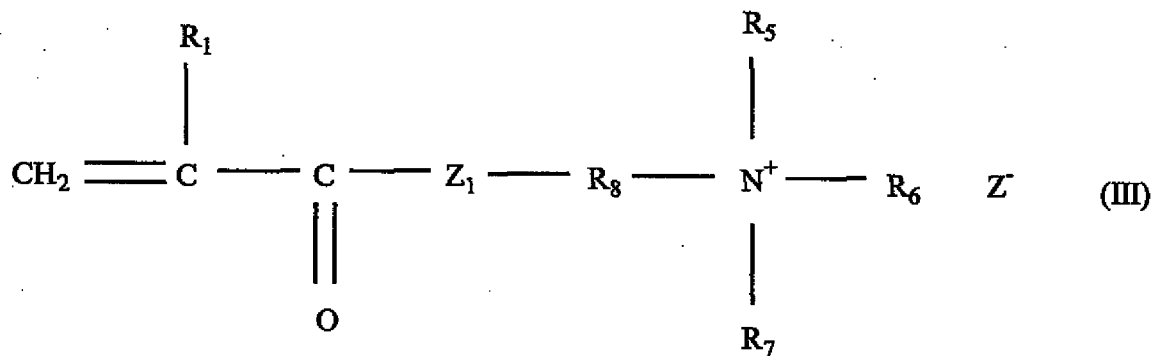
$R^1$  betegner hydrogen eller et metylresidue, og

$R^2$  og  $R^3$  gjensidig uavhengig betegner hydrogen, et alkyl- eller hydroksyalkylresidue med 1 til 5 C-atomer,

kan anvendes som ikke-ioniske monomerer ved fremstilling av dispergeringsmiddel-polymeren B.

Foretrukket blir (met)akrylamid, N-metyl(met)akrylamid, N-isopropyl(met)akrylamid eller N,N-substituerte (met)akrylamider slike som N,N-dimetyl(met)akrylamid, N,N-dietyl(met)akrylamid, N-metyl-N-etyl(met)akrylamid eller N-hydroksyetyl(met)akrylamid anvendt, med akrylamid som særlig foretrukket. De ikke-ioniske monomerkomponentene kan inkorporeres ved polymerisasjon i dispergeringsmiddelpolymeren i mengder på opp til 70 vekt-%, foretrukket opp til 50 vekt-%.

Forbindelser med generell formel (III) eller (IV)



hvor

$Z_1$  betegner O, NH,  $\text{NR}_4$ , hvor  $R_4$  betegner alkyl med 1 til 4 karbonatomer,

$R_1$  betegner hydrogen eller et metylresidue,

$R_8$  betegner alkylen med 1 til 6 karbonatomer,

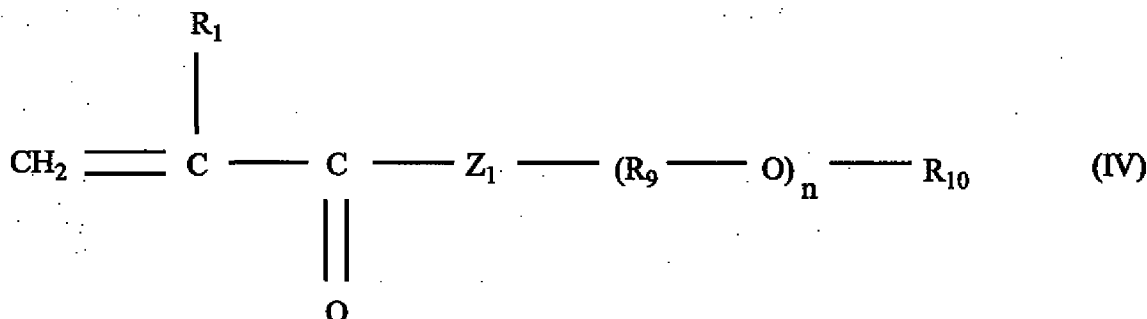
$R_5$  og  $R_6$  betegner gjensidig uavhengig et alkylresidue med 1 til 6 karbonatomer,

$R_7$  betegner et alkyl-, aryl- og/eller aralkylresidue med 8 til 32 karbonatomer, og

6

Z<sup>-</sup> betegner halogen, pseudohalogen, SO<sub>4</sub>CH<sub>3</sub><sup>-</sup> eller acetat,

eller



5 hvori

Z<sub>1</sub> betegner O, NH, NR<sub>4</sub>, hvor R<sub>4</sub> betegner alkyl med 1 til 4 karbonatomer,

R<sub>1</sub> betegner hydrogen eller et metylresidue,

R<sub>10</sub> betegner hydrogen, et alkyl, aryl og/eller aralkylresidue med 8 til 32 karbonatomer,

10 R<sub>9</sub> betegner et alkylresidue med 2 til 6 karbonatomer,

og

n betegner et heltall på fra 1 til 50,

kan anvendes som amfifiliske monomerkomponenter til dispergeringsmiddelpolymeren B.

15

Disse innbefatter foretrukket reaksjonsprodukter av metakrylsyre og polyetylen glykoler (10 til 40 etylenoksid enheter), som foretres med et fettalkohol, eller de korresponderende reaksjonsproduktene med metakrylamid. Amfifiliske monomerkomponenter kan være involvert syntesen av dispergeringsmiddelpolymeren i mengder på opp til 30 vekt-%, foretrukket opp til 15 vekt-%. I et hvilket som helst tilfelle bør imidlertid forsiktighet utvises når det gjelder valg av en eventuelt vannuløselig del til de amfifiliske, etylenisk umettede monomerene på en slik måte at vannløseligheten eller vannsvellbarheten til polymer A som oppnås etter polymerisering ikke blir svekket.

20

Det polymere dispergeringsmiddel B og polymeren A er forskjellig fra hverandre, nevnte forskjell involverer trolig fysiske variabler slike som forskjellig molekylvekt og/eller kjemisk struktur, så vel som forskjellig monomersammensetning.

25

Den kationiske polymeren A til den kationiske vann-i-vann polymerdispersjonen ifølge oppfinnelsen består av kationiske monomerenhet i kombinasjon med ikke-ioniske og eventuelt amfifiliske monomerer.

30

Egnede kationiske monomer ved fremstilling av polymerer A er kationiserte dialkylaminoalkyl(met)akrylater og dialkylaminoalkyl(met)akrylamider med 1 til 6 C-atomer i alkyl- eller alkylresiduet.

