

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2002 - 1578

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **02.11.2000**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **08.11.1999**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/164231**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.11.2003**
(Věstník č. 11/2003)

(86) PCT číslo: **PCT/EP00/10819**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO01/034907**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

D 21 H 23/14

(71) Přihlašovatel:

CIBA SPECIALTY CHEMICALS WATER
TREATMENTS LIMITED, Bradford, GB;

(72) Původce:

Heard Michael Barry, Chesapeake, VA, US;
Chen Gordon Cheng I., Chesapeake, VA, US;

(74) Zástupce:

Kubát Jan Ing., Přístavní 24, Praha 7, 17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob výroby papíru nebo kartónu

(57) Anotace:

Podstata způsobu výroby papíru nebo kartónu zahrnující vytvoření celulóзовé suspenze, vločkování suspenze, vystavení suspenze stříhovému namáhání a případné revločkování suspenze, odvodnění suspenze na sítu k vytvoření archu a potom vysušení archu, při kterém se suspenze vločkuje a znovu vločkuje zavedením ve vodě rozpustného polymeru majícího vnitřní viskozitu vyšší než 3 dl/g do suspenze, spočívá v použití ve vodě rozpustného polymeru, který má vyšší hodnotu reologické oscilace tangens delta při 0,005 Hz vyšší než 1,1. Výhodou tohoto způsobu je, že se při něm dosahuje zlepšené retence.

CZ 2002 - 1578 A3

180562/KB

Způsob výroby papíru nebo kartónu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby papíru a kartónu z celulózové vlákniny, při kterém se používají nové ve vodě rozpustné polymery jako vločkovací činidla, a rovněž těchto nových polymerů.

Dosavadní stav techniky

Při výrobě papíru a kartónu se řídka celulózová vláknina odvodňuje na pohyblivém sítu k vytvoření archu, který se potom vysuší. Je velmi dobře známo přidávat do celulózové suspenze ve vodě rozpustné polymery za účelem dosažení vločkování celulózového pevného podílu a zlepšit tak průběh odvodnění na pohyblivém sítu.

Za účelem zvýšení produktivity výroby papíru je mnoho moderních papírenských strojů provozováno při vysokých provozních rychlostech. V důsledku těchto zvýšených rychlostí provozu papírenských strojů byl soustředěn zájem na odvodňovací a retenční systémy, které by zaručily zvýšenou rychlost odvodňování řídké celulózové vlákniny při zachování optimální retence a tvorby archu. Je obtížné dosáhnout optimální rovnováhu mezi retencí, odvodněním, vysušením a tvorbou archu pouhým přidáním polymerního

retenčního prostředku a je tedy obvyklou praxí přidat dva separátní materiály postupně.

V patentovém dokumentu EP-A-235893 je popsán způsob, při kterém se do papíroviny před vystavením papíroviny stříhovému namáhání přidá lineární kationtový polymer, načež se opětovného vločkování dosáhne zavedením bentonitu po uvedeném stříhovém stupni. Tento způsob poskytuje zlepšené odvodnění celulózové vlákniny a rovněž dobrou formaci a retenci. Tento způsob, který je komerčně dostupný společností Ciba specialty Chemicals pod ochrannou známkou Hydrocol, je úspěšně využíván po více než deset let.

Nedávno byly učiněny různé pokusy modifikovat výše uvedené způsoby obměnou jedné nebo několika jejích složek. Takto se v patentovém dokumentu US-A-5 393 381 popisuje způsob výroby papíru nebo kartónu, při kterém se do vláknité suspenze pulpy přidá ve vodě rozpustný rozvětvený kationtový polyakrylamid a bentonit. Uvedený rozvětvený kationtový polyakrylamid se připraví polymerací v roztoku směsi akrylamidu, kationtového monomeru, větvicího činidla a činidla pro přenos řetězců.

V patentovém dokumentu US-A-5 882 525 se popisuje způsob, při kterém se do disperze sunspendovaného pevného podílu, například do papíroviny, přidá kationtový, rozvětvený, ve vodě rozpustný polymer s koeficientem rozpustnosti větším než asi 30 % za účelem uvolnění vody. Uvedený kationtový rozvětvený ve vodě rozpustný polymer se připraví s obdobných složek, jaké byly uvedeny v patentovém dokumentu US-A-5 393 381, t.j. například polymerací směsi akrylamidu, kationtového monomeru, větvicího činidla a činidla pro přenos řetězců.

V patentovém dokumentu WO 98/29604 se popisuje způsob výroby papíru, při kterém se k celulóзовé suspenzi přidá kationtové polymerní retenční činidlo za účelem vytvoření vloček, načež se tyto vločky mechanicky odbourají a suspenze se opětovně vločkuje přidáním roztoku druhého aniontového polymerního retenčního činidla. Aniontové polymerní retenční činidlo je tvořeno rozvětveným polymerem, který je charakterizován hodnotou reologické oscilace tangens delta při 0,005 Hz vyšší než 0,7 nebo deionizovaným viskozitním číslem SLV, které je rovno alespoň trojnásobku solného viskozitního čísla SLV odpovídajícího polymeru vyrobeného v nepřítomnosti větvicího činidla. Obecně se tento rozvětvený aniontový ve vodě rozpustný polymer připraví polymerací ve vodě rozpustného aniontového monomeru nebo monomerní směsi v přítomnosti nízkého obsahu větvicího činidla. Tento způsob poskytuje významné zlepšení, pokud jde o uspořádání vláken v archu papíru ve srovnání s dříve známými způsoby.

