



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 3213/82

(22) Indleveringsdag: 16 jul 1982

(41) Alm. tilgængelig: 19 jan 1983

(44) Fremlagt: 27 maj 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 18 jul 1981 DE 3128478 15 apr 1982 DE 3213873

(71) Ansøger: *Basf Aktiengesellschaft; Carl-Bosch-Strasse 38; D-W 6700 Ludwigshafen, DE

(72) Opfinder: Fritz *Brunnmüller; DE, Rolf *Schneider; DE, Michael *Kroener; DE, Hans *Mueller; DE, Friedrich *Linhardt; DE, Hans *Burkert; DE, Karl-Heinz *Beyer; DE

(51) Int.Cl.⁵

C 08 F 126/02

D 21 H 17/55

C 02 F 11/14

B 01 D 21/01

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Lineære, basiske polymerisater, fremgangsmåde til fremstilling heraf samt anvendelse af polymerisaterne som retentionsmiddel, afvandingshjælpemiddel eller flokkuleringsmiddel

(56) Fremdragne publikationer

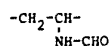
(57) Sammendrag:

3213-82

Lineære, basiske polymerisater, der som karakteristiske bestanddele indeholder 90 til 10 molprocent enheder med formlen:



10 til 90 molprocent enheder med formlen:



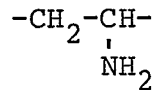
i indpolymeriseret tilstand ved polymerisation af forbindelsen med formel $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}-\text{CHO}$ (N-vinylformamid) i nærværelse af radikaliske polymerisationsinitiatorer til polyvinylformamider og fraspaltning af formylgruppen fra de således fremkomne polymerisater ved temperaturer fra 20 til 200°C i nærværelse af syrer eller baser. Reaktionsprodukterne anvendes som retentionsmidler, afvandingshjælpemiddel og flokkuleringsmiddel ved fremstillingen af papir og som flokkuleringsmiddel til slam.

Fra DE-OS 17 20 737 kendes en fremgangsmåde til fremstilling af basiske polymerisater, ved hvilken man underkaster poly-N-vinyl-N-methylcarboxylsyreamider en sur hydrolyse ved forhøjet temperatur. Man opnår basiske polymerisater med sekundære aminogrupeer. Hydrolysen af formylforbindelserne forløber ganske vist tilstrækkeligt hurtigt ved 100 til 110°C, men man opnår dog (i henhold til eksempel 2) med støkiometriske saltsyremængder ved ca. 100°C kun en hydrolysegrad på 62 molprocent. For en hydrolysegrad på 93 molprocent kræves 2,6 mol saltsyre pr. mol formylgruppeækvivalent ved 108 til 109°C (eksempel 1). Derved ændres polymerisaterne delvist i uønsket omfang.

Fra DE-OS 16 92 854 er det kendt, at man til papirmasse kan sætte polymerisater af N-vinyl-N-methylcarboxylsyreamider som afvandingsmiddel til forbedring af afvandingshastigheden ved papirfremstillingen. Aktiviteten af disse afvandingshjælpemidler trænger dog til at forbedres.

Fra US-PS 4 217 214 er det kendt at anvende polyvinylaminhydrochlorid med en molekylvægt på over 3×10^5 som flokkuleringsmiddel for i vand suspenderede partikler samt til behandling af spildvand og slam. Polyvinylaminhydrochlorid fremstilles i henhold til angivelserne i patentskriftet ved omsætning af acetaldehyd og acetamid til ethyliden-bis-acetamid, som ad termisk vej spaltes til N-vinylacetamid og acetamid, polymerisation af N-vinylacetamidet og hydrolyse af poly-N-vinylacetamid. Polyvinylaminhydrochlorid er ganske vist et godt flokkuleringsmiddel, men alligevel trænger aktiviteten af dette produkt ved behandling af slam til at forbedres.