- Foretrukket er protonerte eller kvaternærisede dialkylaminoalkyl (met)akrylater eller dialkylaminoalkyl (met)akrylamider med 1 til 3 C-atomer i alkyl- eller alkylengruppene egnet, mer foretrukket metylklorid-kvaternærisede ammoniumsalt av dimetylaminoetyl (met)akrylat, dimetylaminoetyl (met)akrylat, 5 dimetylaminoetyl (met)akrylat, dietylaminoetyl (met)akrylat, dimetylaminoetyl (met)akrylat, dimetylaminoetyl(met)akrylamid og/eller dimetylaminoetyl(met)akrylamid. Det er foretrukket å anvende dimetylaminoetylakrylat og dimetylaminoetylakrylamid, med dimetylaminoetylakrylat som svært foretrukket.
- 10 De basiske monomerene anvendes i en form nøytralisert med mineralsyrer eller organiske syrer eller i kvaternærisede form, hvor slik kvaternærising foretrukket bevirkes ved anvendelse av dimetylsulfat, dietylsulfat, metylklorid, etylklorid eller benzylklorid. I en foretrukket utførelsesform blir monomerer kvaternærisede med metylklorid eller benzylklorid anvendt.
- 15 Polymeren A har en monomersammensetning som innbefatter 1 til 60 vekt-%, foretrukket 5 til 55 vekt-%, og mer foretrukket 20 til 50 vekt-% av kationiske monomerer, i hvert tilfelle relativt til totalmengden av monomerer.
- De samme monomerforbindelsene som beskrevet i sammensetningen av det polymere dispergeringsmiddel 20 B kan tas i betraktning som ikke-ioniske eller amfifiliske monomerbyggestener for den kationiske polymeren A. Andelen ikke-ioniske monomerer i polymeren A er 99 til 40 vekt-%, foretrukket 95 til 45 vekt-%, og enda mer foretrukket 80 til 50 vekt-%. Andelen amfifiliske monomerer i polymeren A er 0 til 30 vekt-%, foretrukket 0 til 15 vekt-%.
- 25 Foretrukket består polymeren A av en blanding av ikke-ioniske monomerer, foretrukket akrylamid, og kationiske monomerer, foretrukket dialkylaminoalkyl(met)akrylater og/eller dialkylaminoalkyl(met)akrylamider som er kvaternærisede. Anvendelsen av dimetylaminoetyl (met)akrylat kvaternærisede med metylklorid er særlig foretrukket.
- 30 Polymerene A til stede i vann-i-vann polymerdispersjonen ifølge oppfinnelsen er høymolekylvekt, fremdeles vannløselige eller vannsvellbare polymerer som har en gjennomsnittlig molekylvekt  $M_w$  på  $> 1,5 \times 10^6$  g/mol, som måles i henhold til GPC-metoden.
- Vann-i-vann polymerdispersjonene ifølge oppfinnelsen inneholder den høymolekylvekt kationiske 35 polymeren A i mengder på 30 til 70 vekt-%, foretrukket 50 til 65 vekt-%, relativt til polymerfraksjonen som innbefatter polymer A og polymert dispergeringsmiddel B.
- Vann-i-vann polymerdispersjonene ifølge oppfinnelsen inneholder en andel vann på 40 til 90 vekt-%, foretrukket 50 til 80 vekt-%.

Med økende faststoffinnhold eller økende andel kationisk monomer i polymeren A har det blitt funnet at anvendelse av økende mengder dispergeringsmiddel polymer B er foretrukket i polymerdispersjonene ifølge oppfinnelsen.

5

Når det samtidig anvendes ytterligere vannløselige dispergeringsmiddelkomponenter i kombinasjon med det polymere dispergeringsmiddel B, er det å anbefale å opprettholde et vektforhold mellom polymerisk dispergeringsmiddel B og nevnte komponenter på 1:0,01-0,5, foretrukket 1:0,01-0,3. Som eksempel kan cellulosederivater, polyvinylacetater, stivelse, stivelsesderivater, dekstraner, polyvinylpyrrolidoner, polyvinylpyridiner, polyetyleniminer, polyaminer, polyvinylimidazoler, polyvinylsuccinimider, polyvinyl-2-metylsuccinimider, polyvinyl-1,3-oksazolidin-2-oner, polyvinyl-2-metylimidazoliner og/eller de respektive kopolymerene derav med maleinsyre, maleinsyreanhydrid, fumarsyre, itaconsyre, itaconsyreanhydrid, (met)akrylsyre, salter av (met)akrylsyre og/eller (met)akrylamidforbindelser nevnes som ytterligere dispergeringsmidler.

10

15

Eventuelt kan vann-i-vann polymerdispersjonene ifølge oppfinnelsen ytterligere inneholde vanlige komponenter, f. eks. i form av vannløselige syrer og/eller salter. Syren kan være til stede i mengder på 0,1 til 3 vekt-% og saltet i mengder på 0,1 til 3 vekt-% maksimalt, hver relativt til den totale dispersjonen, og syren og saltet tatt sammen kan være til stede i mengder på 5 vekt-% maksimalt, foretrukket 4 vekt-%, relativt til den totale dispersjonen.

20

Vannløselige organiske syrer og/eller uorganiske syrer kan også være til stede. Mer spesifikt er egnede organiske vannløselige syrer organiske karboksylsyrer, sulfonsyrer, fosfonsyrer, foretrukket alifatiske eller aromatiske mono-, di- eller polykarboksylsyrer og/eller hydroksykarboksylsyrer, foretrukket eddiksyre, propionsyre, sitronsyre, oksalsyre, ravsyre, malonsyre, adipinsyre, fumarsyre, maleinsyre, benzosyre, særlig foretrukket sitronsyre, adipinsyre og/eller benzosyre. Egnede uorganiske syrer er vannløselige mineralsyrer, foretrukket saltsyre, svovelsyre, salpetersyre og/eller fosforsyre. Svært foretrukket er sitronsyre, adipinsyre, benzosyre, saltsyre, svovelsyre og/eller fosforsyre.