V patentovém dokumentu EP-A-308 752 se popisuje způsob výroby papíru, při kterém se k materiálu na výrobu papíru přidá nízkomolekulární kationtový organický polymer a potom kolidní silika a vysokomolekulární plněný akrylamidový kopolymer s molekulovou hmotností alespoň 500 000. Z obsahu patentového dokumentu vyplývá, že nejširší přípustné rozmezí molekulových hmotností nízkomolekulárního kationtového polymeru, který je jako první přidán k materiálu pro výrobu papíru, je 1 000 až 500 000. Očekávalo by se, že takové nízkomolekulární polymery budou mít vnitřní viskozitu nejvýše rovnou asi 2 dl/g.

Nicméně existuje stále potřeba dalšího zlepšení procesu výroby papíru zlepšením retence při zachování nebo zlepšení uspořádání vláken v archu papíru.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je způsob výroby papíru, který zahrnuje tvorbu celulózové suspenze, vločkování suspenze, mechanické stříhové zpracování suspenze a případně opětovné vločkování suspenze, odvodnění suspenze na sítu za vzniku archu a potom vysušení archu, a při kterém se suspenze vločkuje nebo/a opětovně vločkuje zavedením ve vodě rozpustného polymeru majícího vnitřní viskozitu vyšší než 3 dl/g do suspenze, přičemž podstata tohoto způsobu spočívá v tom, že ve vodě rozpustný polymer má hodnotu reologické oscilace při 0,005 Hz vyšší než 1,1.

Hodnota tangens delta při 0,005 Hz se získá za použití reometru s regulovaným namáháním v oscilačním modu (Controlled Stress Rheometer in Oscillation mode) a 1,5% (hmotn.) vodného roztoku polymeru v deionizované vodě po dvouhodinovém zpracování v otočném bubnu. V průběhu stanovení se použije zařízení Carrimed CSR 100 vybavené 6 cm akrylovým kuželem s vrcholovým úhlem kužele $1^{\circ}58'$ a s hodnotou komolosti (Item ref 5664) rovnou 58 μm . Byl použit objem vzorku asi 2 až 3 cm^3 . Teplota se reguluje v rozmezí 19,9 až 20,1 $^{\circ}\text{C}$ za použití Peltierovy plotny. Při frekvenčním monitorování v rozmezí od 0,005 do 1 Hz se použije úhlový posun 5×10^{-4} radianu ve 12 stupních na logaritmické bázi. Výsledky měření G' a G'' se zaznamenají a použijí při výpočtu hodnot tangens delta (G''/G').

Hodnotou tangens delta je poměr ztrátového (viskozního) modulu G'' ke skladovacímu (elastickému) modulu G' v systému.

Při nízkých frekvencích (0,005 Hz) se předpokládá, že míra deformace vzorku je dostatečně pomalá k tomu, aby se lineární nebo rozvětvené zamotané řetězce mohly rozmotat. Síťové nebo zesíťované systémy vykazují permanentní zamotání řetězců a mají takto nízké hodnoty tangens delta v širokém rozmezí frekvencí. Proto jsou měření při nízké frekvenci (např. 0,005 Hz) použita k charakterizování vlastností polymeru ve vodném prostředí.

Nyní bylo s překvapením zjištěno, že polymery, které mají hodnotu reologické oscilace tangens delta při 0,005 vyšší než 1,1 poskytují zlepšený výkon, pokud jde o zlepšenou retenci a to ještě při zachování dobrého odvodnění a dobrého uspořádání vláken v archu papíru. Bylo zjištěno, že polymery s vysokou hodnotou tangens delta vločkují celulózová vlákna a ostatní složky celulózové papíroviny účinněji a takto způsobují zlepšenou retenci.

V rámci výhodného provedení má ve vodě rozpustný polymer hodnotu reologické oscilace tangens delta při 0,005 Hz vyšší než 1,2 nebo 1,3. Výhodněji má tento polymer vnitřní viskozitu vyšší než 4 dl/g a hodnotu tangens delta při 0,005 Hz vyšší než 1,4 nebo 1,5. V některých případech může činit hodnota polymeru až 1,7 nebo 1,8 nebo dokonce až 2,0 anebo může být hodnota polymeru tangens delta při 0,005 MHz ještě vyšší. Takto má polymer vysokou hodnotu tangens delta.

Ve vodě rozpustným polymerem s vysokou hodnotou tangens delta může být aniontový, neionogenní, amfoterní, avšak výhodně kationtový polymer. Polymer se připraví polymerací ve vodě rozpustného monomeru nebo ve vodě rozpustné monomerní směsi. Pod pojmem "ve vodě rozpustný" se zde

rozumí, že ve vodě rozpustný monomer nebo ve vodě rozpustná směs mají rozpustnost ve vodě rovnou alespoň 5 g ve 100 ml vody. Tento polymer může být připraven konvenčně za použití libovolného vhodného známého polymeračního postupu, například polymerací v roztoku k získání vodného gelu, který se nastřihá, vysuší a rozeemele k získání prášku, nebo reverzně fázovou polymerací, která je definována v patentových dokumentech EP-A-150 933, EP-A-102 760 nebo EP-A-126 528.

Ve vodě rozpustný polymer s vysokou hodnotou tangens delta může být vytvořen z ve vodě rozpustného monomeru nebo z ve vodě rozpustné monomerní směsi obsahujícího resp. obsahující alespoň 2 ppm hmotn., výhodně 5 až 200 ppm a zejména 10 až 50 ppm činidla pro přenos řetězců.