Det er opfindelsens formål at tilvejebringe lineære, basiske polymerisater, der som karakteristiske bestanddele indeholder enheder med formlen



- 5 i indpolymeriseret tilstand, hvilke ved anvendelsen som
retentionsmiddel, afvandingshjælpemiddel og flokkule-
ringsmiddel ved papirfremstillingen eller ved flokku-
lering af slam udviser forbedrede virkninger i forhold
til kendte basiske polymerisater.
- 10 Polymerisaterne ifølge opfindelsen, der er af den i ind-
ledningen til krav 1 angivne art, er ejendommelige ved det
i den kendetegnende del af krav 1 angivne.
- 15 Opfindelsen angår også en fremgangsmåde til fremstilling
af sådanne polymerisater, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig
ved det i krav 2's kendetegnende del anførte.
- 20 Endelig angår opfindelsen anvendelse af sådanne polymerisater
som retentionsmiddel, afvandingshjælpemiddel og flokkule-
ringsmiddel ved fremstillingen af papir eller som flokkule-
ringsmiddel for slam.
- 25 Fremstillingen af forbindelsen med formel $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}-\text{CHO}$
(N-vinylformamid) blev første gang beskrevet i DE-AS
12 24 304. Homopolymerisationen af N-vinylformamid er
hidtil ukendt. Det har vist sig, at man kan poly-
merisere N-vinylformamid under anvendelse af radikaliske
polymerisationsinitiatorer, f.eks. peroxider, hydroper-
30 oxider, redoxkatalysatorer eller af azoforbindelser, der
spaltes til radikaler. Fortrinsvis anvender man til po-
lymerisationen sådanne azoforbindelser, som er angivet i
DE-OS 14 95 692 til dette formål. Polymerisationen gen-
nemføres i et opløsning- eller fortyndingsmiddel i tem-
35 peraturområdet mellem 30 og 140°C. I afhængighed af po-
lymerisationsbetingelserne opnår man polymerisater med
afvigende molekylvægt, som i det følgende karakteriseres
ved hjælp af K-værdierne i henhold til Fikentscher. K-

værdien kan variere inden for et bredt område, f.eks. mellem 10 og 200. Polymerisater med en høj K-værdi, f.eks. med en K-værdi over 80, fremstilles fortrinsvis ved polymerisation af N-vinylformamidet i vand. Polymerisater med en lav K-værdi, f.eks. under 80, opnås, når man gennemfører polymerisationen i nærværelse af kendte polymerisationsregulerende midler eller i et opløsningsmiddel, som regulerer polymerisationen, f.eks. alkoholer, såsom methanol, ethanol, n- og isopropanol, samt acetone og methyl-ethylketon. Andre polymerisationsreguleringsmidler er for eksempel hydroxylammoniumsalte, chlorerede carbonhydrider og thioforbindelser, såsom dodecylmercaptan. Polymerisater med en lavere K-værdi kan for eksempel fremstilles ved polymerisation af N-vinylformamid i isopropanol under anvendelse af deri opløselige polymerisationsinitiatorer på basis af azoforbindelser. En særligt velegnet azoforbindelse til polymerisationen i isopropanol er for eksempel 2,2'-azo-bis-(isobutyronitril). Til fremstilling af højmolekylære polymerisater af N-vinylformamid anvender man vandopløselige azoforbindelser, f.eks. 2,2'-azo-bis(2-amidinopropan)-hydrochlorid og 4,4'-azo-bis-(4'-cyan-pentansyre), hvorved man gennemfører reaktionen i vandig opløsning. Ud over en opløsningspolymerisation i vand, et i vand opløseligt opløsningsmiddel, i blandinger af vand og et i vand opløseligt opløsningsmiddel kan polymerisationen også gennemføres i et med vand ikke blandbart opløsningsmiddel i form af en vand-i-olie-emulsionspolymerisation. Også den omvendte suspensionspolymerisation til fremstilling af findelte polymerisater er mulig. pH-værdien ved polymerisationen ligger i tilfælde af, at man arbejder i et vandigt medium, i området mellem 4 og 9, fortrinsvis mellem 5 og 7. Ved opløsningspolymerisationen fremstiller man overvejende polymerisatopløsninger, hvis tørstofindhold andrager mellem 5 og 50, fortrinsvis mellem 3 og 30 vægtprocent.

Af de ved polymerisationen fremkomne reaktionsprodukter fremstilles ved solvolyse under fraspaltning af formyl-

- gruppen ved temperaturer mellem 20 og 200, fortrinsvis 40 og 180°C i nærværelse af syrer eller baser poly-(1-aminoethylener). Solvolysen udføres fortrinsvis i temperaturområdet mellem 70 og 90°C. Pr. formylgruppeækvivalent i poly-N-vinylformamidet behøver man ca. 0,05 til 1,5 ækvivalenter (ved et ækvivalent skal man her som i det følgende forstå 1 gramækvivalent, som er identisk med betegnelsen 1 Val) af en syre, såsom saltsyre, hydrogenbromidsyre, phosphorsyre og svovlsyre. pH-værdien ved den sure hydrolyse ligger i området mellem 5 og 0, fortrinsvis mellem 3 og 0. pH-værdien kan enten indstilles ved tilsætning af en carboxylsyre, såsom myresyre, eddikesyre eller propionsyre, en sulfonsyre, såsom benzensulfonsyre eller toluensulfonsyre, eller en uorganisk syre, såsom saltsyre, svovlsyre, phosphorsyre eller hydrogenbromidsyre. Hydrolysen forløber væsentligt hurtigere end hydrolysen af polymeriserterne af N-methyl-N-vinylformamidet og kan derfor gennemføres under mere skånsomme betingelser, dvs. ved lavere temperaturer og uden et overskud af syrer.
- Derudover kan man også gennemføre solvolysen af formylgrupperne af poly-N-vinylformamidet i alkalisk medium, f.eks. i pH-området mellem 9 og 14. Denne pH-værdi indstilles fortrinsvis ved tilsætning af natronlud eller kalilud. Det er dog også muligt at anvende ammoniak, aminer og jordalkalimetallbaser, f.eks. calciumhydroxid. Til den alkaliske hydrolyse anvender man 0,05 til 1,5, fortrinsvis 0,4 til 1,0 ækvivalenter af en base.
- Fraspaltningen af formylgruppen kan gennemføres i forskellige solvenser, f.eks. i vand, alkoholer, ammoniak og aminer eller blandinger, f.eks. af vand og alkoholer eller vandige opløsninger af ammoniak og/eller aminer. I nogle tilfælde kan det være fordelagtigt at gennemføre solvolysen i et indifferent fortyndingsmiddel, f.eks. dioxan, alifatiske eller aromatiske carbonhydrider. I alle tilfælde opnår man poly-(1-aminoethylener). Ved hydrolysen, dvs. hvor formylgruppen fraspaltes i vand af syrer eller baser

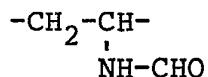
fra poly-N-vinylformamidet, opnår man som biprodukt myresyre eller salte af myresyre. Ved solvolysen i alkoholer - ligeledes i nærværelse af syrer eller baser - opstår der myresyreestere som biprodukt, mens man ved solvolysen i ammoniak eller aminer opnår formamid eller substituerede formamider. Til solvolysen er især de lavtkogende alkoholer, såsom methanol, ethanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol og isobutanol, velegnede.

Biprodukterne ved solvolysen kan enten fjernes fra systemet under eller efter afslutning af solvolysen. Det er således for eksempel muligt ved anvendelse af alkohol som solvens ad azeotrop vej at fjerne de opståede myresyreestere fra reaktionsblandingen, hvorved det eventuelt kan være nødvendigt samtidigt at anvende et medrivningsmiddel. Også i tilfælde af hydrolyse kan biproduktet (myresyre) fjernes fra systemet under eller efter afslutning af hydrolysen. Fortrinsvis hydrolyseres polyvinylformamiderne med natronlud eller saltsyre i temperaturområdet mellem 70 og 90°C i vandig opløsning. K-værdien af de hydrolyserede polymerisater svarer til K-værdien for de ikkehydrolyserede homopolymerisater af N-vinylformamid.

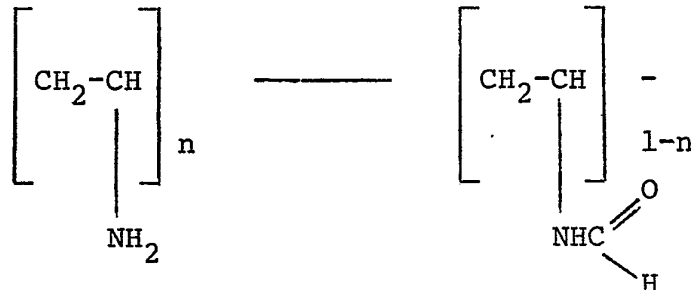
Derved hydrolyseres polyvinylformamiderne delvist, således at 10 til 90 %, fortrinsvis 20 til 90 %, af formylgrupperne i polyvinylformamidet fraspaltes. På denne måde fremkommer der polymerisater, der indeholder 10 molprocent enheder med formlen



10 til 90 molprocent enheder med formlen



i statistisk fordeling og for eksempel kan karakteriseres ved hjælp af følgende formel:



hvor n er et tal mellem 0,9 og 0,1, fortrinsvis mellem 0,2 og 0,9.

- 5 Hydrolysen er afhængig af reaktionsbetingelserne. Den kan gennemføres under normaltryk, under reduceret tryk og under højere tryk. Man opnår vandige eller alkoholiske opløsninger, på basis af hvilke polymerisatet kan isoleres efter separation af de lavmolekylære bestanddele. De ved solvo-
- 10 lysisen fremkomne vandige eller alkoholiske opløsninger kan dog også anvendes direkte som retentionsmiddel, afvandsningshjælpemiddel og flokkuleringsmiddel ved papirfremstillingen eller som flokkuleringsmiddel for slam. Disse polymerisater udviser en udmærket virkning, der overstiger vir-
- 15 ningen af kendte handelsprodukter, såsom polyethyleniminer eller med ethylenimin modificerede polyamidoaminer. Ved hydrolysen med baser fremkommer der polymerisater med frie aminogru-
- 20 pper, mens de tilsvarende polymersalte opstår ved hydrolyse med syrer, på basis af hvilke polymerisater der dog ligeledes opstår polymerisater med frie aminogru-
- 25 pper efter tilsætning af baser, såsom natronlud eller kalilud.

De lineære, basiske polymerisater ifølge opfindelsen anvendes ved papirfremstillingen til acceleration af afvandingen af den våde fiberbane og til forøgelse af retentionen af fin- og fyldstoffer på cellulosefibre. En hurtigere afvanding af papirstoffet på papirmaskinen frembyder

25 muligheden for at forøge hastigheden af papirmaskinen og dermed produktionen. Desuden muliggør disse forbindelser en bedre arkdannelse og forringer vandindholdet i det

endnu fugtige papir, således at man til tørring af arket behøver mindre energi end ved anvendelse af sædvanlige afvandrings- og retentionsmidler.

En forbedret retention ved papirfremstillingen sparer råstoffer, muliggør anvendelsen af billigere fyldstoffer i stedet for dyre fiberstoffer, aflaster vandkredsløbet i papirfabrikken og frembringer ved bedre og regelmæssigere fiksering af fin- og fyldstoffer en bedre påtrykningsevne af papiret. En forbedret retention bevirker også, at der kommer en mindre mængde af stofferne i spildevandet.

De ved solvolysen af poly-N-vinylformamider fremkomne poly-(1-aminoethylener) tilsættes i en mængde af 0,005 til 0,5 vægtprocent, fortrinsvis 0,01 til 0,1 vægtprocent, beregnet i forhold til tørt fiberstof, til papirstoffet før arkdannelsen med henblik på papirfremstilling. Man opnår derved særligt fordelagtige virkninger med sådanne basiske polymerisater, hvis K-værdi ligger over 80.

Polymerisaterne ifølge opfindelsen anvendes også til behandling af slam, der hidrører fra kommunale klaringsanlæg eller fra industriklaringsanlæg. Til dette formål er fortrinsvis polymerisater med K-værdier på over 80 til 200 velegnede. For slammenes vedkommende drejer det sig om de stoffer, der ved klaring af spildvandet har sedimenteret sig på bunden af behandlingsorganet. Tørstofindholdet af slammen ligger omtrent mellem 2 og 8 vægtprocent. Ved tilsætning af de polymerisater, der skal anvendes ifølge opfindelsen, til slammen, er det muligt at opnå en godt filtrerbar eller centrifugerbar remanens med et højt tørstofindhold, indtil ca. 30 vægtprocent. Flokkuleringsmidlerne anvendes i en mængde på mellem 100 og 350 g/m³ slam. Det er nødvendigt at fordele det anvendte flokkuleringsmiddel godt i slammet. Dette foretages f.eks. i en blander tromle. Flokkuleringsvirkningen indtræder praktisk talt straks efter tilsætning af flokkuleringsmidlet. Man kan iagttage en partikelforstørrelse af de faste stoffer, der

skal flokkuleres. Vandet separeres fra remanensen ved hjælp af sædvanlige apparater, såsom sigtebåndpresser eller centrifuger. Remanensen kan derpå oplagres på en lagerplads eller også forbrændes.

- 5 K-værdien af polymerisaterne blev målt i henhold til H. Fikentscher, Cellulosechemie 13, 58 til 64 og 71 til 74 (1932) i 0,5 % kogsaltopløsning ved en temperatur på 25°C; derved betyder $K = k \cdot 10^3$.

1. Fremstilling af polymerisaterne

10 EKSEMPEL 1.1

- I en kolbe, der var forsynet med en omrører, et termometer og et apparat, der bevirkede, at man kunne arbejde under nitrogen, opløste man 80 g (1125 mM) vinylformamid i 385 g vand. Derpå tilførte man 1,3 g (4,8 mM) 2,2'-azo-bis-(2-amidinopropan)-hydrochlorid, fjernede oxygenet ved
15 at indlede nitrogen og opvarmede inden for en halv time reaktionsblandingen til en temperatur af 60°C. Denne temperatur blev opretholdt i 5 timer. Derpå androg omsætningen 99,3 %.

- 20 Den således fremkomne viskose polymerisatopløsning (K-værdi 81) blandedes derpå med 450 g 10 % natronlud (1125 mM) og opvarmedes i 5 timer til en temperatur på 80°C. Man opnåede derved et polymerisat, i hvilket samtlige formylgrupper var fraspaltet (hydrolysegrad = 90 %).
25 I alt opnåede man 916 g af en vandig polymeropløsning, hvis viskositet androg 140 mPa (Brookfield, 25°C).

EKSEMPEL 1.2

- I det i eksempel 1 beskrevne apparatur opløstes 80 g N-vinylformamid i 385 g vand, og der polymeriseredes ved
30 tilsætning af 0,65 g 2,2'-azo-bis-(2-amidinopropan)-hydrochlorid inden for 5 timer ved en temperatur på 55°C indtil en omsætning på 98,1 %. Det derved fremkomne polymerisat (K-værdi 95) opvarmedes med 23 g 36 % saltsyre

(227 mM) i 3 timer til 80°C. Man opnåede 489 g af en polymeropløsning, af hvis polymerisat formylgrupperne var fraspaltet i et omfang på 20%. Viskositeten af opløsningen androg 16000 mPa (Brookfield, 25°C).

5 EKSEMPEL 1.3

I det i eksempel 1 angivne apparatur opløstes 80 g N-vinylformamid i 385 g vand, blandedes med 0,65 g af den i eksempel 1 angivne azoforbindelse som polymerisations-initiator og opvarmedes inden for 1 time til en temperatur på 55°C. Polymerisationen gennemførtes inden for 5 timer ved 55°C. For at fuldstændiggøre omsætningen opvarmede man reaktionsblandingen i tilslutning til polymerisationen i endnu en halv time til en temperatur på 60°C. Derpå androg omsætningen 100%. Det således fremkomne polymerisat (K-værdi 120) hydrolyseredes derpå med 68,5 g 36% saltsyre (676 mM) i 2 timer ved 90°C. Man opnåede 534,5 g af en vandig polymeropløsning, hvis viskositet androg 10500 mPa (Brookfield, 25°C). 60 % af formylgruppen af det til hydrolyse anvendte polymerisat var fraspaltet.

20 EKSEMPEL 1.4

I en kolbe, der var forsynet med en omrører, et termometer og et apparat, der bevirkede, at man kunne arbejde under nitrogen, opløste man 1410,8 g N-vinylformamid i 7888,4 g vand. Dertil satte man 8,97 g 2,2'-azo-bis-(2-amidinopropan)-hydrochlorid, fjernede oxygenet ved indledning af nitrogen og opvarmede reaktionsblandingen inden for 1,4 timer til en temperatur på 50°C. Denne temperatur blev opretholdt i 7 timer. Derpå androg omsætningen 99,6 %.

Den således fremkomne viskose polymerisat-opløsning (K-værdien af homopolymerisatet androg 120) opvarmedes derpå med 1715,4 g koncentreret saltsyre i 4 timer til en temperatur på 90°C. Man opnåede et polymerisat, der indeholdt 10 molprocent N-vinylformamid- og 90 molprocent N-vinylamin-enheder i indpolymeriseret tilstand (90 % af formamidgrupperne af polymerisatet var hydrolyseret, K-værdien var 120).

EKSEMPEL 1.5

I det i eksempel 1.4 beskrevne apparatur polymeriseredes 1410,8 g N-vinylformamid i 7888,4 ml vand ved en temperatur på 50°C under anvendelse af 2,2'-azo-bis-(2-amidinopropan)-hydrochlorid som polymerisationsinitiator. Polymerisationen var afsluttet efter 7 timers forløb, og omsætningen androg 99,6 %.

Til den viskose polymeropløsning (K-værdi af polymerisatet var 120) tilsatte man 1143,6 g koncentreret saltsyre og opvarmede reaktionsblandingen i 4 timer til en temperatur på 90°C. Man opnåede et polymerisat, der indeholdt 40 molprocent N-vinylformamid-enheder og 60 molprocent aminoethylen-enheder i indpolymeriseret tilstand (60 % af N-formylgrupperne var hydrolyseret, K-værdi 120).

15 EKSEMPEL 1.6 (sammenligning)

Som flokkuleringsmiddel i henhold til kendt teknik anvendte man polydimethyl-aminoethyl-methacrylat-hydrochlorid med en K-værdi på 160.

20 2a. Anvendelse af polymerisaterne som retentionsmiddel, afvandingshjælpemiddel og flokkuleringsmiddel

Man anvendte følgende polymerisater:

Polymer I:

Kommerciel, højmolekylær polyethylenimin.

Polymer II:

25 Polyamidoamin af adipinsyre og diethylentriamin, der blev podet med ethylenimin og tværbundet med polyethylenglycol-dichlorhydrinether med 9 ethylenoxidenheder, jævnfør eksempel 3 i DE-PS 2 434 816.

Polymer III:

30 Polymerisat ifølge eksempel 1.3.

Polymer IV:

Polymerisat ifølge eksempel 1.2.

Polymer V:

Polymerisat i henhold til eksempel 1.1.

5 Polymer VI:

Polymerisat i henhold til eksempel 1.3, hvor der dog kun blev polymeriseret til en K-værdi på 102, og hvor 82 % af formylgrupperne blev frahydrolyseret ved forsæbning med saltsyre.

10 Polymer VII:

Polymerisat af N-methyl-N-vinylformamid, der havde en K-værdi på 106, og som var forsæbet med saltsyre i et omfang på 75 % (fremstillet i henhold til eksempel 2 i DE-OS 16 92 854).

15 EKSEMPEL 2.1

Til 1 liter af en træ- og kaolinholdigt avispapirmasse med stofmassefylde 2 g/l med en pH-værdi på 7,8 tilsatte man forskellige mængder af de polymere, der skal undersøges, og bestemte ved hjælp af Schopper-Riegler-apparatet malegraden SR samt afvandningstiden, dvs. det tidsrum, inden for hvilket der løb 700 ml sigtevand ud af apparatet. I tabel 1 er de anvendte polymerisater samt de dermed opnåede resultater angivet.

TABEL 1

	Malegrad (SR) og afvandningstid (s) ved					
	0,02%	0,06%	0,1%	0,02%	0,06%	0,1%
	Polymertil sætning					
Ingen tilsætning		64			99,2	
Polymer I (sammenligning)	57	45	40	75,2	47,4	39,4
Polymer II (sammenligning)	54	40	36	67,2	39,6	32,5
Polymer III (ifl.opfindelsen)	46	33	30	51,0	28,8	24,8

EKSEMPEL 2.2

For at undersøge den afvandingsaccelererende virkning af den polymere V gik man frem som angivet i eksempel 1. Som sammenligning med kendt teknik tjente den polymere II. Resultaterne er angivet i tabel 2.

TABEL 2

	Malegrad (SR) og afvandingsstid (s) ved			
	0,06%	0,1%	0,06%	0,1%
	Polymertilføjet			
Ingen tilføjet	66		107,5	
Polymer II (sammenligning)	50	41	56,8	41,4
Polymer V	47	38	51,0	36,3

EKSEMPEL 2.3

Til 1 liter papirmasse af 80 % bleget sulfitcellulose og 20 % kaolin, der indeholdt 0,5 % alun, og som havde en pH-værdi på 6, satte man forskellige mængder af de i tabel 3 angivne polymere og fremstillede derpå ved hjælp af en Rapid-Köthen-arkdanner papirark. Fladevægten og fyldstofindholdet af papirarkene, der blev bestemt ved foraskning, er kriterier for den polymeres aktivitet. Jo højere fladevægten og fyldstofindholdet af papirarket er, desto bedre må aktiviteten af retentionsmidlet bedømmes.

TABEL 3

	Fladevægt (g/cm ²) og askeindhold (%) ved					
	0,02%	0,04%	0,06%	0,02%	0,04%	0,06%
	Polymertilføjet					
Ingen tilføjet	58,0			4,2		
Polymer I (sammenligning)	61,3	62,1	62,6	7,7	9,1	9,7
Polymer II (sammenligning)	62,3	64,1	64,5	9,6	11,7	12,0
Polymer III	67,6	69,9	70,8	12,0	14,7	14,7

EKSEMPEL 2.4

Fyldstofretentionen bestemtes på en papirmasse, der bestod af 80 % bleget sulfitcellulose og 20 % kaolin og indeholdt 1,5 % alun. Papirmassens pH androg 4,8. Fyldstofretentionen bestemtes i henhold til angivelserne i eksempel 3. Aktiviteten af den polymere IV sammenlignedes med de kendte retentionsmidler I og II. Resultaterne er sammenstillet i tabel 4.

TABEL 4

	Askeindhold ved		
	0,02%	0,04%	0,06%
	Polymertil sætning		
Ingen tilsætning		3,7	
Polymer I (sammenligning)	5,8	6,3	7,0
Polymer II (sammenligning)	8,8	9,5	9,9
Polymer IV	10,9	11,9	12,6

EKSEMPEL 2.5

10 For at bestemme flokkuleringsvirkningen og spildvandsklaringen af de polymere ifølge opfindelsen blandede man en finstofrig papirmasse, der pr. liter indeholdt 1 g sulfitcellulose og 0,25 g kaolin med forskellige mængder af de i tabel 5 angivne polymere. Efter omrøringen og sedimentationen af

15 suspensionen bestemte man i hvert tilfælde gennemsigtigheden af det ovenstående, klare vand ad fotometrisk vej. Resultaterne er angivet i tabel 5.

TABEL 5

	Gennemsigtighed (%) ved	
	0,02%	0,04%
	Polymertil sætning	
Ingen tilsætning		19,0
Polymer I (sammenligning)	42,0	60,8
Polymer II (sammenligning)	41,9	52,1
Polymer III	57,5	77,8

EKSEMPEL 2.6

- Til 1 liter træ- og kaolinholdigt avispapirmasse med massefylde 2 g/liter med en pH-værdi på 7,8 tilsatte man forskellige mængder af de polymere, man skulle undersøge, og bestemte ved hjælp af Schopper-Riegler-apparatet malegraden (SR) samt afvandingstiden, dvs. den tid, i løbet af hvilken der løb 700 ml sivvand ud af apparatet. I tabel 6 er de anvendte polymerisater samt de med disse opnåede resultater angivet.

TABEL 6

	Malegrad (SR) og afvandingstid (s) ved					
	0,02%	0,06%	0,1%	0,02%	0,06%	0,1%
	Polymertilsetning					
Ingen tilsætning	62			99,3		
	61			101,0		
Polymer II	51	38	34	68,0	40,1	34,0
(sammenligning)	51	39	34	68,2	40,2	34,0
Polymer VII	50	50	50	66,8	64,6	66,0
(sammenligning)	50	49	50	66,5	63,8	67,0
Polymer VI	49	34	31	61,4	33,4	29,3
	49	33	31	62,0	32,3	29,5

- 10 Aktiviteten af den polymere VI, der skal anvendes ifølge opfindelsen, er forbedret i forhold til den kendte teknik, der er mest beslægtet med opfindelsen (polymer VII) på en ikke forudsigelig måde.

EKSEMPEL 2.7

- 15 Fyldstofretentionen bestemtes på en papirmasse, der bestod af 80 % bleget sulfitcellulose og 20 % kaolin, og som indeholdt 0,5 % alun. pH-værdien af papirmassen androg 6,0. Til 1 liter af denne masse satte man forskellige mængder af de i tabel 7 angivne polymere og fremstillede derpå ved hjælp af en Rapid-Köthen-arkdanner papirark. Fyldstofindholdet
- 20 af papirarkene, der blev bestemt ved foraskning, er et kriterium for aktiviteten af den polymere som retentionsmiddel.

2b. Anvendelse af polymerisaterne som flokkuleringsmiddel for slam

Af den polymere i henhold til eksempel 1.4, 1.5 og 1.6 fremstilledes 0,1% vandige opløsninger, og de undersøgtes som flokkuleringsmiddel for klareslam. Man anvendte følgende prøvningsmetoder:

(a) Bestemmelse af flokkuleringstallet og filtreringshastigheden:

500 ml af et spildvandsslam blandedes i en 1 liter målecylinder med bestemte mængder af en 0,2 % vandig flokkuleringsmiddelopløsning. Flokkuleringen indtrådte under gennemblandingen. Indholdet af målecylinderen udtømmes derpå i en Büchner-tragt og filtreredes. Man bedømte flokkuleringen visuelt ved hjælp af filteret. Derved betød:

Næppe synlig flokkulering	= flokkuleringstal 1
Ringe flokkulering	= flokkuleringstal 2
Middelgod flokkulering	= flokkuleringstal 3
god flokkulering, der i praksis for det meste er tilstrækkelig	= flokkuleringstal 4
Udmærket, optimal flokkulering	= flokkuleringstal 5

Samtidigt måltas filtratmængden efter 30, 60, 90 og 120 sekunders forløb.

(b) Flokkuleringsaktivitet:

Ved denne prøve bestemte man ligeledes i en 1 liter målecylinder den mængde flokkuleringsmiddel, der måtte tilsættes et slam for at opnå en optimal flokkulering (flokkuleringstal = 5).

EKSEMPEL 3

På et rådrende slam fra et kommunalt klareanlæg bestemte

man flokkuleringsaktiviteten for de polymere i henhold til eksemplerne 1.4 og 1.5 i sammenligning med den polymere i henhold til eksempel 1.6 i overensstemmelse med den ovenfor under (b) angivne metode. For den polymere ifølge eksempel 1.4 androg mængden til en optimal flokkulering 200 mg/liter slam, for den polymere ifølge eksempel 1.5 150 mg/liter, mens man ved anvendelse af den polymere ifølge eksempel 1.6 måtte anvende 250 mg/liter slam.

De polymere ifølge eksemplerne 1.4 og 1.5 er betydeligt mere aktive end den polymere i henhold til kendt teknik.

EKSEMPEL 4

På et rådrende slam fra et kommunalt klareanlæg bestemte man flokkuleringstallet og filtreringshastigheden for de polymere i henhold til eksempel 1.4 og 1.5 i sammenligning med den polymere i henhold til eksempel 1.6 i overensstemmelse med den under (a) angivne metode:

Polymer ifølge eks.nr.	Tilsat mængde mg/l slam	Flokkule- ringstal	Filtratmængde i ml efter			
			30	60	90	120 sek.
1.4	100	3-4				
1.4	150	4-5				
1.4	200	5	310	360	370	375
1.5	50	3-4				
1.5	100	4				
1.5	150	5	325	370	380	390
Sammen- ligning						
1.6	150	3	325	370	380	390
1.6	200	4				
1.6	250	5	230	325	350	370

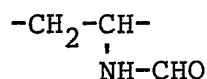
P a t e n t k r a v :

1. Lineære, basiske polymerisater, k e n d e t e g n e t ved et indhold af

90 til 10 molprocent enheder med formel



10 til 90 molprocent enheder med formel



5 og en K-værdi i henhold til Fikentscher på 10 til 200 (målt i 0,5 % vandig kogsaltopløsning ved 25°C).

2. Fremgangsmåde til fremstilling af de lineære, basiske polymerisater ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man polymeriserer forbindelsen med formel $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}-\text{CHO}$ (N-vinylformamid) i nærværelse af radikaliske polymerisationsinitiatorer til polyvinylformamider, og at man solvolyserer de således fremkomne polymerisater ved temperaturer fra 20 til 200°C i nærværelse af syrer eller baser under fraspaltning af 10 til 90 % af formylgrupperne fra
15 homopolymerisatet af N-vinylformamidet.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at man polymeriserer vinylformamid i vandig opløsning under anvendelse af polymerisationsinitiatorer på basis af vandopløselige azoforbindelser, og at man solvolyserer
20 de således fremstillede polymerisater i en alkohol eller vand.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 2 og 3, k e n d e t e g n e t ved, at der pr. formylgruppeækvivalent af det ved polymerisationen fremkomne polyvinylformamid anvendes 0,05

til 1,5 ækvivalenter af en mineralsyre eller af en base.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t
ved, at der pr. formylgruppeækvivalent af det ved polyme-
risationen fremkomne polyvinylformamid anvendes 0,4 til
5 1 ækvivalent af en mineralsyre.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t
ved, at der pr. formylgruppeækvivalent af polyvinylform-
amiderne anvendes 0,4 til 1 ækvivalent af en base.

7. Anvendelse af de lineære, basiske polymerisater ifølge
10 krav 1 som retentionsmiddel, afvandingshjælpemiddel og
flokkuleringsmiddel ved fremstillingen af papir eller som
flokkuleringsmiddel for slam.