25

30

Ammonium-, alkalimetall- og/eller jordalkalimetallsalter, foretrukket ammonium-, natrium-, kalium-, kalsium- og/eller magnesiumsalter kan anvendes som vannløselige salter. Slike salter kan være salter av en uorganisk syre eller en organisk syre, foretrukket av en organisk karboksylsyre, sulfonsyre, fosforsyre eller av en mineralsyre. De vannløselige saltene er foretrukket salter av en alifatisk eller aromatisk mono-, di-, polykarboksylsyre, av en hydroksykarboksylsyre, foretrukket av eddiksyre, propionsyre, sitronsyre, oksalsyre, ravsyre, malonsyre, adipinsyre, fumarsyre, maleinsyre eller benzosyre, eller svovelsyre, saltsyre eller fosforsyre. Svært foretrukket blir natriumklorid, ammoniumsulfat og/eller natriumsulfat anvendt som vannløselige salter. Saltene kan tilsettes før, i løpet av eller etter polymerisasjon, hvor polymerisasjon foretrukket utføres under nærvær av et vannløselig salt.

35

Videre kan vann-i-vann polymerdispersjonene ifølge oppfinnelsen inneholde vannløselige polyfunksjonelle alkoholer og/eller reaksjonsprodukter derav med fettaminer i mengder på opp til 30 vekt-%, foretrukket opp til 15 vekt-% og mer foretrukket opp til 10 vekt-%, relativt til det polymeriske dispergeringsmiddel B. Mer spesifikt egnet i denne sammenheng er polyalkylenglykoler, foretrukket polyetylenglykoler,

5 polypropylenglykoler, blokk-kopolymerer av propylen/etylenoksider, med molekylvekter på 50 til 50.000, foretrukket 1500 til 30.000, lavmolekylvekt polyfunksjonelle alkoholer slike som glycerol, etylenglykol, propylenglykol, pentaerytritol og/eller sorbitol som polyfunksjonelle vannløselige alkoholer og/eller reaksjonsprodukter derav med fettaminer som har C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> i alkyl- eller alkylresiduen.

10 Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer også en polymerisasjonsfremgangsmåte for fremstilling av vann-i-vann polymerdispersjonene ifølge oppfinnelsen.

Ifølge oppfinnelsen er fremstilling av vann-i-vann polymerdispersjoner fra en kationisk polymer A og minst et polymerisk kationisk dispergeringsmiddel B kjennetegnet ved at, i en polymerisasjonsreaktor, blir

15

- en vandig løsning av et polymerisk, kationisk dispergeringsmiddel B med en gjennomsnittlig molekylvekt  $M_w$  på 75.000 til 350.000 g/mol, syntetisert fra

b1) 30 til 100 vekt-% kationiserte dialkylaminoalkyl(met)akrylamider og/eller kationiserte N-alkyl- eller N,N-dialkyl(met)akrylamider, og

b2) 0 til 70 vekt-% av ikke-ioniske monomerer, og

20

- en monomerblanding av

a1) 1 til 60 vekt-% av kationiserte mono- og/eller dialkylaminoalkyl(met)akrylater og/eller dialkylaminoalkyl(met)akrylamider, og

a2) 40 til 99 vekt-% av ikke-ioniske monomerer,

kombinert, og

30

- med tilsetning av friradikalinitiatorer, blir friradikalpolymerisasjonen av monomerblandingen utført.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen muliggjør pålitelig fremstilling av vann-i-vann polymerdispersjoner med en kationisk fraksjon på 1 til 60 vekt-% i høymolekylvekt-polymerfraksjonen, mens det unngås reologiske problemer, og det er mulig å oppnå svært stabile egenskaper med hensyn til lagring av polymerdispersjonene og å oppnå fordelaktige løsningsviskositeter og service-egenskaper. For å utføre fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, blir den kontinuerlige vandige fasen som inneholder det polymere dispergeringsmiddel B og eventuelt ytterligere additiver slik som salter, syrer eller polyfunksjonelle

35

alkoholer fremstilt ved å dispergere monomerene eller en vandig løsning derav ifølge kjente dispergeringsfremgangsmåter, foretrukket med røring.

- Vannfasen hvori monomerene, foretrukket i form av en vandig løsning, dispergeres må inneholde
- 5 tilstrekkelig vannløselig polymerisk dispergeringsmiddel B, slik at polymeren A som dannes i løpet av polymerisasjonen holder seg dispergert og ukontrollert vekst av polymerpartikler og/eller agglomerering av polymerpartikler som dannes blir unngått. Foretrukket blir det polymere dispergeringsmiddel B anvendt i form av en 20 til 80 vekt-% vandig løsning, mer foretrukket 30 til 50 vekt-%.
- 10 Monomerene, i mengder på 5 til 60 vekt-%, foretrukket 10 til 50 vekt-%, relativt til den totale løsningen eller den resulterende totale dispersjonen, dispergeres i vannfasen som inneholder minst ett dispergeringsmiddel B. Monomerene gjennomgår polymerisasjon for å danne høymolekylvekt polymer A.
- Ved samtidig anvendelse av ytterligere vannløselige dispergeringsmiddelkomponenter sammen med det
- 15 polymere dispergeringsmiddel B, er de forskjellige dispergeringsmidlene enten løst opp sammen i vannfasen eller, i en foretrukket utførelsesform, løst opp separat på forhånd og etterfølgende kombinert for å danne en enkelt løsning. Vektforholdet mellom det polymere dispergeringsmiddel B og ytterligere komponenter er 1:0,01-0,5, foretrukket 1:0,01-0,3.
- 20 Monomerene i polymeren A som dannes kan direkte inkorporeres som sådanne i den kontinuerlige vannfasen som inneholder det polymere dispergeringsmidlet, eller foretrukket i form av en vandig monomerløsning. Tilsvarende kan fullstendig eller delvis dispergering av monomerene eller monomerløsningen i dispergeringsmiddel B utføres ved begynnelsen av polymerisasjonen, hvor resten av
- 25 innmatning fordelt over hele polymerisasjonsforløpet.
- For eksempel blir friradikalinitiatorer, såkalte polymeriseringsinitiatorer, anvendt ved starten av polymerisasjonen. Foretrukket blir azoforbindelser slike som 2,2'-azobisisobutyronitril, 2,2'-azobis(2-aminopropan) dihydroklorid eller foretrukket kaliumpersulfat, ammoniumpersulfat, hydrogenperoksid,
- 30 eventuelt i kombinasjon med et reduksjonsmiddel, f. eks. et amin eller natriumsulfitt, anvendt som friradikalinitiatorer. Mengden initiativ, relativt til monomerene som skal polymeriseres, varierer generelt fra  $10^{-3}$  til 1 vekt-%, foretrukket fra  $10^{-2}$  til 0,1 vekt-%. Initiatorene kan tilsettes fullstendig eller også bare delvis ved begynnelsen av polymerisasjonen, med etterfølgende tilsetning av restmengden over hele polymerisasjonsforløpet. I en foretrukket utførelsesform blir polymerisasjonen initiert ved hjelp av et redox
- 35 initiatorsystem og, etter at maksimaltemperatur oppnås, fortsatt med en azoinitiativ for å redusere innholdet av restmonomerer.