Při způsobu výroby papíru podle vynálezu může být ve vodě rozpustný polymer přidán k papírovině jakožto jediné zpracovatelské činidlo použité při procesu výroby papíru, i když tento polymer může být výhodně přidán jako součást vícesložkového vločkovacího systému, kterým se celulózová suspenze vločkuje a potom revločkuje (opětovně vločkuje).

V rámci jedné formy provedení vynálezu se celulózová suspenze vločkuje ve vodě rozpustným polymerem majícím hodnotu tangens delta při 0,005 Hz vyšší než 1,1 a potom se celulózová suspenze revločkuje dalším přídavkem tohoto ve vodě rozpustného polymeru nebo alternativně přidáním jiného vločkovacího materiálu. Vytvořené vločky se přídavně odbourají ještě předtím, než je suspenze revločkována, přičemž toto odbourání se například provádí vystavením suspenze stříhovému namáhání. Toto stříhové zpracování suspenze může být například provedeno vedením suspenze

skrže alespoň jeden stříhový stupeň, jakým je například odstředivé síto nebo lopatkové čerpadlo.

V rámci alternativní formy provedení vynálezu se celulózová suspenze vločkuje zavedením nějakého vložkovacího materiálu, přičemž se tato celulózová suspenze revločkuje zavedením ve vodě rozpustného polymeru majícího hodnotu tangens delta při 0,005 Hz vyšší než 1,1. Před revločkováním se vločky případně odbourají.

Celulózová suspenze může být vložkována zavedením vložkovacího činidla do suspenze v libovolném vhodném místě přidání. Tímto místem přidání může být například místo nacházející se před jedním z čerpacích stupňů nebo před odstředivým sítem anebo dokonce za odstředivým sítem. Celulózová suspenze může být potom revločkována v libovolném vhodném místě nacházejícím se za místem, ve kterém byla vložkována. Vložkovací činidlo a revločkovací činidlo mohou být přidána v těsné blízkosti, například bez zařazení stříhového stupně mezi oběma přidáními. Výhodně je zde však zařazen alespoň jeden stříhový stupeň (zvolený z množiny zahrnující čistící, čerpací a směšovací stupeň), který odděluje přidání vložkovacího činidla od přidání revločkovacího činidla. V případě, že se vložkovací činidlo přidává před stříhovým stupněm, například před lopatkovým čerpadlem nebo odstředivým sítem, potom může být revločkovací činidlo přidáno až za tímto stříhovým stupněm. Revločkovací činidlo může být přidáno bezprostředně za stříhovým stupněm nebo obvyklejí někde dále za stříhovým stupněm. Takto může být vložkovací činidlo přidáno před lopatkovým čerpadlem a revločkovací činidlo může být přidáno za odstředivým sítem. V souladu s tím se polymer mající vysokou hodnotu tangens delta přidá jako vložkovací nebo/a revločkovací činidlo.

Vhodně může být ve vodě rozpustný polymer mající vysokou hodnotu tangens delta přidán k celulózové suspenzi v množství 5 až 5000 ppm), vztaženo na sušinu suspenze. Výhodně se uvedený polymer přidá v množství 50 až 2500 ppm, zejména v množství 200 až 1000 ppm, vztaženo na sušinu uvedené suspenze.

V případě, že se ve vodě rozpustný polymer mající vysokou hodnotu tangens delta použije při procesu výroby papíru jako součást vícesložkového vločkovacího systému, potom může být přidán jako vločkovací nebo/a revločkovací systém. V rámci výhodné formy provedení vynálezu obsahuje uvedený vícesložkový vločkovací systém ve vodě rozpustný polymer mající vysokou hodnotu tangens delta a jiný odlišný vločkovací materiál. Tento odlišný vločkovací materiál může být zvolen z množiny zahrnující ve vodě rozpustné polymery, ve vodě nerozpustná polymerní mikrotělíška, zrněné nepovařené polysacharidy a anorganické materiály. Vhodné vločkovací materiály zahrnují anorganické materiály, jakými jsou například křemičité materiály, kamence, polyaluminiumchloridy a aluminiumchlorohydráty.

V případě, že vločkovacím materiálem je ve vodě rozpustný polymer, potom tímto polymerem může být libovolný vhodný ve vodě rozpustný polymer, jakým jsou například biopolymery, jako například neionogenní, aniontové, amfoterní a kationtové škroby nebo ostatní polysacharidy. Vločkovacím materiálem může být rovněž libovolný vhodný aniontový, kationtový, amfoterní nebo neionogenní syntetický ve vodě rozpustný polymer.

Vločkovacím materiálem může být křemičitý materiál, který je ve formě aniontové mikrozrněné kompozice. Tyto

křemičité materiály zahrnují částice na bázi siliky, mikrogely siliky, koloidní siliku, silikasoly, silikagely, polykřemičitany, hlinitokřemičitany, polyhlinitokřemičitany, borokřemičitany, polyborokřemičitany, zeolity a hlinky. Hlinkami jsou výhodně zbobtnatelné hlinky, jako je tomu například v případě hlinky bentonitového typu. Výhodné hlinky jsou hlinky bobtnající ve vodě a zahrnují hlinky, které přirozeně bobtnají nebo hlinky, které mohou být modifikovány, například iontovou výměnou, za účelem převedení na ve vodě bobtnající hlinky. Vhodné ve vodě bobtnající hlinky zahrnují neomezujícím způsobem hlinky, které jsou často označovány jako hektorit, smektity, montmorillonity, nontronity, saponit, saukonit, hormity, attapulgit a sepiolity. Uvedeným vločkovacím činidlem může být bentonit, který je definován v patentovém dokumentu EP-A-235 895 nebo EP-A-333 575.