I en annen fordelaktig utførelsesform, idet den eksoterme polymerisasjonsreaksjonen er fullstendig, dvs. generelt etter temperatur maksimum, blir innholdet av restmonomerer ytterligere redusert ved etterfølgende tilsetning av redox initiativ.

- 5 I en annen fordelaktig utførelsesform ifølge oppfinnelsen blir både monomerløsningen og dispergeringsmiddelløsningen tilsatt til polymerisasjonsreaktoren i løpet av polymerisasjon. Generelt blir en del, f. eks. 10 til 20% av monomerløsningen og dispergeringsmiddelløsningen, først introdusert. Etterfølgende den initielle polymeriseringen, blir den ovenfor nevnte tilsetningen utført, eventuelt ledsaget av ytterligere tilsetning av polymerisasjonsinitiativ.

10

I tillegg er det også mulig å utføre fremstillingen av vann-i-vann dispersjonene i henhold til fremgangsmåtene i EP-A-0 664 302, hvor den relevante beskrivelsen av denne er innbefattet heri med referanse. Essensielt involverer denne fremgangsmåten fjerning av vann i løpet av polymerisasjon og eventuelt tilsetning av det polymere dispergeringsmiddel B.

15

Polymerisasjonstemperaturen er generelt 0 til 120°C, foretrukket 30 til 90°C. Polymerisasjonen blir foretrukket på en slik måte at systemet overstrømmes med en inert gass og polymeriseres under en inertgassatmosfære, f. eks. under en nitrogenatmosfære. Polymerisasjonsomdanningen eller slutten av polymerisasjonen kan enkelt detekteres ved å bestemme innholdet av restmonomerer. Fremgangsmåter for dette formålet er kjente for fagmannen.

20

Etterfølgende polymerisasjon kan det være fordelaktig å avkjøle reaksjonsblandingen før eventuell tilsetning av ytterligere additiver slik som salter eller syrer til dispersjonen, foretrukket med røring.

- 25 Hvis tilsetning av syre er ønsket, blir sistnevnte tilsatt i mengder på 0,1 til 3,0 vekt-%, relativt til den totale dispersjonen. Slik tilsetning kan utføres før, i løpet av eller etter polymerisasjonen. Tilsetning etter polymerisasjon er foretrukket. I en fordelaktig utførelsesform, idet syrekomponenten har blitt tilsatt, har polymerene en pH på 3 til 4 når de fortynnes for å danne en 5% løsning.

- 30 Hvis et salt anvendes i løpet av fremstillingen av vann-i-vann dispersjonen, blir saltet foretrukket tilsatt i mengder på 0,1 til 3,0 vekt-%, relativt til den totale dispersjonen. Saltet kan tilsettes før, i løpet av eller etter polymerisasjonen, med tilsetning før polymerisasjonen som foretrukket. Mengdene av tilsatt vannløselig syre og eventuelt tilsatt vannløselig salt bør foretrukket være 5 vekt-% maksimalt, foretrukket 4 vekt-%, relativt til den totale dispersjonen.

35

Hvis det polymere dispergeringsmiddel B anvendes sammen med en vannløselig polyfunksjonell alkohol og/eller reaksjonsproduktet derav med fettaminer, blir tilsetning derav til den vandige løsningen av det polymere dispergeringsmiddel B utført før polymerisasjon.

Polymerene A fremstilt i henhold til fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er høymolekylvekt, fremdeles vannløselige eller vannsvellbare polymerer. Den gjennomsnittlige molekylvekten  $M_w$  til polymerblandingen til stede i polymerdispersjonen, som innbefatter polymer A og polymert dispergeringsmiddel B, er i området over  $1,5 \times 10^6$  g/mol, som måles i henhold til GPC-metoden.

5

Vann-i-vann dispersjonene som oppnås ifølge oppfinnelsen har den uventede fordelingen ved at de er svært gode flokkulanter når det gjelder sedimentering av faste stoffer, foretrukket i vann og prosessvannbehandling eller i avfallsvannrensing, eller i utvinning av råmaterialer, foretrukket kull, aluminium eller petroleum, hjelpestoffer ved papirfremstilling eller demulgeringsmidler ved separasjon av vandige blandinger som inneholder olje og/eller fett, svært gode fortykningsmidler, retensjons- og avvanningsmidler ved papirfremstilling og/eller additiver for fytosanitære midler, eventuelt sammen med andre biologisk aktive substanser, eller antierosjonsmidler, og i virkeligheten ikke bare etterfølgende fremstilling derav, dvs. uten signifikant lagring, eventuelt etter fortynning med vann. Vann-i-vann dispersjonene som oppnås ifølge oppfinnelsen fremviser nevnte svært gode effektivitet praktisk talt uforandret selv etter forlenget lagring under ekstreme betingelser, slik som hevede temperaturer, dvs. temperaturer over  $25^\circ\text{C}$  og opp til maksimalt  $50^\circ\text{C}$ . Slik kvalitetsbevaring for dispersjonene som oppnås ifølge oppfinnelsen er et brukerkrav innen industrien som hittil ikke har blitt bemøtt og er uunnværlig blant annet i de tilfellene hvor slike dispersjoner transporteres til og anvendes i regioner med ekstreme klimatiske betingelser.

10

15

20

## Bestemmelsesfremgangsmåter

### Løsningsviskositet:

- 5 For å bestemme løsningsviskositeten til vann-i-vann polymerdispersjonene fremstilt ifølge oppfinnelsen, blir en 5% løsning fremstilt. Målingen krever 340 g av nevnte 5% løsning. Til å begynne med blir den påkrevde mengden deionisert vann plassert i et 400 ml beger. Deretter blir det initielt introduserte vannet rørt med en fingerrører ved en intensitet slik at en kjegle dannes som når ned til bunnen av begeret. Mengden av vann-i-vann dispersjon som kreves for å gi 5% løsningen blir injisert til det initielt introduserte rørte vannet som en enkel porsjon, ved anvendelse av en engangssprøyte. Deretter blir løsningen rørt ved 300 rpm ( $\pm 10$  rpm) i en 10 time. Etter henstand i 10 minutter, blir Brookfield-viskositeten bestemt ved anvendelse av et RVT-DV II Brookfield viskosimeter med en nr. 2 rørestav ved en hastighet på 10.

### Saltviskositet:

15

- En mengde 289 g deionisert vann innveies til et 400 ml beger. Deretter blir det initielt introduserte vannet rørt med en fingerrører ved en intensitet slik at en kjegle dannes som når ned til bunnen av begeret. En mengde på 17 g vann-i-vann dispersjon fremstilt ifølge oppfinnelsen blir injisert til det initielt introduserte, rørte vannet som en enkel porsjon, ved anvendelse av en engangssprøyte. Idet vann-i-vann dispersjonen har 20 blitt løst opp, blir 34 g natriumklorid (teknisk kvalitet) tilsatt. Etter røring i 16 minutter ved 300 rpm ( $\pm 10$  rpm), blir løsningen stående i ytterligere 10 minutter. Deretter blir Brookfield-viskositeten bestemt ved anvendelse av et RVT-DV II Brookfield viskosimeter med en nr. 1 rørestav ved en hastighet på 10.

### Eksempler

25

Alle de polymere dispergeringsmidlene anvendt i eksemplene anvendes i form av en 40 vekt-% løsning.

### Eksempler E1 til E4 og sammenligningseksempel C1 (alle inneholder 25 vekt-% av kationisk monomer i polymer A)

30

- 360 g dispergeringsmiddel (poly(trimetylammoniumpropylakrylamidklorid)) tilsettes til en løsning av 300 g akrylamid (50%), 244 g vann, 2 g Versenex 80 (5%), 62,5 g trimetylammoniumetylakrylatklorid (80%) og 9,5 g ammoniumsulfat. pH justeres til 4. Blandingen plasseres i en 2 liters kolbe utstyrt med en KPG-rører og varmes opp til initiell temperatur på 42°C. Etter fjerning av oksygen ved overstrømming med nitrogen, 35 blir 200 ppm VA 044 tilsatt. Idet maksimaltemperatur oppnås, blir ytterligere initiator (1500 ppm natriumdisulfitt, 1500 ppm natriumperoksydisulfat) tilsatt, og blandingen blir omsatt i ytterligere 15 minutter ved denne temperaturen. 5 g sitronsyre blir deretter tilsatt. Det endelige produktet avkjøles og pakkes.

Tabell 1 nedenfor viser testresultatene for dispergeringsmidlene med varierende gjennomsnittlig molekylvekt ( $M_w$ ).

Tabell 1

5

Eks.	$M_w$ dispergerings- middel [g/mol]	Maks. moment i løpet av polymeri- sasjon [Ncm]	Moment etter avkjøling [Ncm]	Viskositet produkt [mPa·s]	Viskositet 5% løsning [mPa·s]	Viskositet saltløsning [mPa·s]
C1	95.000	65	Størkning			
E1	115.000	27	18	3.680	1.420	580
E2	135.000	29	22	5.280	1.620	680
E3	150.000	28,7	32	6.200	1.720	738
E4	180.000	36	38	9.400	1.780	730

Innholdet av restmonomerer i E2 er mindre enn 10 ppm akrylamid.

**Eksempler E5 til E11** (alle inneholder 35 vekt-% av kationisk monomer i polymer A)

10

360 g dispergeringsmiddel (poly(trimetylammoniumpropylakrylamidklorid)) tilsettes til en løsning av 245 g akrylamid (50%), 295 g vann, 2 g Versenex 80 (5%) og 84 g trimetylammoniumetylakrylatklorid (80%). Blandingen plasseres i en 2 liters kolbe utstyrt med en KPG-rører og varmes opp til en initiell temperatur på 35°C. Etter fjerning av oksygen ved overstrømming med nitrogen, blir 50 ppm natriumdisulfitt, 40 ppm natriumperoksydisulfat og 5 ppm tert.-butylhydroperoksid tilsatt. Idet temperatur maksimum nås, blir ytterligere initiator (400 ppm ABAH) tilsatt og blandingen får reagere i ytterligere 15 minutter ved denne temperaturen. 5 g sitronsyre blir deretter tilsatt. Det endelige produktet avkjøles og pakkes.

15

Tabell 2 nedenfor viser testresultater for dispergeringsmidler med forskjellig gjennomsnittlig molekylvekt ( $M_w$ ).

20

Tabell 2

Eks.	$M_w$ dispergerings- middel [g/mol]	Maks. moment i løpet av polymeri- sasjon [Ncm]	Moment etter avkjøling [Ncm]	Viskositet produkt [mPa·s]	Viskositet 5% løsning [mPa·s]	Viskositet saltløsning [mPa·s]
------	--	---	---------------------------------------	----------------------------------	-------------------------------------	--------------------------------------

		sasjon [Ncm]				
E5	95.000	38,9	12	3.520	1.080	210
E6	105.000	14	12	4.720	1.190	269
E7	135.000	10	15,7	7.880	1.370	278
E8	150.000	9,7	15,4	7.880	1.200	240
E9	180.000	10,6	18	12.500	1.360	273
E10	200.000	11,8	20	11.800	1.220	241
E11	235.000	16,6	26,6	19.600	1.380	283

**Eksempler E12 til E16** (alle inneholder 50 vekt-% av kationisk monomer i polymer A)

360 g dispergeringsmiddel (poly(trimetylammoniumpropylakrylamidklorid)) tilsettes til en løsning av 190 g akrylamid (50%), 316 g vann, 2 g Versenex 80 (5%) og 119 g trimetylammoniumetylakrylatklorid (80%). Blandingen plasseres i en 2 liters kolbe utstyrt med en KPG-rører og varmes opp til en initiell temperature på 35°C. Etter fjerning av oksygen ved overstrømming med nitrogen, blir 50 ppm natriumdisulfitt, 50 ppm natriumperoksydisulfat og 5 ppm tert.-butylhydroperoksid tilsatt. Idet temperatur maksimum nås, blir ytterligere initiator (400 ppm ABAH) tilsatt og blandingen blir omsatt i ytterligere 15 minutter ved denne temperaturen. 5 g sitronsyre blir deretter tilsatt. Sluttproduktet avkjøles og pakkes.

Tabell 3 nedenfor viser testresultater for dispergeringsmidler med forskjellig gjennomsnittlig molekylvekt ( $M_w$ ).