Alternativně je uvedeným vločkovacím materiálem koloidní silika zvolená z množiny zahrnující polykřemičitany a polyhlinitokřemičitany. Tato koloidní silika zahrnuje polypartikulární polysilikové mikrogely mající specifický povrch větší než $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, například ve vodě rozpustné polypartikulární polyhlinitokřemičitanové mikrogely popsané v patentovém dokumentu US 5 482 693 nebo aluminovaná kyselina polykřemičitá popsaná v patentovém dokumentu US-A-5 176 891 nebo WO-A-98/30753. Kromě toho může být vločkovacím materiálem koloidní kyselina křemičitá popsaná v patentovém dokumentu US 4 388 150 nebo koloidní silika popsaná v patentovém dokumentu WO86/00100.

Uvedeným vločkovacím materiálem může být rovněž koloidní borokřemičitan, který je například popsán v patentovém dokumentu WO-A-99/16708. Tento koloidní borokřemičitan může

být připraven uvedením do styku zředěného vodného roztoku křemičitanu alkalického kovu s kationtoměničovou pryskyřicí k získání kyseliny křemičité a potom jejím smíšením se zředěným vodným roztokem boritanu alkalického kovu a hydroxidem alkalického kovu k získání vodného roztoku obsahujícího 0,01 až 30 % B_2O_3 a majícího hodnotu pH rovnou 7 až 10,5.

V rámci jedné formy provedení vynálezu je poskytnut způsob výroby papíru z celulózové vláknité suspenze obsahující plnivo. Toto plnivo může být tvořeno libovolným tradičně používaným plnivovým materiálem. Tak například plnivem může být hlínka, jako například kaolin, nebo plnivem může být uhličitan vápenatý, který může být mletý uhličitan vápenatý nebo zejména srážený uhličitan vápenatý, přičemž výhodným plnivovým materiálem je oxid titaničitý. Příklady dalších plnivových materiálů rovněž zahrnují syntetická polymerní plniva. Obecně jsou celulózové suspenze obsahující výrazná množství plniv obtížněji vločkovatelné. To je zejména pravda v případě plniv ve formě velmi jemných částic, jako je tomu například v případě sráženého uhličitanu vápenatého. Takto je v rámci výhodné formy provedení vynálezu poskytnut způsob výroby plněného papíru. Papírovina může obsahovat libovolné vhodné množství plniva. Obecně celulózová suspenze obsahuje alespoň 5 % hmotnosti plnivového materiálu. Typicky toto množství plniva bude činit až 40 % hmotn. nebo může být ještě vyšší a výhodně se pohybuje mezi 10 a 40 %. Tento způsob takto umožňuje výrobu papíru obsahujícího vysoké obsahy plniva, například až 40 % hmotn. plniva, vztaženo na sušinu papírového archu.

Vločkovacím materiálem použitým v kombinaci s ve vodě rozpustným polymerem majícím vysokou hodnotu tangens delta

může být aniontový, neionogenní, kationtový nebo amfoterní rozvětvený ve vodě rozpustný polymer, který byl vytvořen z ve vodě rozpustného ethylenicky nenasyceného monomeru nebo monomerní směsi a větvicího činidla. Tak například tento rozvětvený ve vodě rozpustný polymer může mít a) vnitřní viskozitu vyšší než 1,5 dl/g nebo/a solnou Brookfieldovou viskozitu vyšší než asi 2,0 mPa.s a b) hodnotu reologické oscilace tangens delta při 0,005 Hz vyšší než 0,7. Výhodně může být tímto polymerem ve vodě rozpustný rozvětvený aniontový polymer, přičemž tento aniontový rozvětvený polymer má vnitřní viskozitu vyšší než 4 dl/g a hodnotu tangens delta při 0,005 Hz vyšší než 0,7, jako polymer popsáný v patentovém dokumentu WO98/29604.

Alternativně vločkovací materiál použitý v kombinaci s ve vodě rozpustným polymerem majícím vysokou hodnotu tangens delta zahrnuje zesítované aniontové nebo amfoterní polymerní mikročástice, které jsou například popsány v patentových dokumentech EP-A-462 365 nebo EP-A-486617.

Obzvláště výhodný způsob používá vícesložkový vločkovací systém obsahující kationtový ve vodě rozpustný polymer mající vysokou hodnotu tangens delta (t.j. hodnotu reologické oscilace alespoň rovnou 1,1) jako vločkovací činidlo a aniontový vločkovací materiál jako revločkovací činidlo. Uvedené aniontové vločkovací činidlo zahrnuje křemičité materiály, jakými jsou například mikropartikulární siliky, polykřemičitany, aniontová polymerní mikrotělíska a ve vodě rozpustné aniontové polymery, zahrnující jak lineární, tak i rozvětvené ve vodě rozpustné polymery.