15 Tabell 3

Eks.	Mw dispergerings- middel [g/mol]	Maks. moment i løpet av polymeri- sasjon [Ncm]	Moment etter avkjøling [Ncm]	Viskositet produkt [mPa·s]	Viskositet 5% løsning [mPa·s]	Viskositet saltløsning [mPa·s]
E12	150.000	31,2	16,2	7.480	1.840	235
E13	180.000	12	16,6	9.600	2.100	294
E14	200.000	7,6	14,6	10.200	2.100	278
E15	235.000	8	17,8	11.600	2.140	300
E16	280.000	9,4	21	14.000	1.930	254

Innholdet av restmonomerer i E14 er 620 ppm akrylamid.

**Eksempel E17** (60 vekt-% nivå av kationisk monomer i polymer A)

5

450 g dispergeringsmiddel (poly(trimetylammoniumpropylakrylamidklorid)) tilsettes til en løsning av 144 g akrylamid (50%), 245 g vann, 2 g Versenex 80 (5%) og 135 g trimetylammoniumetylakrylatklorid (80%). Blandingen plasseres i en 2 liters kolbe utstyrt med en KPG-rører og varmes opp til en initiell temperature på 35°C. Etter fjerning av oksygen ved overstrømming med nitrogen, blir 50 ppm natriumdisulfitt, 50 ppm natriumperoxydisulfat og 5 ppm tert.-butylhydroperoksid tilsatt. Idet temperatur maksimum nås, blir ytterligere initiator (400 ppm ABAH) tilsatt og blandingen får reagere i ytterligere 15 minutter ved denne temperaturen. 5 g sitronsyre blir deretter tilsatt. Sluttproduktet avkjøles og pakkes.

10

Tabell 4 nedenfor viser testresultater.

15

Tabell 4

Eks.	M <sub>w</sub> dispergerings- middel [g/mol]	Maks. moment i løpet av polymeri- sasjon [Ncm]	Moment etter avkjøling [Ncm]	Viskositet produkt [mPa·s]	Viskositet 5% løsning [mPa·s]	Viskositet saltløsning [mPa·s]
E17	235.000	10,9	20,9	9.360	1.130	175

### 5 Sammenligningseksempel C2 (70 vekt-% kationisk monomer i polymer A)

450 g dispergeringsmiddel (poly(trimetylammoniumpropylakrylamidklorid)) tilsettes til en løsning av 108 g akrylamid (50%), 234 g vann, 9,8 g ammoniumsulfat, 2 g Versenex 80 (5%) og 158 g trimetylammoniumetylakrylatklorid (80%). Blandingen plasseres i en 2 liters kolbe utstyrt med en KPG-rører og varmes opp til en initiell temperature på 35°C. Etter fjerning av oksygen ved overstrømming med nitrogen, blir 50 ppm natriumdisulfitt, 50 ppm natriumperoksydisulfat og 5 ppm tert.-butylhydroperoksid tilsatt. Idet temperatur maksimum nås, blir ytterligere initiator (400 ppm ABAH) tilsatt og blandingen får reagere i ytterligere 15 minutter ved denne temperaturen. 5 g sitronsyre blir deretter tilsatt. Sluttproduktet avkjøles og pakkes.

Tabell 5 nedenfor viser testresultater. Helt klart er dispergeringsmidlene som anvendes ifølge oppfinnelsen uegnet for svært kationiske polymere dispersjoner.

Tabell 5

Eks.	M <sub>w</sub> dispergerings- middel [g/mol]	Maks. moment i løpet av polymeri- sasjon [Ncm]	Moment etter avkjøling [Ncm]	Viskositet produkt [mPa·s]	Viskositet 5% løsning [mPa·s]	Viskositet saltløsning [mPa·s]
C2	235.000	53	29,5	Størkning		

**Eksempel E18 og sammenligningseksempler C3 og C4** (alle inneholder 50 vekt-% av kationisk monomer i polymer A og dispergeringsmiddel B med M<sub>w</sub> 180.000)

360 g dispergeringsmiddel (poly(trimetylammoniumpropylakrylamidklorid)) tilsettes til en løsning av 190 g akrylamid (50%), 316 g vann, 2 g Versenex 80 (5%) og 119 g trimetylammoniumetylakrylatklorid (80%). Blandingen plasseres i en 2 liters kolbe utstyrt med en KPG-rører og varmes opp til en initiell temperature på 35°C. Etter fjerning av oksygen ved overstrømming med nitrogen, blir 50 ppm natriumdisulfitt, 50 ppm natriumperoksydisulfat og 5 ppm tert.-butylhydroperoksid tilsatt. Idet temperatur maksimum nås, blir ytterligere initiator (400 ppm ABAH) tilsatt og blandingen får reagere i ytterligere 15 minutter ved denne temperaturen. 5 g sitronsyre blir deretter tilsatt. Sluttproduktet avkjøles og pakkes.

Tabell 7 nedenfor viser testresultatene.

10

Tabell 7

Eks.	Dispergerings- middel B	Maks. moment i løpet av polymeri- sasjon [Ncm]	Moment etter avkjøling [Ncm]	Viskositet produkt [mPa·s]	Viskositet 5% løsning [mPa·s]	Viskositet saltløsning [mPa·s]
E18	Polydimapa kvat. <sup>1</sup>	4,8	8,5	9600	1820	250
C3	Polyadame kvat. <sup>2</sup>	>50	Størkning			
C4	Polydadmac <sup>3</sup>	>50	Størkning			

<sup>1</sup>Kationisk polymer basert på dimetylaminoethylakrylamid kvaternærert med metylklorid

<sup>2</sup>Kationisk polymer basert på dimetylaminoethylakrylat kvaternærert med metylklorid

15 <sup>3</sup>Kationisk polymer basert på diallyldimetylammoniumklorid

## Eksempler på industriell anvendelse

### Bestemmelse av papirmassesuspensjons-avvanningshastighet

5

Ved anvendelse av en DFS 03 apparatur fra BTG Mütek, blir avvanningshastigheten som funksjon av tid bestemt ved tilsetning av polymerdispersjonene ifølge oppfinnelsen til spesifikke papirmassesuspensjoner.