Obzvláště výhodné ve vodě rozpustné polymery mající vysokou hodnotu tangens delta pro použití při způsobu výroby papíru zahrnují polymery mající vnitřní viskozitu rovnou alespoň 6 dl/g, například vnitřní viskozitu mezi 7 a 30 dl/g, výhodněji 8 až 20 dl/g, ozvláště v rozmezí od 9 do 18 dl/g. Vhodně mají uvedené polymery hodnotu reologické oscilace tangens delta při 0,005 Hz mezi 1,3 a 2,0, výhodně mezi 1,5 a 1,8.

Výhodněji jsou kationtovými polymery kopolymery akrylamidu s methylchloridovými kvartérními amoniovými solemi dimethylaminoethylakrylátu.

Druhým předmětem vynálezu je ve vodě rozpustný polymer mající vnitřní viskozitu alespoň rovnou 3 dl/g, který byl vytvořen z ve vodě rozpustného monomeru nebo z ve vodě rozpustné monomerní směsi, jehož podstata spočívá v tom, že tento kationtový polymer má hodnotu reologické oscilace tangens delta při 0,005 Hz vyšší než 1,1, výhodně vyšší než 1,2 nebo 1,3. Výhodněji má tento polymer vnitřní viskozitu vyšší než 4 dl/g a hodnotu tangens delta při 0,005 Hz vyšší než 1,4 nebo 1,5. V některých případech činí hodnota tangens delta při 0,005 Hz uvedeného polymeru až 1,7 nebo 1,8 anebo dokonce činí až 2,0 nebo je ještě vyšší.

Tímto polymerem může být aniontový, neionogenní, amfoterní, avšak výhodně kationtový polymer. Tento polymer se připraví polymerací ve vodě rozpustného monomeru nebo ve vodě rozpustné monomerní směsi. Pod pojmem "ve vodě rozpustný" se zde rozumí, že ve vodě rozpustný monomer nebo ve vodě rozpustná monomerní směs mají rozpustnost ve vodě rovnou alespoň 5 g ve 100 ml vody. Tento polymer může být

připraven konvenčně libovolným vhodným polymeračním postupem.

V případě, že ve vodě rozpustný polymer je neionogenní, potom může být připraven z jednoho nebo více ve vodě rozpustných ethylenicky nenasycených neionogenních monomerů, jakými jsou například akrylamid, methakrylamid, hydroxyethylakrylát a N-vinylpyrrolidon. Výhodně je uvedený polymer získán z akrylamidu.

V případě, že je ve vodě rozpustný polymer aniontovým polymerem, potom může být připraven z jednoho nebo několika ethylenicky nenasycených aniontových monomerů nebo směsi jednoho nebo několika aniontových monomerů s jedním nebo několika neionogenními monomery, které byly uvedeny výše. Aniontovými monomery jsou například kyselina akrylová, kyselina methakrylová, kyselina maleinová, kyselina krotonová, kyselina itakonová, kyselina vinylsulfonová, kyselina allylsulfonová, kyselina 2-akrylamido-2-methylpropansulfonová a jejich soli. Výhodným polymerem je kopolymer akrylátu sodného s akrylamidem.

Výhodně je ve vodě rozpustný polymer kationtovým polymerem, který je vytvořen z jednoho nebo několika ethylenicky nenasycených kationtových monomerů případně ve směsi s jedním nebo několika neionogenními monomery, které byly uvedeny výše. Kationtový polymer může být rovněž amfoterní za předpokladu, že obsahuje převážně více kationtových skupin než aniontových skupin. Kationtové monomery zahrnují dialkylaminoalkyl(meth)akryláty, dialkylamino(meth)akrylamidy, včetně jejich adičních solí s kyselinami a kvartérních amoniových solí, a

diallyldimethylamoniumchlorid. Výhodné kationtové monomery zahrnují methylchloridové kvartérní amoniové soli dimethylaminoethylakrylátu a dimethylaminoethylmethakrylátu. Obzvláště výhodný polymer zahrnuje kopolymer akrylamidu s methylchloridovými kvartérními amoniovými solemi dimethylaminoethylakrylátu.

Vhodně může být polymer připraven reverzně fázovou emulzní polymerací, případně následovanou azeotropní dehydrací k vytvoření disperze polymerních částic v oleji. Alternativně může být polymer poskytnut ve formě tělísek reverzně fázovou suspenzní polymerací nebo jako prášek polymerací ve vodném roztoku, následovanou rozmělněním, vysušením a konečně rozemletím.

Ve vodě rozpustný polymer může být vytvořen z ve vodě rozpustného monomeru nebo ve vodě rozpustné monomerní směsi obsahující alespoň jeden kationtový monomer a činidlo pro přenos řetězců v množství alespoň rovném 2 ppm hmotn., mnohdy ve hmotnostním množství alespoň rovném 5 ppm. Hmotnostní množství činidla pro přenos řetězců může činit až 10 000 ppm, avšak obvykle toto množství není vyšší než 2 500 nebo 3 000 ppm. Vhodně může činit hmotnostní množství činidla pro přenos řetězců 5 až 200 ppm hmotn., zejména 10 až 50 ppm hmotn., vztaženo na hmotnost monomeru.

Činidlem pro přenos řetězců může být libovolné vhodné činidlo pro přenos řetězců, například fosfornany alkalických kovů, merkaptany, jako například 2-merkapt ethanol, kyselina jeblečná nebo kyselina triglykolová. Obecně by použité množství činidla pro přenos řetězců mělo být závislé na účinnosti každého jednotlivého použitého činidla pro přenos řetězců. Tak například

požadované výsledky mohou být dosaženy za použití asi 5 až 25 ppm hmotn. kyseliny triglykolové, 10 až 50 ppm hmotn. fosfornanu alkalického kovu nebo 500 až 2 500 ppm hmotn. kyseliny jablečné.

Je rovněž možné použít některé větvicí činidlo v kombinaci s monomerem a činidlem pro přenos řetězců. Nicméně je obtížnější získat polymery s požadovanými reologickými vlastmi v případě, že je použito větvicí činidlo. V případě, že se větvicí činidlo použije, je tedy jeho množství velmi malé. Výhodně se ve vodě rozpustné polymery připraví v podstatě v nepřítomnosti větvicího činidla nebo zesítovacího činidla

Obzvláště výhodné polymery pro použití při způsobu podle vynálezu zahrnují kationtové polymery mající vnitřní viskozitu mezi 6 a 18 dl/g, výhodně mezi 8 a 13 dl/g. Vhodně mají polymery hodnotu reologické oscilace tangens delta při 0,005 Hz mezi 1,3 a 2,0, výhodně mezi 1,5 a 1,8. Nejvýhodnějšími kationtovými polymery jsou kopolymery akrylamidu s methylchloridovou kvartérní amoniovou solí dimethylaminoethylakrylátu.

Je znakem vynálezu, že polymery mající vysokou hodnotu tangens delta mají rovněž relativně vysokou molekulovou hmotnost, jak to naznačují vysoké hodnoty jejich vnitřní viskozity. Jedním ze způsobů přípravy ve vodě rozpustného polymeru je polymerace v roztoku vodného roztoku monomerů. Obecně by měl mít vodný monomerní roztok koncentraci mezi 20 a 40 %, výhodně asi 30 až 35 %. Tento monomerní roztok by měl rovněž obsahovat činidlo pro přenos řetězců, například fosfornan sodný. Pozornost by měla být věnována použití příslušného množství činidla pro přenos řetězců v

kombinaci s volbou příslušných polymeračních podmínek. V případě, že se použije příliš mnoho činidla pro přenos řetězců, potom by měla být použita molekulová hmotnost polymeru a tedy i jeho vnitřní viskozita velmi nízká. V případě, že se však použije nedostatečné množství činidla pro přenos řetězců, potom může být obtížné dosáhnout vysokých hodnot tangens delta.

V případě, že se jako činidlo pro přenos řetězců použije fosfornam sodný, potom jeho množství může činit až 200 ppm hmotn., i když výhodně se jeho množství pohybuje mezi 10 a 100 ppm hmotn., zejména mezi 10 a 50 ppm hmotn.. Používá se rovněž vhodný iniciátorový systém, například vodný peroxodvojsíran amonný, pyrosiřičitan sodný nebo terciární butylhydroperoxid, případně s dalšími iniciátory. V případě, že se gelové polymery připravují polymerací v roztoku, potom se obecně iniciátory zavádějí do monomerního roztoku. Rovněž může být případně použit tepelný iniciátorový systém. Typicky by se jako tepelné iniciátory měly používat vhodné iniciátorové sloučeniny, které při zvýšené teplotě uvolňují radikály a kterými jsou například azosloučeniny, jako například azobisisobutyronitril.

Jakmile je polymerace ukončena a polymerní gel byl ponechán dostatečně vychladnout, může být takto získaný gel zpracován standardním způsobem, t.j. rozdělením gelu na menší části, vysušením tohoto gelu do stavu v podstatě dehydratovaného polymeru a potom rozemletím na prášek.

Alternativně mohou být uvedené polymery získány ve formě tělísek suspenzní polymerací nebo ve formě emulze nebo disperze typu voda-v-oleji emulzní polymerací provedenou v soustavě voda-v-oleji, například postupem

popsaným v patentových dokumentech EP-A-150 944, EP-A-102 760 nebo EP-A-126 528.

V následující části popisu bude vynález blíže objasněn pomocí příkladů jeho konkrétního provedení, přičemž tyto příklady mají pouze ilustrační charakter a nikterak neomezují vlastní rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen definicí patentových nároků a obsahem popisné části.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Příprava polymeru A

Ve 100 hmotnostních dílech vody se připraví vodná monomerní směs obsahující 21 hmotnostních dílů methylchloridové kvartérní amoniové soli dimethylaminoethylakrylátu, 79 hmotnostních dílů akrylamidu, 1750 ppm hmotn. monomerní kyseliny diethylenetriaminpentaoctové, 3 % hmotn. monomerní kyseliny adipové a 50 ppm hmotn. fosfornanu sodného (čínidlo pro přenos řetězců).

Tato vodná monomerní směs se emulguje ve 100 hmotnostních dílů uhlovodíkové kapalného produktu Exxsol D40 obsahujícího 2,4 % sorbitanmonooleátu, vztaženo na hmotnost monomeru a 1,25 % stabilizátoru polymeru EL 1599A (komerčně dostupného u společnosti Uniqema).

Potom se pozvolna přidají určitá množství terc.arylbutylhydroperoxidu (tBHP) pyrosiřičitanu sodného rychlostí dostatečnou k růstu teploty rychlostí 2 °C za minutu, přičemž uvedená množství typicky činí 5 resp. 15 ppm hmotn., vztaženo na hmotnost monomeru.

Jakmile je polymerace ukončena odstraní se podstatné množství vody z dispergované fáze a těkavé rozpouštědlo pomocí dehydratačního stupně provedeného při zvýšené teplotě a za sníženého tlaku.