Således blir polymerdispersjonene ifølge oppfinnelsen justert til en konsentrasjon på 0,1% ved anvendelse av deionisert vann. 300 g av en 1% standard avfallspapirmasse-suspensjon (15% aske, 57% SR\*) fortynnes med springvann til 1000 ml i en Schopper-Riegler frihetstester. Avvanningstestene utføres ved 3 forskjellige konsentrasjoner av polymerdispersjonen ifølge oppfinnelsen (400/800/1200 g/l). Totalt blir masse-

vannblandingen holdt ved 600 min<sup>-1</sup> i 25 sekunder, og den fortynnede dispersjonen ifølge oppfinnelsen blir tilsatt i løpet av de første 10 s. Avvanningen skjer i løpet av 60 s, men maksimalt med 500 g.

15 Avvanningstidene for 500 g av forskjellige polymerdispersjoner og konsentrasjoner kan finnes i følgende tabell.

\*Den bestemte massebetingelsen ved raffinering uttrykkes som frihet i °SR (Schopper-Riegler grader)

20 Tabell 8

Polymereksempel	Konsentrasjon [g/l]	Avvanningstid [s]
E1	400/800/1200	23/19/14,5
E4	400/800/1200	21/17/12,5
E13	400/800/1200	20/15,5/12,5
E15	400/800/1200	21/15,5/13

### Bestemmelse av retensjon og askeretensjon

25 Ved anvendelse av en DFS 03 apparatur fra BTG Mütek, ble retensjon bestemt ved tilsetning av polymerdispersjonene ifølge oppfinnelsen til spesifikke papirmassesuspensjoner.

Således ble polymerdispersjonene ifølge oppfinnelsen justert til en konsentrasjon på 0,1 vekt-% ved anvendelse av deionisert vann. 500 g av en 1% standard avfallspapirmasse-suspensjon ble fortynnet med springvann til 1000 ml i en Schopper-Riegler frihetstester. Retensjonstestene utføres ved tre forskjellige konsentrasjoner av polymerdispersjonen ifølge oppfinnelsen (400/800/1200 g/l). Totalt blir masse-

30

vannblandingen holdt ved 600 min<sup>-1</sup> i 25 s, fortynnet polymerdispersjon tilsettes etter de første 10 s, og

20

retensjonsfiltratet fjernes etter ytterligere 15 s, passerer gjennom et Schwarzband- kvalitetsfilter og tørkes til konstant vekt ved 105°C i 1 time. For å bestemme askeretensjon, blir foraskning utført ved 550°C i 2 timer og asken gjenveid under absolutt tørre betingelser.

$$5 \quad \text{Retensjon \%} = \frac{\text{PD innstrøm} - \text{PD utstrøm}}{\text{PD innstrøm}} \times 100$$

$$10 \quad \text{Askeretensjon \%} = \left( 1 - \frac{\text{PD utstrøm} \times \text{aske utstrøm \%}}{\text{PD innstrøm} \times \text{aske innstrøm \%}} \right) \times 100$$

PD innstrøm: Massetetthet i innstrøm (massesuspensjon) i vekt-%

PD utstrøm: Massetetthet til filtrat (bakvann) i vekt-%

15 Aske utstrøm: Prosent mineralforbrenningsresidue i vekt-% av filtrat (bakvann)

Aske innstrøm: Prosent mineralforbrenningsresidue i vekt-% av innstrøm (massesuspensjon)

Tabell 9

400 g/l		
Polymer	Retensjon	Askeretensjon
Eks.	%	%
E1	88,21	75,80
E4	89,15	78,13
E13	87,48	77,09
E15	89,20	80,27

Tabell 10

800 g/l		
Polymer Eks.	Retensjon %	Askeretensjon %
E1	90,41	83,20
E4	89,17	79,98
E13	90,54	83,88
E15	91,11	83,22

5 Tabell 11

1200 g/l		
Polymer Eks.	Retensjon %	Askeretensjon %
E1	91,72	85,71
E4	92,89	86,11
E13	93,15	87,31
E15	92,83	85,67

### **Bestemmelse av avvanningstid for en papirmassesuspensjon og samtidig bestemmelse av formasjon (permeabilitet) og turbiditet**

10

Ved anvendelse av en Dynamic Drainage Analyser (DDA) fra Akribi Kemiconsulter, ble avvanningstiden med vakuüm bestemt etter tilsetning av polymerdispersjonene ifølge oppfinnelsen til spesifikke papirmassesuspensjoner. Turbiditet og permeabilitet bestemmes, som muliggjør at konklusjoner kan trekkes når det gjelder formasjon av den avvannede papirmassesuspensjonen.

15

Således blir 500 ml av en 1% papirmassesuspensjon plassert i et rørt kar, produktene ifølge oppfinnelsen i henhold til Eksempel 1 og 2 og følgende tabell blir tilsatt, blandingen rørt i 10 sekunder ved 600 rpm og deretter blir den drenert over en sikt under et vakuüm på 500 mbar. Apparaturen indikerer avvanningstid i sekunder og permeabilitet i millibar. Filtratet samles opp og turbiditet bestemmes separat.

20

I det duale systemet blir 6 kg/t Polymin SK tilsatt og skåret opp i 15 sekunder ved 1200 rpm. Dette følges av 0,6 kg/t Organopol som røres i 10 sekunder ved 600 rpm. Ytterligere testfremgangsmåte er som beskrevet ovenfor.

25

Polymerene anvendt justeres til en konsentrasjon på 0,1 vekt-% ved anvendelse av deionisert vann.

Tabell 12

Produkt	Tilsetnings- hastighet (kg/t)	Avvanning (s)	Permeabilitet (mbar)	Turbiditet (NTU)
Polymin®SK	6	6,3	177,6	180
Organopol® 5670	0,6			
E13	3	8,5	168	170

- 5 Polymin SK er et modifisert kationisk polyetylenimin fra BASF. Organopol 5670 er et polyakrylamid fra CIBA.

Resultatene viser fordelene ved polymerdispersjonene ifølge oppfinnelsen. Sammenlignbare resultater oppnås ved lave konsentrasjoner, hvor tottrinns polymertilsetting ikke lenger er påkrevet.

P a t e n t k r a v

1.

5 Kationisk vann-i-vann polymerdispersjon som inneholder en kationisk polymer A og minst ett polymert kationisk dispergeringsmiddel B, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte polymer A dannes fra

10 a1) 1 til 60 vekt-% av kationiske monomerer av typen av kationiserte dialkylaminoalkyl (met)akrylater og/eller dialkylaminoalkyl (met)akrylamider, og

15 a2) 99 til 40 vekt-% ikke-ioniske monomerer, og at nevnte polymere kationiske dispergeringsmiddel B dannes fra

20 b1) 30 til 100 vekt-% av kationiserte dialkylaminoalkyl (met)akrylamider og/eller kationiserte N-alkyl- eller N,N-dialkyl(met)akrylamider, og

25 b2) 0 til 70 vekt-% av ikke-ioniske monomerer, og har en gjennomsnittlig molekylvekt  $M_w$  på 75.000 til 350.000 g/mol.

30 2.

Vann-i-vann polymerdispersjon ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det polymere dispergeringsmiddel B inneholder opp til 30 vekt-% av amfifiliske monomerer inkorporert deri ved polymerisasjon.

35 3.

Vann-i-vann polymerdispersjon ifølge krav 1 og 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at den kationiske polymeren A inneholder opp til 30 vekt-% av amfifiliske monomerer inkorporert deri ved polymerisasjon.

40 4.

Vann-i-vann polymerdispersjon ifølge krav 1 til 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at hver av de kationiserte monomerene a1) og b1) inneholder 1 til 6 C-atomer i alkyl- eller alkylengruppene.

45 5.

Vann-i-vann polymerdispersjon ifølge krav 1 til 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at kationisert dimetylaminopropylakrylat og/eller dimetylaminopropylakrylamid er valgt som monomer a1).



12. Vann-i-vann polymerdispersjon ifølge krav 1 til 11, k a r a k t e r i s e r t v e d at dispersjonen innbefatter vannløselige salter og/eller vannløselige syrer hver i en mengde på 0,1 til 3 vekt-%, relativt til den totale dispersjonen, og hvis syre og salt er til stede, er ikke mer enn totalt 5 vekt-% til stede.

5

13. Vann-i-vann polymerdispersjon ifølge krav 1 til 12, k a r a k t e r i s e r t v e d at dispersjonen inneholder opp til 30 vekt-% av vannløselige polyfunksjonelle alkoholer og/eller reaksjonsprodukter derav med fettaminer.

10

14. Vann-i-vann polymerdispersjon ifølge krav 1 til 13, k a r a k t e r i s e r t v e d at dispersjonen har en pH-verdi på 3 til 4 etterfølgende fortynning for å danne en 5% vandig løsning.

15

15. Vann-i-vann polymerdispersjon ifølge krav 1 til 14, k a r a k t e r i s e r t v e d at dispersjonen har en viskositet på minst 1000 mPa·s etterfølgende fortynning for å danne en 5% vandig løsning.

20

16. Fremgangsmåte for fremstilling av vann-i-vann polymerdispersjoner ifølge krav 1 til 15 fra en kationisk polymer A og minst ett polymert kationisk dispergeringsmiddel B, k a r a k t e r i s e r t v e d at, i en polymerisasjonsreaktor, blir

25

- en vandig løsning av et polymerisk, kationisk dispergeringsmiddel B med en gjennomsnittlig molekylvekt  $M_w$  på 75.000 til 350.000 g/mol syntetisert fra

b1) 30 til 100 vekt-% av kationiserte dialkylaminoalkyl(met)akrylamider og/eller kationiserte N-alkyl- eller N,N-dialkyl(met)akrylamider, og

30

b2) 0 til 70 vekt-% av ikke-ioniske monomerer, og

- en monomerblanding av

a1) 1 til 60 vekt-% av kationiserte mono- og/eller dialkylaminoalkyl(met)akrylater og/eller dialkylaminoalkyl(met)akrylamider, og

35

a2) 40 til 99 vekt-% av ikke-ioniske monomerer,

kombinert, og

- med tilsetning av friradikalinitiatorer, blir friradikalpolymerisasjonen av monomerblandingen utført.

17.

5 Fremgangsmåte ifølge krav 16, k a r a k t e r i s e r t v e d at det polymere dispergeringsmiddel B anvendes i form av en 20 til 80 vekt-% vandig løsning.

18.

10 Fremgangsmåte ifølge krav 16 og 17, k a r a k t e r i s e r t v e d at monomerene som polymeriseres er til stede i en mengde på 5 til 60 vekt-% i den totale blandingen av monomerer og vandig dispergeringsmiddelløsning.

19.

15 Fremgangsmåte ifølge krav 16 til 18, k a r a k t e r i s e r t v e d at kun en del av monomerene som polymeriseres blir initielt introdusert, hvor resten blir tilsatt som oppmålte porsjoner eller som en kontinuerlig innmatning i løpet av forløpet av friradikalpolymerisasjonsreaksjonen.

20.

20 Fremgangsmåte ifølge krav 16 til 18, k a r a k t e r i s e r t v e d at kun en del av monomerene som skal polymeriseres og av den vandige dispergeringsmiddelløsningen blir initielt introdusert, hvor resten tilsettes som oppmålte porsjoner eller som en kontinuerlig innmatning i løpet av forløpet av friradikalpolymerisasjonsreaksjonen.

25 21.

Fremgangsmåte ifølge krav 16 til 20, k a r a k t e r i s e r t v e d at friradikalpolymerisasjonen utføres ved anvendelse av redox- og/eller azo-initiatorer ved temperaturer på mellom 0 og 120°C.

30 22.

Fremgangsmåte ifølge krav 16 til 21, k a r a k t e r i s e r t v e d at initiatorsystemet for friradikalpolymerisasjon tilsettes kontinuerlig i løpet av hele polymerisasjonsforløpet.

23.

35 Fremgangsmåte ifølge krav 16 til 22, k a r a k t e r i s e r t v e d at syren tilsettes før, i løpet av eller etter friradikalpolymerisasjonen.

24.

## 27

Anvendelse av vann-i-vann dispersjonen ifølge krav 1 til 15 som en flokkulant ved sedimentering av faste stoffer, foretrukket i vann og prosessvannbehandling eller i avfallsvannrensing, ved utvinning av råmaterialer, foretrukket kull, aluminium eller petroleum, eller som et demulgeringsmiddel ved separasjon av vandige blandinger som inneholder olje og/eller fett.

5

25.

Anvendelse av vann-i-vann dispersjonen ifølge krav 1 til 15 som et retensjons- eller avvanningsmiddel ved papirfremstilling.

10

26.

Anvendelse av vann-i-vann dispersjonen ifølge krav 1 til 15 som et fortykningsmiddel.

15

27.

Anvendelse av vann-i-vann dispersjonen ifølge krav 1 til 15 som et additiv i et fytosanitært middel, eventuelt sammen med andre biologisk aktive substanser.

28.

20

Anvendelse av vann-i-vann dispersjonen ifølge krav 1 til 15 som et additiv i et antierosjonsmiddel.