Příprava polymerů B a C

Polymery B a C se připraví stejným způsobem jako polymer A za použití 0 resp. 20 ppm hmotn. fosforanu sodného.

Charakteristiky polymerů A až C

Pro polymery A až C se stanoví hodnoty reologické oscilace tangens delta při 0,005 Hz a vnitřní viskozity. Hodnoty reologické oscilace se měří za použití 2% vodných roztoků a reometru typu AR 1000N Rheometer. Vnitřní viskozita se stanoví za použití polymerních roztoků různé koncentrace v 1N NaCl při teplotě 25 °C standardní v průmyslu používanou metodou. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 1

Tabulka 1

Polymer	Fosfornan sodný (ppm)	tg δ při 0,005 Hz	Vnitřní viskozita (dl/g)
A	50	1,82	8,5
B	0	0,94	14,7
C	20	1,21	10,9

Příklad 2

Za použití polymerů A, B a C se stanoví retenční hodnoty prvního průchodu v řadě testů na kvalitní laboratorní celulóзовé vláknině. V každém z řady testů se aplikuje 227 g, 340 g a 453 g 0,2% roztoku polymeru na tunu celulóзовé vlákniny. Celulóзовая vláknina se potom vystaví střihovému namáhání za použití mechanického míchadla, načež se k suspenzi přidá aktivovaný bentonit v dávce 1836 g na tunu suspenze. Získané hodnoty střední retence (%) prvního průchodu jsou procenticky uvedeny v tabulce 2 a na obr.1.

Tabulka 2

Polymer	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

Je zřejmé, že polymery A a C s hodnotami tangens delta 1,82 resp. 1,21 mají zlepšenou retenci prvního průchodu ve srovnání s polymerem B s hodnotou tangens delta 0,94. Polymer A má nejlepší retenční hodnotu prvního průchodu.

Příklad 3

Připraví se řada polymerů způsobem, které je analogický se způsobem popsaným v příkladu 1, přičemž se připraví tři polymery za použití 0 ppm fosforanu sodného ve funkci činidla pro přenos řetězců, tři polymery za použití 20 ppm fosforanu sodného ve funkci činidla pro přenos řetězců a tři polymery za použití 50 ppm fosforanu sodného ve funkci činidla pro přenos řetězců. U každého z těchto polymerů se stanoví vnitřní viskozita a hodnota reologické oscilace. Potom se opakuje postup popsaný v příkladu 2 za použití uvedených polymerů a stanoví se retenční hodnoty prvního průchodu. Střední hodnoty výsledků získaných pro každou

skupinu polymerů při uvedeném množství fosforanu sodného jsou uvedeny v následující tabulce 3.

Tabulka 3

Fosfor-	Střední vnitřní visko- zita	Střední tg δ při 0,005Hz	Střední retence prvního průchodu při dáv- ce 227g/t	Střední retence prvního průchodu při dáv- ce 340g/t	Střední retence prvního průcho- du při dávce 453g/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 zřejmé, že zde existuje tendence ke zvyšování retenčních hodnot s rostoucím množstvím činidla pro přenos řetězců. Polymery s vyšším obsahem činidla pro přenos řetězců mají vyšší hodnotu tangens delta.

Příklad 4

Opakuje se postup popsáný v příkladu 3 s tím rozdílem, že se připraví polymery za použití 0, 50, 100 a 150 ppm

fosfornanu sodného. Střední retenční hodnoty prvního průchodu jsou uvedeny v následující tabulce 4.

Tabulka 4

Fosfornan sodný	Střední vnitřní viskozita	Střední retence prvního průchodu při dávce 227g/t	Střední retence prvního průchodu při dávce 340g/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

Výše uvedené výsledky ukazují, že polymery připravené v přítomnosti 50 až 150 ppm činidla pro přenos řetězců mají významně zlepšenou retenci prvního průchodu oproti polymeru připravenému při absepci činidla pro přenos řetězců.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby papíru nebo kartónu zahrnující vytvoření celulózové suspenze, vločkování suspenze, vystavení suspenze stříhovému namáhání a případné revločkování suspenze, odvodnění suspenze na sítu k vytvoření archu a potom vysušení archu, při kterém se suspenze vločkuje a revločkuje zavedením ve vodě rozpustného polymeru majícího vnitřní viskozitu vyšší než 3 dl/g do suspenze, v y z n a - č e n ý t í m, že ve vodě rozpustný polymer má hodnotu reologické oscilace tangens delta při 0,005 Hz vyšší než 1,1.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že ve vodě rozpustný polymer má hodnotu reologické oscilace tangens delta při 0,005 Hz vyšší než 1,2.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č e n ý t í m, že ve vodě rozpustný polymer má vnitřní viskozitu vyšší než 4 dl/g a hodnotu reologické oscilace tangens delta při 0,005 Hz 1,3 až 2,0.

4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, v y z n a č e - n ý t í m, že ve vodě rozpustný polymerer je kationtovým polymerem.

5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, v y z n a č e - n ý t í m, že ve vodě rozpustný polymer je vytvořen z ve

vodě rozpustného monomeru nebo z ve vodě rozpustné monomerní směsi obsahující alespoň jeden kationtový monomer a alespoň 2 ppm hmotn. činidla pro přenos řetězců.

6. Způsob podle nároku 5, v y z n a č e n ý t í m, že činidlo pro přenos řetězců je přítomno v množství 5 až 200 ppm hmotn., výhodně v množství 10 až 50 ppm.

7. Způsob podle některého z nároků 1 až 6, v y z n a č e - n ý t í m, že celulózová suspenze se vločkuje a potom revločkuje, přičemž ve vodě rozpustný polymer mající hodnotu reologické oscilace tangens delta při 0,005 Hz alespoň rovnou 1,1 se zavede jako vločkovací činidlo nebo/a jako revločkovací činidlo.

8. Způsob podle nároku 7, v y z n a č e n ý t í m, že se ve vodě rozpustný polymer mající hodnotu reologické oscilace tangens delta při 0,005 Hz alespoň rovnou 1,1 zavede jako vločkovací činidlo a jako revločkovací činidlo.

9. Způsob podle nároku 7, v y z n a č e n ý t í m, že se ve vodě rozpustný polymer mající hodnotu reologické oscilace tangens delta při 0,005 Hz alespoň rovnou 1,1 zavede jako vločkovací činidlo a následně se celulózová suspenze revločkuje zavedením odlišného vločkovacího materiálu.

10. Způsob podle nároku 7, v y z n a č e n ý t í m, že vločkovací materiál se zavede jako vločkovací činidlo a následně se celulózová suspenze revločkuje zavedením ve

vodě rozpustného polymeru majícího hodnotu reologické oscilace tangens delta při 0,005 Hz alespoň rovnou 1,1.

11. Způsob podle nároku 9 nebo 10, v y z n a č e n ý t í m, že se vločkovací materiál zvolí z množiny zahrnující ve vodě rozpustné polymery, ve vodě nerozpustná polymerní mikrotělíska, zrněné nepovažené polysacharidy a anorganické materiály.

12. Způsob podle nároku 11, v y z n a č e n ý t í m, že se anorganické materiály zvolí z množiny zahrnující křemičité materiály, kamenec, polyaluminiumchlorid a aluminiumchlorhydrát.

13. Způsob podle nároku 12, v y z n a č e n ý t í m, že křemičitý materiál se zvolí z množiny zahrnující částice na bázi siliky, silikové mikrogely, koloidní siliku, silikasoly, silikagely, polykřemičitany, hlinitokřemičitany, polyhlinitokřemičitany, borokřemičitany, polyborokřemičitany, zeolity a hlinky.

14. Způsob podle nároku 13, v y z n a č e n ý t í m, že křemičitým materiálem je ve vodě bobtnající hlínka zvolená z množiny zahrnující hektorit, smektity, montmorillonity, nontronity, saponit, saukonit, hormity, attapulgit a sepiolity.

15. Způsob podle nároku 9 nebo 10, v y z n a č e n ý t í m, že vločkovacím materiálem je neionogenní, kationtový, amfoterní nebo aniontový rozvětvený ve vodě rozpustný polymer, který byl vytvořen z ve vodě rozpustného

ethylenicky nenasyceného monomeru nebo monomerní směsi a větvicího činidla, přičemž tento polymer má

- a) vnitřní viskozitu vyšší než 1,5 dl/g nebo/a solnou Brookfieldovou viskozitu vyšší než asi 2,0 mPa.s a
- b) hodnotu reologické oscilace tangens delta při 0,005 Hz vyšší než 0,7 nebo/a
- c) deionizované viskozitní číslo SLV, které je rovno alespoň trojnásobku solného viskozitní čísla SLV odpovídajícího nerozvětveného polymeru vytvořeného při absenci větvicího činidla.

16. Způsob podle nároku 15, v y z n a č e n ý t í m, že rozvětvený polymer je aniontový polymer, který má vnitřní viskozitu vyšší než 4 dl/g a hodnotu reologické oscilace tangens delta při 0,005 Hz vyšší než 0,7.

17. Způsob podle některého z nároků 9 až 16, v y z n a č e n ý t í m, že ve vodě rozpustný polymer je kationtový polymer, který má vnitřní viskozitu alespoň rovnou 6 dl/g a vločkovací materiál je aniontovým vločkovacím materiálem.

18. Ve vodě rozpustný polymer mající vnitřní viskozitu alespoň rovnou 3 dl/g, který byl vytvořen z ve vodě rozpustného monomeru nebo z ve vodě rozpustné monomerní směsi a který má hodnotu reologické oscilace tangens delta při 0,005 Hz vyšší než 1.1.

19. Ve vodě rozpustný polymer podle nároku 18 mající hodnotu reologické oscilace tangens delta při 0,005 Hz vyšší než 1,2.

20. Ve vodě rozpustný polymer podle nároku 18 nebo 19 mající vnitřní viskozitu vyšší než 4 dl/g a hodnotu reologické oscilace tangens delta při 0,005 Hz v rozmezí od 1,3 do 2,0.

21. Ve vodě rozpustný polymer podle některého z nároků 18 až 20, který je vytvořen z ve vodě rozpustného monomeru nebo monomerní směsi obsahující alespoň jeden kationtový monomer a alespoň 2 ppm hmotn. činidla pro přenos řetězců.

22. Ve vodě rozpustný polymer podle nároku 21 ve kterém je činidlo pro přenos řetězců přítomno v množství 5 až 200 ppm hmotn., výhodně v množství 10 až 50 ppm hmotn..

23. Ve vodě rozpustný polymer podle některého z nároků 18 až 22, který je vytvořen z ve vodě rozpustného monomeru nebo monomerní směsi v podstatě při absenci větvicího činidla nebo zesítovacího činidla.

Zastupuje: