



(12) **PATENT**

(19) **NO**

(11) **328101**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

D21H 23/14 (2006.01)

D21H 21/10 (2006.01)

C08F 2/32 (2006.01)

D21H 17/42 (2006.01)

D21H 17/44 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	19993146	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	1997.12.30 PCT/GB97/03455
(22)	Inng.dag	1999.06.24	(85)	Videreføringsdag	1999.06.24
(24)	Løpedag	1997.12.30	(30)	Prioritet	1996.12.31, US, 34247
(41)	Alm.tilgj	1999.06.24			
(45)	Meddelt	2009.12.07			
(73)	Innehaver	Ciba Specialty Chemicals Water Treatments Ltd, P O Box 38 Low Moor, BD120JZ BRADFORD, WEST YORKSHIRE, GB			
(72)	Oppfinner	John Oliver Stockwell, 2 Cotswold Drive, Liversedge, West Yorkshire WF15 8EG, England, GB Michael Heard, Suffolk, VA, US Gordon Chen, Suffolk, VA, US			
(74)	Fullmektig	Zacco Norway AS, Postboks 2003 Vik, 0125 OSLO			
(54)	Benevnelse	Fremgangsmåter for fremstilling av papir og vannløselig anionisk polymer for anvendelse i denne			
(56)	Anførte publikasjoner	EP-A2-0374458 , US-A-5266164			
(57)	Sammendrag				

Papir fremstilles ved en dual oppløselig polymerprosess hvori en celluloseformig suspensjon som vanligvis inneholder alum eller kationisk koaguleringsmiddel først flokkuleres med en kationisk syntetisk polymer med høy IV eller kationisk stivelse og, etter skjærpåvirkning, reflokkulerer suspensjonen ved tilsetning av en forgrenet anionisk vannoppløselig polymer som har IV over 3 dl/g og tan delta ved 0,005 Hz på minst 0,5. Fremgangsmåten gir en forbedret kombinasjon av formasjon, retensjon og drenering.

Foreliggende oppfinnelse vedrører fremgangsmåter for fremstilling av papir (innbefattende papp), og spesielt slike fremgangsmåter hvori to polymert retensjonshjelpemidler anvendes etter hverandre, samt en vannløslig anionisk polymer.

- 5 Det er standard praksis å fremstille papir ved en fremgangsmåte som innbefatter flokkulering av en celluloseformet suspensjon ved tilsetning av polymert retensjonshjelpemiddel, drenering av den flokkulerte suspensjonen gjennom en vire for å danne et vått lag, og tørking av laget.
- 10 Visse polymere retensjonshjelpemidler viser tendens til å produsere relativt grove flokker i hvilket tilfelle retensjon og drenering kan være god, men hastigheten for tørking av det våte laget kan være mindre tilfredsstillende. Spesielt kan «formasjonen» av laget være heller dårlig. «Formasjon» er en indikasjon på anordningen av fibre innenfor laget. En meget uniform anordning betegnes som god formasjon (men er
- 15 generelt forbundet med langsom drenering) mens en ujevn fordeling av fibrer i arket generelt anses som dårlig formasjon, men viser tendens til å være forbundet med rask drenering.

- Det er generelt kjent at økning av molekylvekten av et polymert retensjonshjelpemiddel
- 20 som tilsettes umiddelbart før drenering, vil vise tendens til å øke dreneringshastigheten, men vise tendens til å ødelegge formasjon.

- Normal praksis dikterer at polymert retensjonshjelpemiddel polymerer bør være så oppløselige som mulig og de dannes derfor ofte ved polymerisasjon av vannoppløselig
- 25 monomer eller monomerblanding i fravær av noe tverrbindende eller forgrenende middel.

- Det er vanskelig å oppnå den optimale balansen mellom retensjon, drenering, tørking og formasjon ved å tilsette et enkelt polymert retensjonshjelpemiddel og det er nå vanlig
- 30 praksis å tilsette to forskjellige materialer etter hverandre.

- For få spesialiserte anvendelser er den foretrukne fremgangsmåten et «oppløselig dualt polymer» retensjonssystem hvori to vannoppløselige polymerer anvendes etter hverandre. Generelt har ett en høyere molekylvekt enn det andre. I hvert tilfelle er
- 35 begge polymerer vanligvis så lineære og så oppløselige som det er mulig å oppnå på fornuftig måte. Generelt er den første komponenten et kationisk koaguleringsmiddel med høy ladningsdensitet, og lav molekylvekt så som polyamin eller poly DADMAC og

den andre er et oppløst anionisk flokkuleringsmiddel av lav ladningsdensitet, høy molekylvekt.

Forskjellige fra «oppløselig dual polymer» retensjonssystemer er «mikropartikulære»
5 retensjonssystemer hvori et første polymert retensjonshjelpemiddel av høy molekylvekt (generelt kationisk) tilsettes til suspensjonen, de resulterende flokkene nedbrytes mekanisk ved værpåvirkning eller annen omrøring av suspensjonen, og den flokkulerte suspensjonen reflokkuleres deretter ved tilsetning av et vannoppløselig, mikro-
partikulært, materiale som vanligvis er anionisk og motionisk polymeren. Fremgangs-
10 måter hvori det mikropartikulære materialet er bentonitt er beskrevet i EP 235.893 og er kommersialisert under handelsnavnet «Hydrocol». Det polymere retensjonshjelpemiddelet er vanligvis en fullstendig oppløst lineær polymer, men det kan inneholde uoppløselige polymerpartikler i henhold til EP-A-202.780 eller fremgangsmåten og materialet kan være som beskrevet i US-A-5.393.381.

15 Det er også mulig å anvende silisiumoksid og forskjellige silikaforbindelser i stedet for bentonitt, og å anvende det uoppløselige mikropartikulære materialet etter et oppløselig dualt polymersystem (kationisk lav molekylvekt etterfulgt av anionisk av høy molekylvekt).

20 I EP 235.893 er forskjellige vannuoppløselige polymere emulsjoner vist å være mindre heldige erstatninger for bentonitt som det vannuoppløselige mikropartikulære materialet. I EP 499.448 er bentonitt og forskjellige vannuoppløselige mikropartikulære materialer nevnt for aggregering av flokkene, men det er også nevnt at en vannopp-
25 løselig anionisk polymer kan anvendes i stedet for bentonitt (slik at det derved dannes et oppløselig dualt polymersystem).

US 5.167.766 og 5.274.055 omtaler kjente mikropartikulære systemer hvori det uoppløselige mikropartikulære materialet er bentonitt eller silikasol og foreslår to
30 forskjellige mikropartikulære systemer hvori det mikropartikulære materialet er i form av polymere mikroporler i den celluloseformige suspensjonen. Det er beskrevet to forskjellige systemer.

I ett system har mikroporlene en størrelse på mindre enn 60 nm, de er ikke tverrbundet
35 og de er vannuoppløselige som et resultat av at de er fremstilt fra vannuoppløselige monomerer. For eksempel er de lineære, uoppløselige perlene eksemplifisert ved polystyren.

I det andre systemet har mikroperlene en størrelse på mindre enn 750 nm (0,75 µm) og er beskrevet som tverrbundne mikroperler.

- 5 Det er angitt at retensjonseffektiviteten av disse tverrbundne mikroperlene skyldes «små kjeder eller haler som rager ut fra den grunnleggende tverrbundne polymeren» (American Cyanamid US 5.274.055 kolonne 4, linje 4). Det er klart at de tverrbundne mikroperlene i US 5.167.766 og 5.274.055, som konvensjonelt med mikropartikulære prosesser, er vannoppløselige materialer som har tilstrekkelig strukturell integritet til at
- 10 de forblir som mikroperler på tross av de fremragende små trådene eller halene fra mikroperlene i oppløsningen. Disse patentene betoner viktigheten av at partikkelstørrelsen er mindre enn ca. 750 nm og det er data som demonstrerer langt underlegne resultater når partikkelstørrelsen er over 1 µm. Siden størrelsen vil være irrelevant dersom perlene oppløses er dette en ytterligere indikasjon på at mikroperlene må
- 15 fungere som partikkel-formige, uoppløste materialer.

- Det er angitt at mengden av tverrbindende middel som anvendes for å fremstille mikroperlene bør være «over ca. 4 molar ppm» og må være «tilstrekkelig til å sikre en tverrbundet sammensetning» (American Cyanamid US 5.274.055 kolonne 5, linje 22 og
- 20 kolonne 6, linje 59) og er fortrinnsvis 20 til 4000 ppm.

- Det er velkjent at det, ved egnet valg av polymerisasjonsmaterialene og betingelsene, er mulig å oppnå enten en forgrenet vannoppløselig polymer eller en tverrbundet polymer som inneholder eller består av vannoppløselige materialer. For eksempel er
- 25 vannoppløselige forgrenede polymerer beskrevet i American Cyanamid EP-A-374.458. Hvorvidt en vannoppløselig forgrenet polymer (som i EP-A-374.458) eller en vannoppløselig tverrbundet polymer (som i US 5.274.055) oppnås avhenger av polymerisasjonsbetingelsene, materialene og mengdene. American Cyanamid US 5.274.055 omtaler både kationiske tverrbundne mikroperler og anioniske tverrbundne
- 30 mikroperler. Mengden av tverrbindende middel som anvendes i de kationiske mikroperlene er 100 ppm (eksempler 37 og 38), men mengdene av tverrbindende middel anvendt for fremstilling av de anioniske mikroperlene er i eksemplene alltid større enn dette, og spesielt er de alt i området 349 ppm til 1381 ppm. Den eneste antydningen i US 5.274.055 om at lavere mengder tverrbindende middel kan være
- 35 anvendbart for å tilveiebringe de tverrbundne mikroperlene, bygger på den uttalelsen at mikroperlene kan fremstilles som i US 5.171.808. Dette lærer igjen anvendelsen av en mengde som er tilstrekkelig til å sikre en tverrbundet sammensetning og som er minst 4

ppm og alle eksemplene viser en mengde på fra 349 ppm til 10.000 ppm, bortsett fra et anionisk eksempel med 97 ppm og et kationisk eksempel med 100 ppm.

US 5,266,164 beskriver en vannløselig anionisk flokkulant som imidlertid er uforgrenet.

5

Det angis i US 5.274.055 at de tverrbundne mikroperlene fortrinnsvis har en oppløsningsviskositet på 1,1 til 2 mPa.s. Dette er en saltvannsoppløsning viskositet målt på en 0,1 vekt-% polymeroppløsning i 1M natriumklorid ved 25°C ved anvendelse av Brookfield UL adaptor ved 60 opm, og de anioniske eksemplene har verdier på 1,06 til
10 1,37 mPa.s.

Det skal bemerkes at for hensiktsmessighets skyld, anvendes ordet «oppløsning» for å beskrive vandig sammensetning oppnådd ved blanding av polymeren med vann og å la blandingen nå tilnærmet lik vekt selv om «oppløsningen» nødvendigvis inneholder
15 uoppløste mikroperler. Følgelig anvendes ordet «oppløsning» gjennom foreliggende beskrivelse for å indikere en tilnærmet ekvilibrert vandig sammensetning uansett om det er en sann oppløsning eller en vandig dispersjon av uoppløste mikroperler eller store perler.

20 Man er oppmerksom på kommersialiseringen av materialer for en mikropartikulær fremstillingsprosess hvori det endelige trinnet omfatter tilsetning av tverrbundne vannuoppløselige mikroperler under handelsnavnet «Polyflex CS» og dette antas å være med å ligge innenfor rammen av US 5.167.766 og US 5.274.055. Sveipeelektron-
mikroskop-undersøkelse av ekvilibrerte oppløsninger av «Polyflex CS» viser til at
25 nærværet av i det vesentlige sfæriske uoppløste partikler som har en størrelse under 750 nm. Dette gir videre bekreftelse på at disse to patentene er ment å tilveiebringe et vannuoppløselig, mikropartikulært retensjonssystem på noe tilsvarende måte som det som tidligere ble tilveiebrakt ved anvendelse av uoppløselig bentonitt eller silikasil. Følgelig forhindrer tverrbindingen av partiklene i å oppløse til sandoppløsning under
30 ekvilibrering med vann, og i stedet beholder de en synlig mikro-partikulær form, som er i form av faste partikler når de tørkes.

Disse fremgangsmåtene, ved anvendelse av tverrbundne uoppløselige mikroperler, kan gi tilfredsstillende retensjon og formasjon spesielt når de gjennomføres på
35 celluloseformige suspensjoner inneholdende signifikante mengder alun. Imidlertid vil det være ønskelig å oppnå forbedret retensjon samtidig som tilfredsstillende formasjon opprettholdes, sammenlignet med disse prosessene. I tillegg ville det være ønskelig å

oppnå en forbedret kombinasjon av retensjon og formasjon sammenlignet med oppløselige dual polymer prosesser.

Ved foreliggende oppfinnelse er det nå tilveiebrakt en oppløselig, dual polymerprosess
5 med høy molekylvekt som oppfyller disse formålene.

Oppfinnelsen vedrører således en fremgangsmåte for fremstilling av papir omfattende flokkulering av en celluloseholdig suspensjon med et vannoppløselig, kationisk, første polymert retensjonsmiddel for å danne celluloseformige flokker, mekanisk nedbrytning
10 av flokkene, reflokkulering av suspensjonen ved tilsetning av en oppløsning av et vannoppløselig, anionisk, andre polymert retensjonshjelpemiddel fremstilt ved polymerisering av en vannoppløselig anionisk etylenisk mettet monomersats under polymerisasjonsbetingelser, under dannelse av et ark ved drenering av den reflokkulerte suspensjonen og tørking av arket, særpreget ved at det vannoppløselige anioniske
15 polymere retensjonshjelpemiddelet

- (a) er en forgrenet vannoppløselig polymer fremstilt ved innbefatning av forgreningsmiddel i monomersatsen, og
- 20 (b) har intrinsisk viskositet over 3 dl/g og
- (c) har en tan delta reologisk oscillasjonsverdi på en 1,5% oppløsning ved 0,005 Hz på minst 0,5, eller har et avionisert SLV viskositetstall som er minst tre ganger salt-SLV viskositetstallet for polymeren fremstilt under de samme
25 polymerisasjonsbetingelsene fra den samme monomersatsen i fravær av forgreningsmiddel.

Videre vedrører oppfinnelsen også en vannoppløselig anionisk polymer, særpreget ved at den er fremstilt ved revers faseemulsjonspolymerisasjon av en vannoppløselig
30 etylenisk umettet anionisk monomersats og 0,5 til 10 ppm molar av forgreningsmiddel i nærværet av fra 0 til under 50 ppm kjedeoverføringsmiddel og hvori polymeren har

- (a) intrinsisk viskositet over ca. 3 dl/g og
- 35 (a) (b) tan delta reologisk oscillasjonsverdi ved 0,005 Hz på over 0,7.

Polymeren fremstilles ved å omsette monomeren eller monomerblandingen under polymerisasjonsbetingelser på konvensjonell måte, bortsett fra at forgreningsmiddel innbefattes i monomersatsen. Mengden av forgreningsmiddel og polymerisasjonsbetingelsene hvorunder monomersatsen omsettes for å danne polymeren, velges på en slik måte at polymeren er en vannoppløselig forgrenet polymer og ikke er en vannoppløselig tverrbundet polymer. Dersom polymeren spesielt fremstilles ved revers faseemulsjonspolymerisasjon og tverrbindes vil polymeren i stedet for å være forgrenet og helt ut vannoppløselig (ifølge oppfinnelsen) oppføre seg som et partikkelformig materiale eller mikroporlepolymer i den vandige celluloseformige suspensjonen i stedet for å oppføre seg sann oppløsningspolymer.

En mulighet for å indikere at den forgrenede polymeren oppfører seg som en oppløsningspolymer fremfor en mikropartikulær polymer, er med henvisning til tan-delta verdien, som omtalt i større detalj nedenfor. Lave verdier under de angitte betingelsene indikerer at polymeren er partikkelformig fremfor sant oppløst. Følgelig er en mulighet for å indikere at den forgrenede polymeren er i oppløsning, som ved oppfinnelsen, fremfor å være i form av tverrbundne partikler, observasjon av at den definerte tan-delta verdien er relativt høy (over 0,5 og fortrinnsvis over 0,7).

En annen mulighet for å indikere at polymeren er i sann oppløsning fremfor å være mikro-partikulær, er ved å observere at det avioniserte SLV viskositetstallet for den forgrenede polymeren er minst tre ganger verdien for salt-SLV viskositetstallet av en polymer fremstilt ved å omsette den samme monomersatsen (men i fravær av forgreningsmiddel) under de samme polymerisasjonsbetingelsene. Dette refereres til nedenfor som «tilsvarende uforgrenet polymer».

Ved å referere til «samme monomersats» og «samme polymerisasjonsbetingelser» menes det at satsen og betingelsene er så konstant som rimeligvis mulig ved kommersiell fremstilling (bortsett fra ønskede variasjoner i mengden av forgreningsmiddel og dersom relevant, kjedeoverføringsmiddel).

Som et resultat av anvendelse av en vannoppløselig forgrenet anionisk polymer i sluttrinnet, i stedet for å anvende en anionisk tverrbundet partikkelformig polymer ifølge US 5.274.055, gir forbindelsen forbedret retensjon og drenering mens den opprettholder tilfredsstillende formasjon. Som et resultat av anvendelsen av en vannoppløselig forgrenet polymer i stedet for en konvensjonell i det vesentlige lineær anionisk polymer av høy molekylvekt, tilveiebringer forbindelsen forbedret formasjon og kan i tillegg gi

en forbedring i retensjon og drenering. Følgelig tilveiebringer oppfinnelsen en forbedret kombinasjon av formasjon, retensjon og drenering sammenlignet med en dual polymer-prosess hvori sluttrinnet er en konvensjonell lineær anionisk polymer og sammenlignet med en mikropartikulær prosess for i sluttrinnet å tilveiebringes ved en tverrbundet anionisk mikroperle som i US 5.274.055.

Spesielt er det mulig å oppnå retensjons- og dreneringsverdier som er like god som, eller bedre enn, verdiene som kan oppnås ved å anvende den tilsvarende uforgrenede polymeren, men det er mulig å oppnå en signifikant forbedring i formasjonsegenskaper, relativt til de som kan oppnås når den tilsvarende uforgrenede polymeren anvendes.

Det er viktig ved oppfinnelsen å innbefatte forgreningsmiddel i monomersatsen for den andre polymeren, men det er også viktig at mengden forgreningsmiddel holdes ved meget lave verdier. Dersom mengden er mindre enn ca. 0,5 til 1 ppm, vil den ønskede forbedrede formasjonen ikke oppnås, men dersom mengden er for høy, vil den ønskede forbedringen ved avvanning og retensjonsverdier ikke bli oppnådd. Dersom f.eks. mengden er for høy, så vil den anioniske polymeren oppføre seg som en uoppløselig tverrbundet mikropartikulær polymer i stedet for å oppføre seg som en oppløselig forgrenet polymer som gir forbedret avvanning og retensjon.

Dersom mengden av forgreningsmiddel er for lav (for en hvilken som helst spesiell kombinasjon av monomerblanding, polymerisasjonsbetingelser og forgreningsmiddel) så vil den ønskede forbedringen i formasjonen ikke oppnås sammenlignet med formasjonen som kan oppnås med den tilsvarende polymeren fremstilt i fravær av forgreningsmiddelet, og som derfor har høyere IV. Dersom mengden av forgreningsmiddel er for høy, så vil drenerings- og retensjonsverdiene være underlegne.

Den nøyaktige mengden som anvendes ved fremstillingen av det anioniske polymer i retensjonshjelpemiddelet avhenger av det spesielle forgreningsmiddelet som anvendes og av polymerisasjonsbetingelsene som anvendes. Som nevnt nedenfor, er det spesielt mulig å tilsette kjedeoverføringsmiddel, i hvilket tilfelle mengden av forgreningsmiddel som anvendes kan være høyere enn mengden som ville vært anvendt i fravær av kjedeoverføringsmiddel.

Forgreningsmiddelet kan være et forgreningsmiddel som forårsaker forgrening ved reaksjon via karboksyl- eller andre sidestående grupper (f.eks. et epoksid, silan, flerverdige metall eller formaldehyd, men fortrinnsvis er forgreningsmiddelet en

polyetylenisk umettet monomer som er innbefattet i monomerblandingen hvorfra polymeren dannes. Tverrbindingsmiddelet kan være et difunksjonelt materiale så som metylen bis akrylamid eller det kan være et trifunksjonelt, tetrafunksjonelt eller høyere funksjonelt forgreningsmiddel, f.eks. tetraallylammoniumklorid. Fortrinnsvis er det
5 vannoppløselig.

Mengden av polyetylenisk forgreningsmiddel er generelt under 10 ppm og mest foretrukket under 5 ppm. Best resultater kan oppnås med rundt 0,5 til 3 eller 3,5 ppm eller 3,8 ppm, men i noen tilfeller er mengder over 4,1 eller 4,2 ppm opp til 7 eller sogar
10 10 ppm eller høyere, egnede. Følgelig er i noen tilfeller mengder opp til 20 ppm nyttige, eller sågar opp til 30 eller 40 ppm (generelt i nærvær av et overføringsmiddel), men lavere mengder er vanligvis påkrevd for å overholde tan delta grenser. Med mindre annet er angitt, angis, gjennom beskrivelsen, mengden av forgreningsmiddel som mol forgreningsmiddel pr. million mol monomer (dvs. ppm molar).

15 Den forgrenede polymeren ifølge oppfinnelsen kan fremstilles under polymerisasjonsbetingelser hvori det er ment at det ikke bør være noe tilsatt overføringsmiddel til stede under reaksjonen. Mengden av forgreningsmiddel angitt ovenfor (f.eks. 1 til 10 ppm og fortrinnsvis 1 til 3,8 ppm) er spesielt nyttige når intet kjedeoverføringsmiddel er tilsatt.
20 Imidlertid kan det være ønskelig å tilsette noe kjedeoverføringsmiddel i hvilket tilfelle det er mulig å øke mengden av forgreningsmiddel opp til 20 eller 30 ppm eller 40 ppm, og fremdeles opprettholde de karakteristiske egenskapene og ytelsen av polymeren. Mengden av kjedeoverføringsmiddel som velges vil avhenge av det spesielle materialet som anvendes og av mengden av forgreningsmiddel, monomersatsen og
25 polymerisasjonsbetingelsene.

Selv om relativt store mengder forgreningsmiddel kan anvendes, er mengden fortrinnsvis relativt lav siden det synes som om de beste resultatene oppnås med anvendelse av lave mengder kjedeoverføringsmiddel. Et foretrukket kjedeoverførings-
30 middel er natriumhypofosfitt. Selv om store mengder kan anvendes, krever de beste resultatene generelt mengder av dette på under 50 ppm og fortrinnsvis under 20 ppm (uttrykt ved vekt basert på vekten av monomeren). De beste resultatene oppnås generelt med ikke mer enn 10 ppm. Dersom imidlertid mengden er for lav, f.eks. under ca. 2 ppm, kan det være utilstrekkelig fordel ved anvendelse av et kjedeoverføringsmiddel.

35 Et hvilket som helst av kjedeoverføringsmidlene som er egnede for anvendelser som kjedeoverføringsmidler i den vandige polymerisasjonen av vannoppløselig akryliske

monomerer (så som isopropanol eller merkaptoforbindelser) kan anvendes ifølge oppfinnelsen som et alternativ til det foretrukne materialet, hypofosfitt. Dersom et annet materiale enn hypofosfitt anvendes, bør det anvendes i en mengde valgt slik at det gir i det vesentlige den samme kjedeoverføringseffekten som de angitte mengdene for

5 hypofosfitt.

Selv om det er foretrukket å anvende lave mengder av kjedeoverføringsmiddel, er det også mulig å anvende større mengder, f.eks. 100 ppm eller mer, generelt med mindre effektive resultater, forutsatt at kombinasjonen av materialer og polymerisasjons-

10 betingelsene er slik at polymeren har de angitte fysikalske egenskapene.

En av disse er den intrinsiske viskositeten av polymeren. Denne måles ved å anvende et suspendert nivå-viskosimeter i 1M NaCl bufret til pH 7.5 ved 25°C. Den er vanligvis minst 3 eller 4 dl/g, og fortrinnsvis minst 6 dl/g. Den kan være så høy som f.eks. 18

15 dl/g, men er vanligvis under 12 dl/g og ofte under 10 dl/g.

Den foretrukne polymeren kan også karakteriseres med referanse til den tilsvarende polymeren fremstilt under de samme polymerisasjonsbetingelsene, men i fravær av forgreningsmiddel (den «tilsvarende uforgrenede polymeren»). Den uforgrenede

20 polymeren har generelt en intrinsisk viskositet på minst 6 dl/g og fortrinnsvis minst 8 dl/g. Ofte er den 16 til 30 dl/g. Mengden av forgreningsmiddel er vanligvis slik at den intrinsiske viskositeten reduseres med minst 10% og vanligvis minst 25% eller 40%, opp til 70%, eller i noen tilfeller opp til 90%, av den opprinnelige verdien (uttrykt i dl/g) for den uforgrenede polymeren omtalt ovenfor.

25

I stedet for eller i tillegg til å bygge på intrinsisk viskositet, kan polymeren også kjennetegnes ved dens Brookfield saltvanns viskositet.

Brookfield saltvannsviskositet av polymeren måles ved fremstilling av en 0,1 vekt-% vandig oppløsning av aktiv polymer i en 1M NaCl vandig oppløsning ved 25°C ved å

30 anvende Brookfield viskosimeter og utstyrt med en UL adaptor ved 60 opm. Følgelig tilsettes den pulveriserte polymeren til den 1M NaCl vandige oppløsning eller en revers fase emulsjonspolymer tilsettes til oppløsningen. Saltvannsoppløsningens viskositet er generelt over 2,0 mPa.s og vanligvis minst 2.2 og fortrinnsvis minst 2,5 m.Pa.s.

35 Generelt er den ikke høyere enn 5 mPa.s og verdier på 3 til 4 er vanligvis foretrukket. Disse måles alle ved 60opm.

- Tan delta verdien ved 0,005 Hz oppnås ved å anvende et kontrollert Stress Rheometer i oscillasjonsmodus på en 1,5% vandig oppløsning av polymer i avionisert vann etter trommelbehandling i 2 timer. Under forløpet av dette arbeidet anvendes en «Carrimed CSR 100» utstyrt med en 6 cm akrylisk konus, med en 1°58' konusvinkel og en 58 µm
- 5 trunkeringsverdi (Item ref TA 5664). Et prøvevolum på ca. 2 - 3 cc anvendes. Temperaturen kontrolleres ved $20,0^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ved anvendelse av en Peltier plate. En vinkelmessig forskyvning på 5×10^{-4} radianer anvendes over frekvenssveip fra 0,005 Hz til 1 Hz i 12 trinn på en logaritmisk basis. G' og G'' målinger registreres og anvendes for å beregne tan delta (G''/G') verdier.
- 10 Verdien av tan delta er forholdet mellom taps-(viskøs)modul G'' og lagrings-(elastisk)modul G' innenfor systemet.
- Ved lave frekvenser (0,005 Hz) antas det at hastigheten for deformasjon av prøven er
- 15 tilstrekkelig langsom til å muliggjøre at lineære eller forgrenede sammenfiltrede kjeder filteres fra hverandre. Nettverks- eller tverrbundne systemer har permanent sammenfiltrering av kjedene og viser lave verdier av tan delta over et vidt område av frekvenser. Følgelig anvendes lavfrekvens (f.eks. 0,005 Hz) målinger for å karakterisere polymeregenskapene i et vandig miljø.
- 20 De forgrenede polymerene har fortrinnsvis en tan deltaverdi ved 0,005 Hz på over 0,7. De har fortrinnsvis en verdi som rimelig nær verdien av de tilsvarende uforgrenede polymerene, dvs. polymerene fremstilt ved de samme betingelsene, men i fravær av forgreningsmiddel, og har derfor høyere IV. For eksempel har de tan delta som er minst
- 25 50% og ofte minst 80%, f.eks. opp til 120% eller mer av tan delta for de tilsvarende uforgrenede polymerene. Imidlertid menes det at når mengden av forgreningsmiddel økes signifikant, faller tan delta ved 0,005 Hz til under 0,5 og dette er uønsket. De foretrukne tan delta verdiene ved 0,005 Hz for polymerene anvendt ved oppfinnelsen er over 0,8 og fortrinnsvis over 0,9, f.eks. opp til 1,1 eller 1,3 høyere.
- 30 I stedet for, eller i tillegg til å bygge på tan delta verdier for å karakterisere polymerens frihet fra nærværet av uoppløselige tverrbundne mikropartikler, er det også mulig å bygge på forholdet mellom avionisert og salt-SLV viskositetstall.
- 35 SLV viskositetstallene ved oppfinnelsen bestemmes ved å anvende et glass suspendert nivåviskosimeter ved 25°C , og viskosimeteret velges for å være velegnet i henhold til viskositeten av oppløsningen. Viskositetstallet er $\eta - \eta_0/\eta_0$ hvor η og η_0 er

viskositetsresultatene for henholdsvis vandig polymeroppløsning og oppløsnings-
 middelblindprøver. Dette kan også betegnes som spesifikk viskositet. Det avioniserte
 SLV viskositetstallet er tallet oppnådd for en 0,05% vandig oppløsning av polymeren
 fremstilt i avionisert vann. Salt-SLV viskositetstallet er tall oppnådd for en 0,05%
 5 polymer vandig oppløsning fremstilt i 1M natriumklorid.

Det avioniserte SLV viskositetstallet er fortrinnsvis ved minst 3 og generelt minst 4,
 f.eks. opp til 7, 8 eller høyere. Best resultater oppnås når det er over 5. Fortrinnsvis er
 det høyere enn det avioniserte SLV viskositetstallet for den uforgrenede polymeren, dvs.
 10 polymeren fremstilt under de samme polymerisasjonsbetingelsene, men i fravær av
 forgreningsmiddel (og som derfor har høyere IV). Dersom det avioniserte SLV
 viskositetstallet ikke er høyere enn det avioniserte SLV viskositetstallet av den
 uforgrenede polymeren, er det fortrinnsvis minst 50% og vanligvis minst 25% av det
 avioniserte SLV viskositetstallet for den uforgrenede polymeren. Salt-SLV viskositets-
 15 tallet er vanligvis under 1. Det avioniserte SLV viskositetstallet er ofte minst 5 ganger,
 og fortrinnsvis minst 8 ganger salt-SLV viskositetstallet.

Polymerene ifølge oppfinnelsen kan fremstilles ved en hvilken som helst av de
 konvensjonelle egnede polymerisasjonsprosessene som er kjent for fremstilling av vann-
 20 oppløselige akryliske- og andre addisjonspolymerer såsom perle- eller gel-
 polymerisasjoner. Den foretrukne typen av polymerisasjonsprosess er revers fase-
 emulsjonspolymerisasjon for å danne en revers faseemulsjon av vannoppløselige
 polymerpartikler i ikke-vandig væske. Dette produktet har typisk en innledende
 partikkelstørrelse på minst 95 vekt-% under 10 μm og fortrinnsvis minst 90 vekt-%
 25 under 2 μm , f.eks. ned til 0,1 eller 0,5 μm . Det kan derfor være en konvensjonell revers
 faseemulsjon eller mikroemulsjon og kan fremstilles ved en hvilken som helst av de
 kjente teknikkene for fremstilling av slike materialer. Selv om det er foreslått i US
 5.171.808 at det er viktig at partikkelstørrelsen av dets mikroperler bør være, uttrykt ved
 antalls gjennomsnitt, under 0,75 μm , oppnås det ved oppfinnelsen tilfredsstillende
 30 resultater med partikler over 1 μm . Sannsynligvis skyldes dette at i det vesentlige alle
 partiklene av emulsjonen (dvs. i det vesentlige alt annet enn forurensninger) går i sann
 oppløsning før anvendelse. Om ønsket kan den antallsgjennomsnittlige størrelsen være
 typisk for en mikroemulsjon, f.eks. ned til 0,05 eller 0,1 μm .

35 Emulsjonen kan tilføres i den form hvori den fremstilles (som en emulsjon av vandige
 polymerdråper i olje eller annen vannublandbar væske) eller om ønsket kan den være i
 det vesentlige hydratisert for å danne en stabil dispersjon av i det vesentlige vannfrie

polymerdråper dispergert i olje. Konvensjonelt overflateaktivt middel og eventuelt polymeramfifatisk stabiliseringsmiddel kan innbefattes på kjent måte for å stabilisere emulsjonen.

- 5 Revers fase- eller annen polymerisasjonsprosess gjennomføres på en sats av den ønskede monomeren eller monomerblandingen. Monomeren eller monomerblandingen som tjener som sats for polymerisasjonen er vanligvis en vandig oppløsning.

Det er generelt foretrukket at den anioniske forgrenede polymeren er en kopolymer av 5
10 til 97 vekt-% akrylamid eller annen vannoppløselig, ikke-ionisk, etylenisk umettet monomer og 95 til 3 vekt-% etylenisk umettet karboksyl- eller sulfon- eller annen anionisk monomer. En hvilken som helst av de konvensjonelle vannoppløselige karboksyl- og sulfonmonomerene kan anvendes så som akrylsyre, metakrylsyre, krotonsyre, vinylsulfonat og AMPS. Den foretrukne anioniske monomeren er ofte
15 akrylsyre, ofte innført som natriumakrylat eller annet vannoppløselig salt. Foretrukne kopolymerer inneholder fra 20 til 80%, ofte 40 til 75 vekt-% akrylsyre (ofte som natriumakrylat) med resten i form av akrylamid.

En blanding av anioniske polymerer kan anvendes. Blandingen må oppfylle
20 definisjonen angitt for egenskapen av den andre polymeren, og fortrinnsvis oppfyller hver komponent av blandingen definisjonen.

Initiator tilsettes til satsen i en mengde og under betingelser, og satsen holdes ved en temperatur, slik at den tilsvarende uforgrenede polymeren vil ha en IV som er egnet med
25 hensyn til egenskapene som er påkrevet og mengden forgreningsmiddel og eventuelt kjedeoverføringsmiddel.

Aktiverende overflateaktivt middel kan tilsettes til polymeremulsjonen for å fremme ekvilibreringen eller aktiveringen av emulsjonen i vann.

30 Emulsjonen eller annen form av polymeren tilsettes vanligvis i form av en sann vandig oppløsning, typisk på 0,05 til 2% polymerkonsentrasjon, før polymeren tilsettes til den celluloseholdige suspensjonen.

- 35 Den celluloseformige suspensjonen kan dannes fra et hvilket som helst egnet celluloseforråd. De kationiske og anioniske retensjonshjelpemidlene tilsettes vanligvis begge til den celluloseformige suspensjonen ved et tidspunkt når det er et tynt forråd,

som typisk har et celluloseinnhold på 0,1 til 1,5, ofte 0,2 til 1% tørrvekt. Den kan være fullstendig eller i det vesentlige ufylt, eller den kan være lett eller tungt fylt, og kan f.eks. inneholde fra 3 til 50%, ofte 10 til 30%, fyllstoff basert på den tørre vekten av suspensjonen. Det resulterende papir kan være fylt eller ufylt og kan være av en hvilken
5 som helst kvalitet av papir eller papp.

Det er foretrukket at suspensjonen inneholder en oppløst aluminiumforbindelse såsom alun, aluminiumsulfat, polyaluminiumklorid eller en hvilken som helst av de andre aluminiumforbindelsene som tradisjonelt kan inkorporeres i papirfremstillingssuspensjonen som uorganisk koaguleringsmiddel. Mengden av aluminiumforbindelse er
10 vanligvis minst 100 g/t og generelt over 1 kg/t. Den kan f.eks. være opp til 10 eller sågar 50 kg/t.

Det er også mulig å anvende kationiske koaguleringspolymerer av lav molekylvekt (IV under 2 eller 3 dl/g), så som polyamin eller poly DADMAC eller polyetylenimin, i
15 stedet for eller i tillegg til alun. Det uorganiske eller polymeriske koaguleringsmiddelet innbefattes normalt i det tynne forrådet før tilsetning av det første polymere retensjonshjelpemiddelet, men kan tilsettes med eller etter det første polymere retensjonshjelpemiddelet. Polyamin er foretrukket.

20 Det kationiske, første retensjonshjelpemiddel som anvendes før den anioniske polymeren, kan være en kationisk stivelse eller annen naturlig kationisk polymer, men er fortrinnsvis syntetisk. Den bør ha en høy molekylvekt, f.eks. som konvensjonelt for kationiske retensjonshjelpemidler. Generelt er den en kopolymer av akrylamid eller en
25 annen ikke-ionisk etylenisk umettet vannoppløselig monomer med en monoetylenisk umettet kationisk monomer. Dette kan være et materiale såsom diallyldimetyl-ammoniumklorid, men er mer vanlig et dialkylaminoalkyl (met)-akrylamid eller -akrylat. Generelt er det første retensjonshjelpemiddelet en kopolymer på 30 til 90 vekt-% akrylamid og 10 til 70% vekt-% dimetylaminioetyl akrylat eller metakrylat (vanligvis
30 som syreaddisjons- eller kvaternært ammoniumsalt). Den har vanligvis en intrinsisk viskositet på minst 4 dl/g, f.eks. minst 6 dl/g og vanligvis minst 8 dl/g, f.eks. opp til 15 eller 20 dl/g.

Den kationiske polymeren er vanligvis lineær og fullt vannoppløselig. Imidlertid kan
35 den fremstilles som en tverrbundet revers faseemulsjonspolymer som beskrevet i EP 202,780 eller et hvilket som helst annet egnet kationisk retensjonshjelpemiddel med høy IV.

Tilsetningen av det første, kationiske retensjonshjelpemiddelet forårsaker flokkulering av suspensjonen. Flokkene underkastes mekanisk nedbrytning som et resultat av turbulens langs en kanal eller, mer vanlig passasje gjennom en viftepumpe eller en
5 «centriscreen» eller begge. Omfanget av nedbrytning er vanligvis omfanget påkrevet for å bryte flokkene ned til mikroflokker som er rimelig stabile mot ytterligere mekanisk nedbrytning.

Etter tilstrekkelig nedbrytning av flokkene har funnet sted, tilsettes den andre
10 komponenten av det oppløselige duale polymersystemet, nemlig oppløsningen av anionisk, forgrenet, andre polymere retensjonshjelpemiddel, til suspensjonen. Suspensjonen kan underkastes ytterligere tilsiktet skjærbelastning, men generelt pålegges liten eller ingen skjærbelastning på suspensjonen etter tilsetning av det andre retensjonshjelpemiddelet. For eksempel kan det andre retensjonshjelpemiddelet tilsettes
15 i innløpskassen eller like før innløpskassen.

Den optimale mengden av kationiske og anioniske retensjonshjelpemidler velges med hensyn til blant annet mengden og typen av alle de andre komponentene i suspensjonen, men hver er vanligvis i området 50 til 2000 g/t (gram polymer pr. tonn tørr vekt
20 suspensjon). For eksempel er mengden av den første polymeren typisk 100 eller 200 til 1500, ofte rundt 300 til 1000 g/t og mengden av den andre polymeren er ofte 50 til 2000, ofte rundt 100 til 1000 g/t. Hver polymer oppløses vanligvis i vann for å oppnå en homogen stabil sammensetning før anvendelse.

25 Det er funnet at anvendelsen av det oppløselige duale polymerretensjonssystemet ifølge oppfinnelsen ved anvendelse av den definerte polymeren, gir en meget verdifull kombinasjon av retensjon, drenering og formasjonsytelse. Spesielt finnes det at retensjons- og dreneringsytelse øker ettersom mengden av forgreningsmiddel økes fra 0 opp til en lav verdi hvorved retensjonen og dreneringen når toppunktet, ytterligere
30 økning i mengden av forgreningsmiddel viser deretter tendens til å resultere i redusert retensjon og dreneringsytelse. Dette toppunktet kan finne sted ved rundt 2 til 3,5 ppm forgreningsmiddel (av et polyetylenisk umettet forgreningsmiddel), men i visse tilfeller kan det finne sted ved høyere verdier så som opp til 7 eller sågar 10 ppm, ofte i fravær av kjedeoverføringsmiddel, men i noen tilfeller noe høyere i nærvær av
35 kjedeoverføringsmiddel.

Det er funnet at den generelle tendensen for retensjonsytelsen meget nær følger den generelle tendensen for avionisert SLV eller Brookfield viskositet og tan delta ved 0,005 Hz. Spesielt er det funnet at når mengden av forgreningsmiddel økes til verdier hvorved den avioniserte SLV viskositeten og tan delta verdien har falt betydelig fra toppverdien ned til en verdi svarende til den som oppnås ved f.eks. 100 eller 200 ppm forgreningsmiddel (i fravær av kjedeoverføringsmiddel), oppnås underlegne resultater.

Det er klart at ved foreliggende oppfinnelse oppnås den overlegne retensjonen og dreneringsegenskapene som et resultat av at polymermolekylene har en forgrenet tilstand, i motsetning til å være i et uoppløselig nettverk eller uoppløselig mikroporle tilstand, som i US 5.167.766 eller 5.171.808. Ved foreliggende oppfinnelse synes det følgelig som om de individuelle forgrenede molekylene er tilstrekkelig lineære til at de kan bevege seg uavhengig av hverandre, på tilnærmet samme måte som individuelle lineære molekyler kan bevege seg uavhengig av hverandre.

Som forklart ovenfor kan, når man tar hensyn til et konvensjonelt lineært polymert retensjonshjelpemiddel, en forbedret retensjonsytelse ventes med forøket IV og forøket avionisert oppløsningsviskositet, men denne økning i retensjon er generelt ledsaget av en nedbrytning i formasjon. Ved foreliggende oppfinnelse er det uventet funnet at økningen i retensjon og avionisert oppløsningsviskositet ledsages av en betydelig bedring i formasjonen (ved konstant polymerdose).

Så vidt man kjenner til er dette det første tilfellet hvor forgrening av polymeren ledsages av en forbedring i papirfremstillingstester både med hensyn til retensjon og ved formasjon, ved konstant polymerdosering. Videre er retensjonen betydelig bedre, og formasjonen er ikke signifikant verre, enn det som oppnås når polymeren videre er modifisert ved inkorporering av langt større mengder forgreningsmiddel for å oppnå en tverrbundet, uoppløselig, mikroporlestruktur, f.eks. som beskrevet i US 5.171.808.

Siden fremgangsmåten gir forbedret retensjon er det mulig å redusere mengden polymer mens tilfredsstillende retensjon opprettholdes, og denne reduksjonen i polymerdosering kan føre til ytterligere forbedring i formasjon.

I det følgende angis eksempler.

Eksempel 1

En uforgrenet polymer dannes ved revers faseemulsjonspolymerisasjon på konvensjonell måte fra 40 vekt-% natriumakrylat og 60 vekt-% akrylamid. Den resulterende emulsjonen underkastes azeotropisk destillasjon for å danne en stabil dispersjon av i det vesentlige ikke-vandige polymerdråper, som har en størrelse hovedsakelig under 2 μm , dispergert i olje.

- 10 Fremgangsmåten gjentas et antall ganger med forskjellige mengder metylen-bisakrylamid innbefattet i blandingen av natriumakrylat og akrylamid.

Polymerene fremstilt ved dette forsøket merkes serie A. Ved en separat lokalisering ved anvendelse av forskjellige monomerer ble det fremstilt polymerer fra de samme vektmengdene av natriumakrylat og akrylamid og et område av metylen-bisakrylamid-
15 forgreningsmiddel, og disse ble merket serie B. De forskjellige avioniserte og salt-viskositetene og intrinsiske viskositetene og tan deltaverdiene for disse verdiene ble registrert i henhold til fremgangsmåtene angitt ovenfor. Resultater er vist grafisk i de ledsagende figurene hvori

20 Figur 1 er en grafisk avsetning av viskositeten av 0,1% polymeroppløsning i 1M NaCl målt ved Brookfield LVT med UL adaptor, ved forskjellige mengder metylen-bisakrylamid (MBA) forgreningsmiddel.

- 25 Figur 2 er en grafisk avsetning av den intrinsiske viskositeten over området 0 til 135 ppm molar.

Figur 3 er en grafisk fremstilling av den intrinsiske viskositeten over området 0 til 14 ppm MBA for serie A polymerer og serie B polymerer.

30 Figur 4 er en grafisk fremstilling av viskositeten av 0,1% oppløsning i avionisert vann målt med en Brookfield LVT spindel 2 ved forskjellige rotasjonshastigheter på 3, 12, 30 og 60 opm.

- 35 Figur 5a er en grafisk fremstilling av det avioniserte SLV viskositetstallet (øvre linje) og salt-SLV viskositetstallet (nedre linje) for serie A polymerer over området 0 til 135 ppm MBA og Figur 5b viser den tilsvarende fremstillingen for serie B polymerer.

Figur 6 viser den grafiske fremstillingen av serie A og serie B polymerer av det avioniserte SLV viskositetstallet ved forskjellige MBA mengder.

5 Figur 7 viser den tilsvarende fremstillingen for salt-SLV viskositetstallet.

Figur 8a er en grafisk fremstilling av tan delta verdien for serie A polymerene.

Figur 8b er en grafisk fremstilling av tan delta verdien for serie B polymerene.

10

Figur 8c er en kombinert fremstilling av tan delta verdier for alle polymerene.

Figur 9 er en grafisk fremstilling av Schopper Riegler dreneringsverdiene ved forskjellige doseringer varierende fra 0 til 1000 g/tonn av polymerer fremstilt med

15 forskjellige mengder MBA.

Figur 10 er en tilsvarende grafisk fremstilling av Britt beholderretensjonsverdier.

Det observeres for hver av figurene 1 - 8c at det er en konsistent tendens av egenskaper som varierer raskt ettersom mengden av forgreningsmiddel øker opp til rundt 10 eller 20 ppm og deretter endres langt langsommere og viser tendens til å utflate fra rundt 20 eller 30 ppm oppover. Videre er det en konsistent tendens at mange av egenskapene har en toppverdi ved en meget lav mengde av forgreningsmiddel, under 10 ppm. Det er

20 nærliggende å avlede fra disse grafiske fremstillingene at den fysikalske tilstanden av polymerene endres raskt ettersom mengden av forgrening økes opp til rundt 10 eller 20 ppm, men at når mengden av forgreningsmiddel har overskredet f.eks. ca. 40 eller 50 ppm, er ytterligere endring relativt langsom. Dette vil være i samsvar med at polymeren er tilstede i form av uoppløselige tverrbundne mikropartikler ved de høyere mengdene av forgreningsmiddel, men at polymeren er relativt fri for uoppløselige partikler ved de lavere mengdene av forgreningsmiddel.

30

Eksempel 2

Retensjonen og avvanningsegenskapene oppnådd ved anvendelse av de resulterende forgrenede polymerene bestemmes henholdsvis ved standard Britt beholder og Schopper-Riegler fremgangsmåter på en 50/50 bleket gran/bleket bjerk suspensjon inneholdende 25% (på samlet faststoffinnhold) utfelt kalsiumkarbonat og 8 kg/tonn

alun, 1 kg/tonn kationisk retensjonshjelpemiddel dannet fra 90% akrylamid og 10 mol-% dimetylaminoetyl akrylat kvaternært salt, IV 12 anvendes. I hvert tilfelle tilsettes forskjellige doseringer av den andre polymeren.

- 5 Resultatene er vist i Figur 9 (drenering) og Figur 10 (retensjon). Det er umiddelbart åpenbart at det er en nær korrelasjon mellom mengden av forgreningsmiddel som gir minimum dreneringstid (og derfor best drenering) og maksimum (og derfor best) retensjonsverdi, på den ene siden og mengden av forgreningsmiddel som gir topp av avionisert oppløsningsviskositet og topp tan delta ved 0,005 Hz på den andre. Det
10 faktum at polymerer ved eller nær topp-avionisert oppløsnings-viskositetsverdier og 0,005 Hz tan delta verdier gir bedre drenering og retensjonsverdier enn polymerer forbundet ved for eksempel mer enn 100 ppm molar MBA, er klart åpenbart fra f.eks. figurene 9 og 10.

15

Eksempel 3

- Et anleggsforsøk gjennomføres på en konvensjonell papirfremstillingsmaskin. Den celluloseformige suspensjonen består av 60% løvved og 40% barved raffinert til 350 ml
20 Canadian Standard Freeness med en tynn forrådsconsistens på 0,5%. Ca. 5 kilo pr. tonn kationisk stivelse innbefattes sammen med 20% utfelt kalsiumkarbonat. Alun er til stede i en mengde på 2,5 kg/tonn.

- En dosering på 0,325 kg/tonn kationiske første polymer som har en IV på 9 dl/g og
25 dannet fra 79% akrylamid og 21% dimetylaminoetylakrylat MeCl kvaternært salt tilsettes til suspensjonen før viftepumpen. Dette resulterte i flokkulering og nedbrytning av flokkene ettersom suspensjonen ble ført gjennom viftepumpen og «centriscreen».

- En på forhånd oppløst oppløsning av andre anioniske polymeriske retensjons-
30 hjelpemiddel tilsettes mellom «centriscreen» og innløpskassen, og suspensjonen dreneres deretter gjennom viren og første passasje retensjon, første passasje askeretensjon og formasjon registreres.

- I forsøk 1 er den andre polymeren en uforgrenet polymer som i Eksempel 1, som har IV
35 ca. 16 dl/g og er følgelig i det vesentlige lineær og er ikke i henhold til oppfinnelsen.

I et andre forsøk tilsvarende den andre polymeren den første polymeren bortsett fra at den er fremstilt i nærvær av 3,5 ppm metylen-bisakrylamid. I dette spesielle forsøket er halvparten av denne andre polymeren en foretrukket polymer ifølge oppfinnelsen fremstilt i fra hver av kjedeoverføringsmiddel og som har IV 9,2 dl/g, og anvendes som
 5 en blanding med en annen andre polymer fremstilt under de samme betingelsene, men ved tilsetning av 200 ppm uttrykt ved vekt av kjedeoverføringsmiddel, hvorved den andre polymeren har IV 5.5 dl/g.

I forsøk 3 er det andre materialet det samme som i Eksempel 1, bortsett fra at det er
 10 fremstilt i nærvær av ca. 200 ppm metylen-bisakrylamid, og er følgelig ikke i henhold til foreliggende oppfinnelse.

Resultatene er vist i den følgende tabellen.

15

Forsøk	Forgreningsmiddel	% første passasje retensjon	% første passasje askeretensjon	Formasjon
1	0 ppm	87,5	76,4	4,3
2	3,5 ppm	90,8	76,1	11,9
3	200 ppm	78,9	50,0	13,5

Den høyeste kvantitative verdien i hvert forsøk er ønsket.

Disse resultatene viser at innbefatningen av en meget liten mengde av forgrenings-
 20 middelet (forsøk 2) forårsaker en økning i retensjon, men forbedrer i signifikant grad formasjon, sammenlignet med den uforgrenede polymeren (forsøk 1). Videre viser de at signifikant tverrbinding av polymeren som i US 5.171.808 (forsøk 3) forverrer retensjonen og bare i svak grad forbedrer formasjonen (ved samme dose). Disse resultatene viser at det derfor er mulig å gjennomføre foreliggende fremgangsmåte slik
 25 at det oppnås tilfredsstillende formasjon og forbedret retensjon ved konstant polymerdosering og ekvivalent formasjon og ekvivalent retensjon, men ved redusert polymerdosering.

Eksempel 4

30

Første passasje retensjon, første passasje askeretensjon og formasjonsverdier bestemmes i laboratorieforsøk gjennomført på en celluloseformig suspensjon hvortil 5 kg/tonn alun

tilsettes etterfulgt av 0,5 kg/tonn av den samme kationiske polymeren som i Eksempel 2, etterfulgt av 0,5 kg/tonn av den anioniske andre polymeren.

En andre polymer fremstilles ved å anvende 3,5 ppm MBA, uten kjedeoverførings-
 5 middel. En annen andre polymer fremstilles under de samme betingelsene og fra den samme monomersatsen med 3,5 ppm MBA og 5 ppm natriumhypofosfitt som kjedeoverføringsmiddel. Begge disse er i henhold til foreliggende oppfinnelse.

En tredje andre polymer er en kommersiell polymer antatt å være tilsvarende den første
 10 og andre, bortsett fra det faktum at den er sterkt tverrbundet, sannsynligvis fremstilt med over 200 ppm tverrbindingsmiddel. Første passasje retensjonen og første passasje askeretensjonen og formasjonsverdiene er som følger

15

	Første passasjeretensjon	Første passasje askeretensjon	Formasjon
3,5 ppm MBA	80,4	61,0	27,5
3,5 ppm MBA + 5 ppm kjedeoverføringsmiddel	80,6	61,4	29,0
200 ppm MBA	73,9	43,9	33,4

Disse resultatene viser at de to prosessene ifølge oppfinnelsen gir langt bedre retensjonsegenskaper enn fremgangsmåten ved anvendelse av sterkt tverrbundne mikropartikler. Resultatene viser også at selv om formasjonsverdiene ikke er like gode,
 20 gir polymerene fremstilt ved anvendelse av en liten mengde kjedeoverføringsmiddel bedre formasjon enn den tilsvarende polymeren fremstilt i fravær av kjedeoverføringsmiddelet.

P a t e n t k r a v

1.

Fremgangsmåte for fremstilling av papir omfattende flokkulering av en celluloseholdig
 5 suspensjon med et vannoppløselig, kationisk, første polymert retensjonsmiddel for å
 danne celluloseformige flokker, mekanisk nedbrytning av flokkene, reflokkulering av
 suspensjonen ved tilsetning av en oppløsning av et vannoppløselig, anionisk, andre
 polymert retensjonshjelpemiddel fremstilt ved polymerisering av en vannoppløselig
 anionisk etylenisk mettet monomersats under polymerisasjonsbetingelser, under
 10 dannelsen av et ark ved drenering av den reflokkulerte suspensjonen og tørking av arket,
 k a r a k t e r i s e r t v e d at det vannoppløselige anioniske
 polymere retensjonshjelpemiddelet

(a) er en forgrenet vannoppløselig polymer fremstilt ved innbefatning av
 15 forgreningsmiddel i monomersatsen, og

(b) har intrinsisk viskositet over 3 dl/g og

(c) har en tan delta reologisk oscillasjonsverdi på en 1,5% oppløsning ved 0,005
 20 Hz på minst 0,5, eller har et avionisert SLV viskositetstall som er minst tre
 ganger salt-SLV viskositetstallet for polymeren fremstilt under de samme
 polymerisasjonsbetingelsene fra den samme monomersatsen i fravær av
 forgreningsmiddel.

25 2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at
 den forgrenede polymeren har tan delta over 0,7.

3.

30 Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k -
 t e r i s e r t v e d at den forgrenede polymeren har IV over 6 dl/g.

4.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k -
 35 t e r i s e r t v e d at den forgrenede polymeren har en salt-Brookfield
 viskositet på minst 2.2 mPa.s.

5.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at forgreningsmiddelet er en polyetylenisk umettet
5 monomer og mengden av forgreningsmiddel er ca. 1 til 10 ppm molar.

6.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at forgreningsmiddelet er en polyetylenisk umettet
10 monomer og mengden av forgreningsmiddel er ca. 1 til 3,5 ppm molar.

7.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at den forgrenede polymeren er fremstilt ved revers
15 faseemulsjonspolymerisasjon og er oppløst i vann for å danne en fortynnet
sammensetning ved tilsetning til den celluloseformige suspensjonen.

8.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k -
20 t e r i s e r t v e d at den forgrenede polymeren er fremstilt i nærvær av
kjedeoverføringsmiddel.

9.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k -
25 t e r i s e r t v e d at den celluloseformige suspensjonen hvortil den
forgrenede polymeren tilsettes inneholder en oppløst aluminiumforbindelse eller et
kationisk polymert koaguleringsmiddel av IV under 3 eller begge.

10.

30 Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at det kationiske polymere retensjonsmiddelet velges
fra kationisk stivelse og kationiske syntetiske vannoppløselige polymerer som har
intrinsisk viskositet over 4 dl/g.

35 11.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 for fremstilling av papir, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at den innbefatter tilveiebringelse av den celluloseformige

suspensjonen, blanding i suspensjonen av et koaguleringsmiddel valgt fra aluminiumforbindelser og kationiske koagulerende polymerer som har IV under 3 dl/g, deretter flokkulering av suspensjonen for å danne flokk ved å blande dem inn i suspensjonen av det vannoppløselige syntetiske, kationiske første polymere retensjonshjelpemiddel som har IV over 6 dl/g, deretter mekanisk nedbrytning av flokkene, deretter reflokkulering av suspensjonen ved blanding i suspensjonen av en oppløsning av et vannoppløselig forgrenet, anionisk andre polymert retensjonshjelpemiddel som har IV over 4 dl/g og en tan delta reologisk oscillasjonsverdi ved 0,005 Hz på over 0,5 og hvilken polymer er fremstilt ved revers faseemulsjonspolymerisasjon av en anionisk monomersats inneholdende 1 til 10 ppm forgreningsmiddel, drenering av den reflokkulerte suspensjonen for å danne et ark og tørking av arket.

12.

Vannoppløselig anionisk polymer, k a r a k t e r i s e r t v e d at den er fremstilt ved revers faseemulsjonspolymerisasjon av en vannoppløselig etylenisk umettet anionisk monomersats og 0,5 til 10 ppm molar av forgreningsmiddel i nærværet av fra 0 til under 50 ppm kjedeoverføringsmiddel og hvori polymeren har

(a) intrinsisk viskositet over ca. 3 dl/g og

(b) tan delta reologisk oscillasjonsverdi ved 0,005 Hz på over 0,7.

Fig.1.

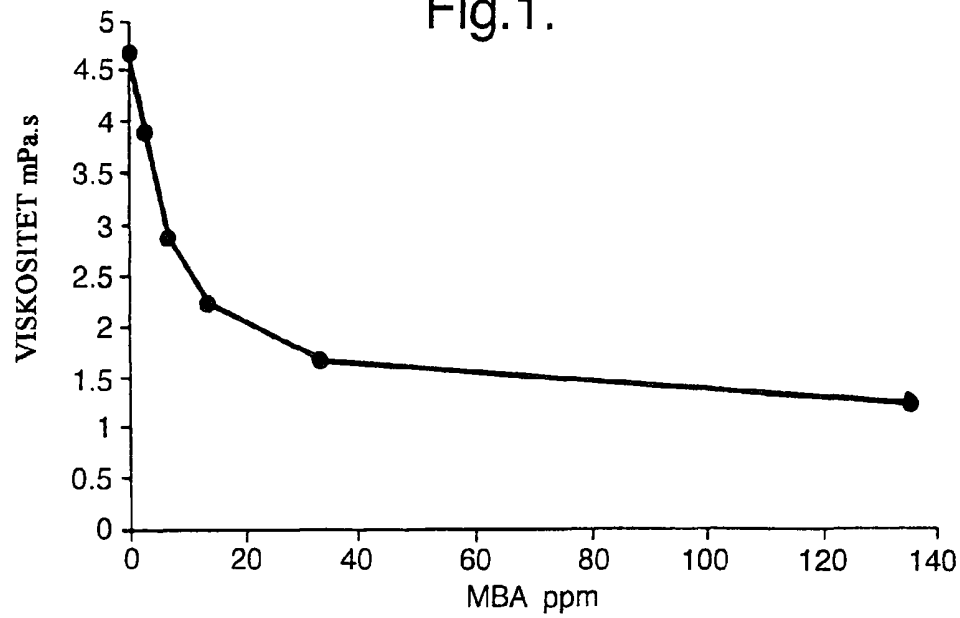


Fig.2.

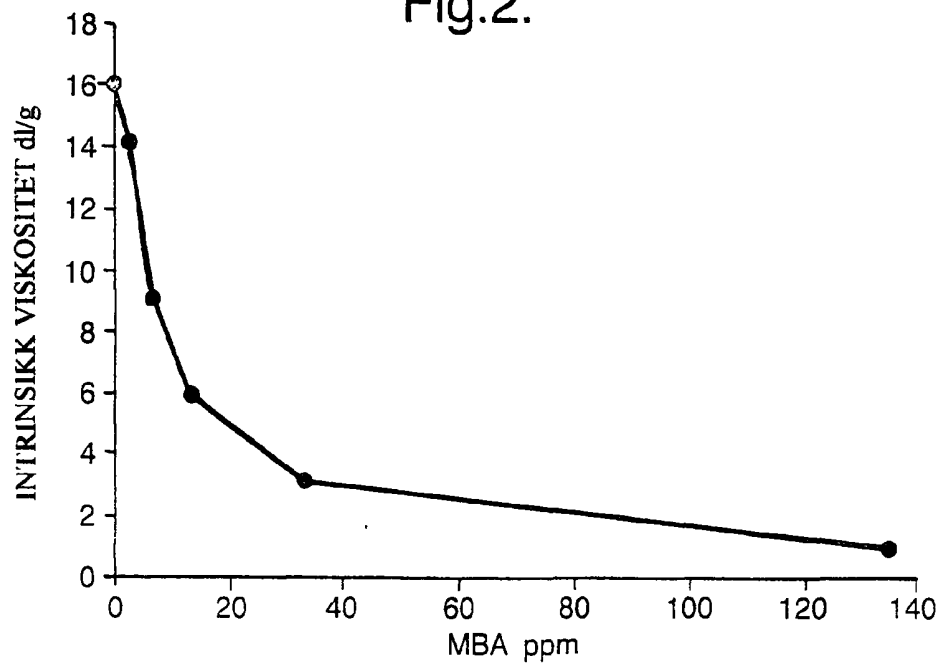


Fig.3.

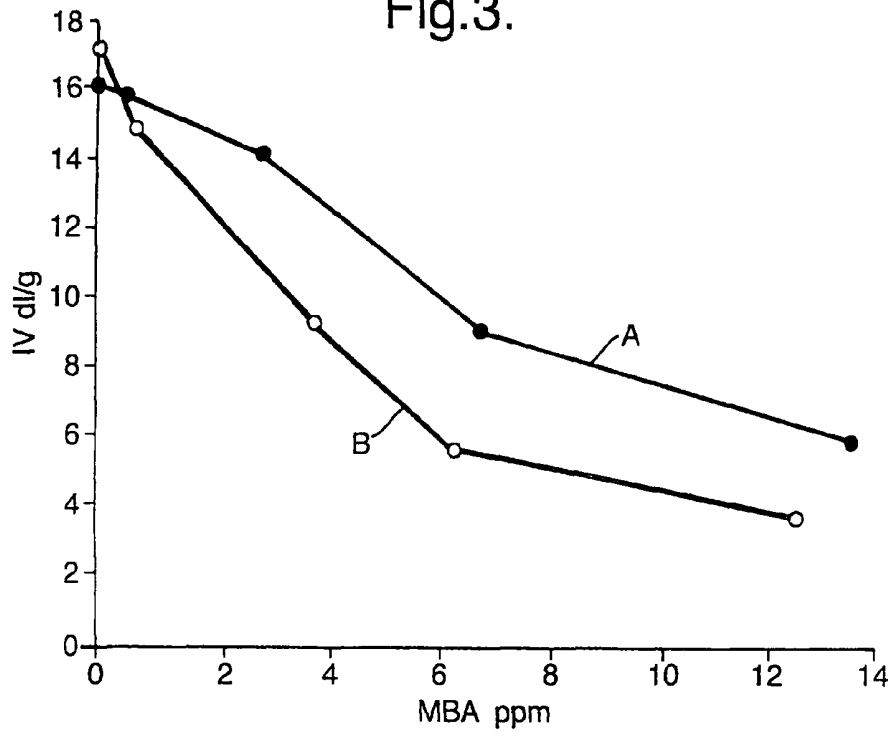


Fig.4.

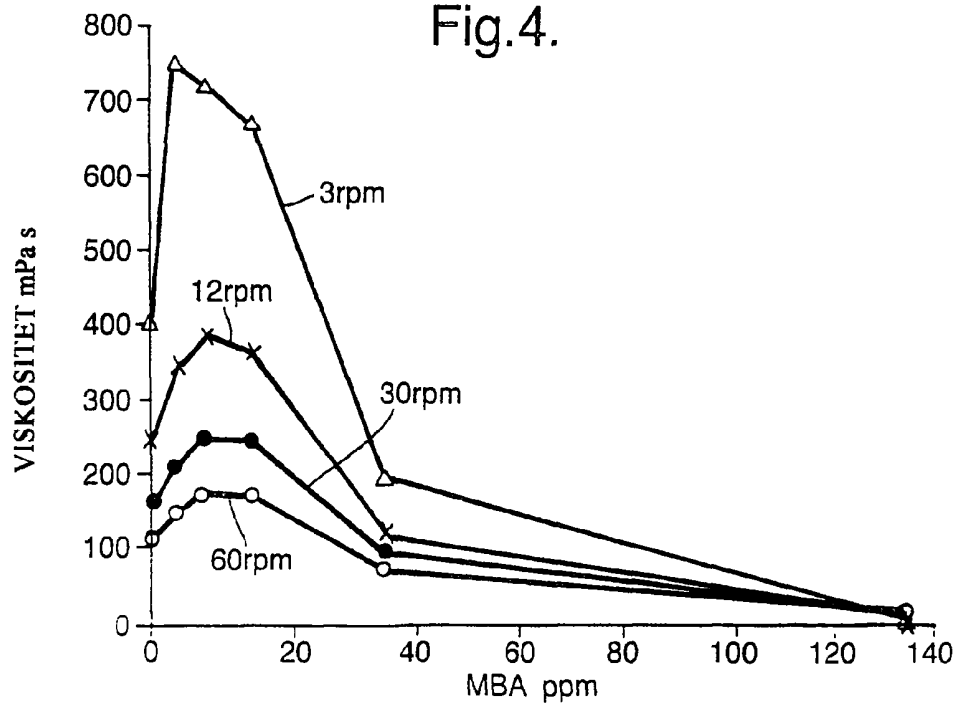


Fig.5A.

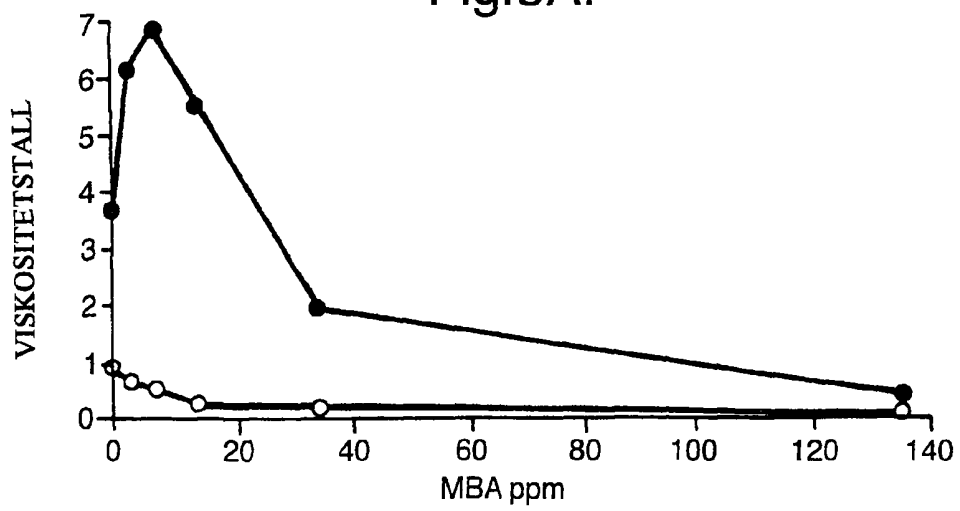
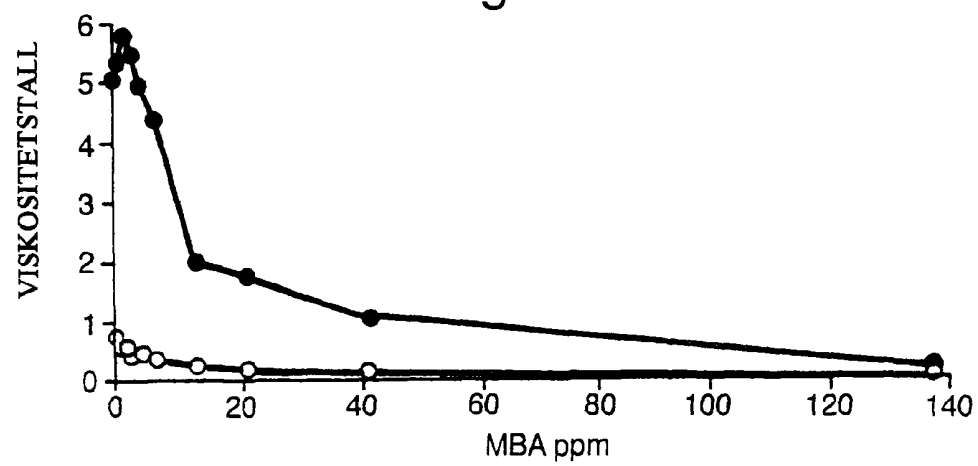


Fig.5B.



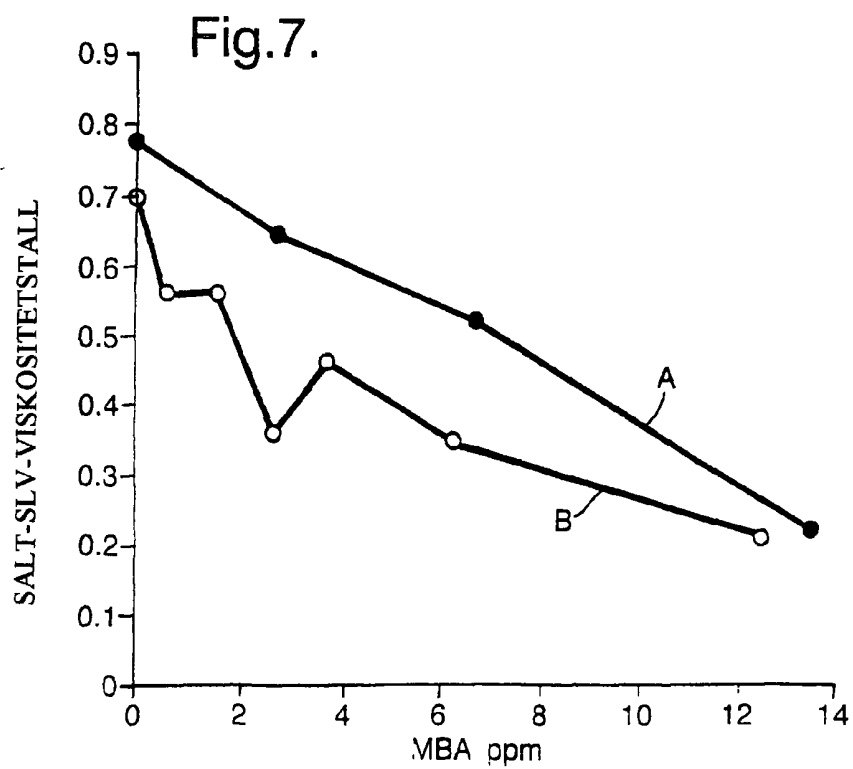
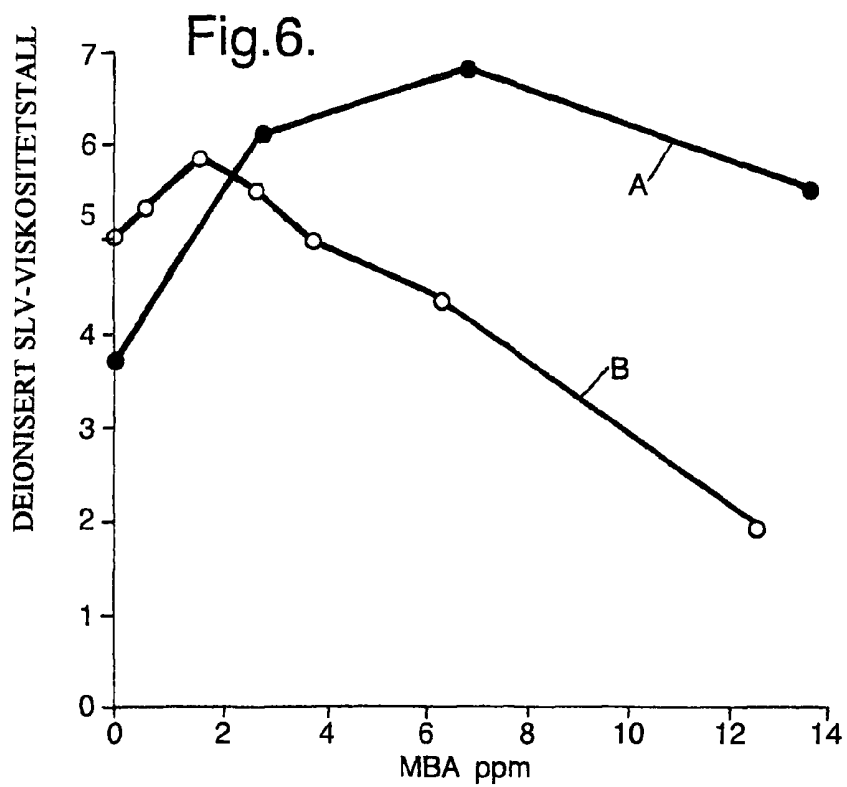


Fig.8A.

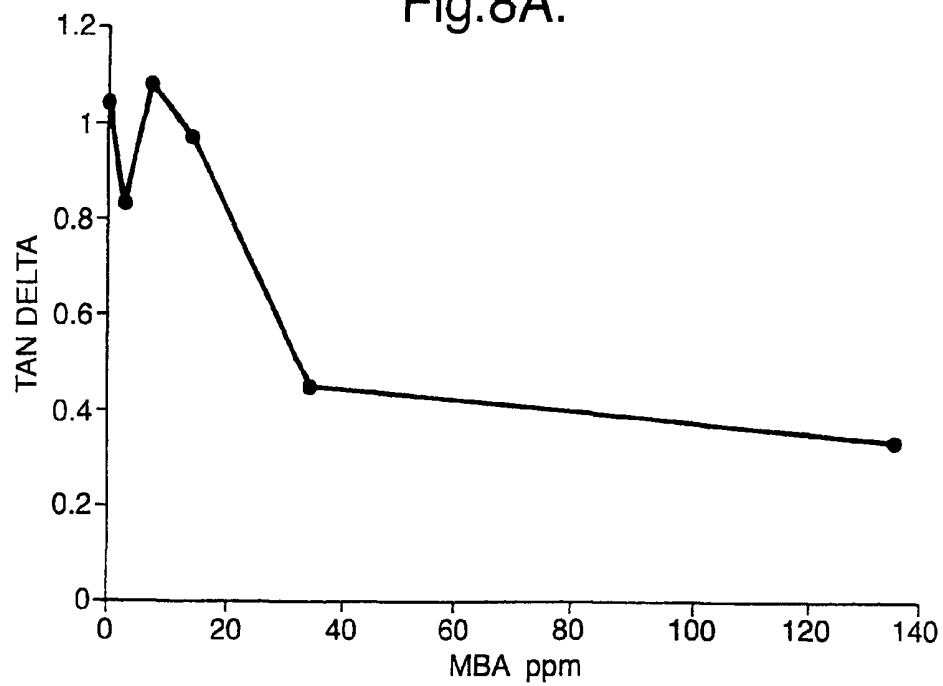


Fig.8B.

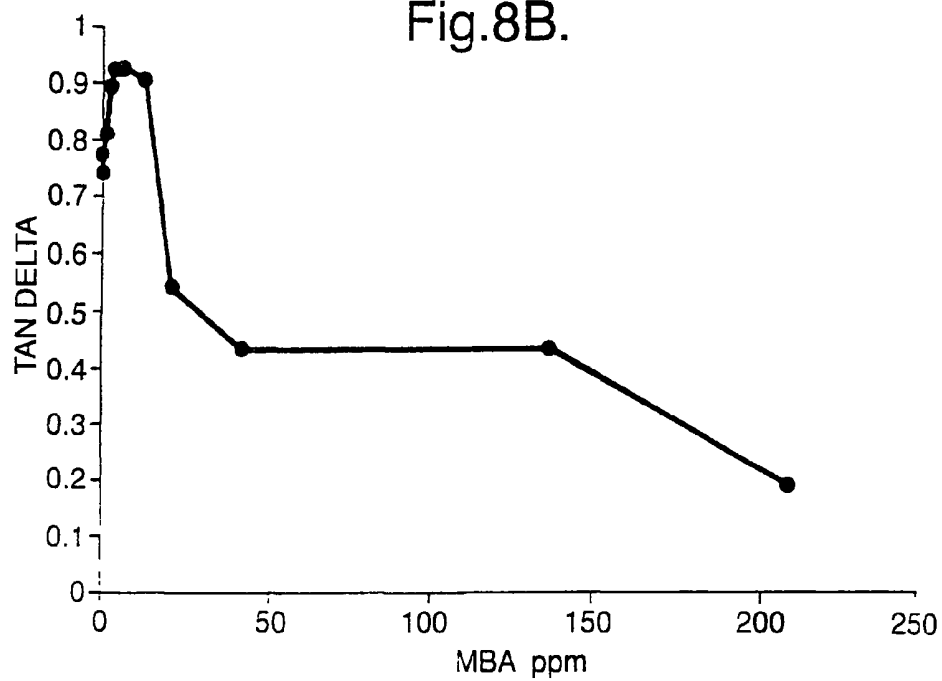


Fig.8C.

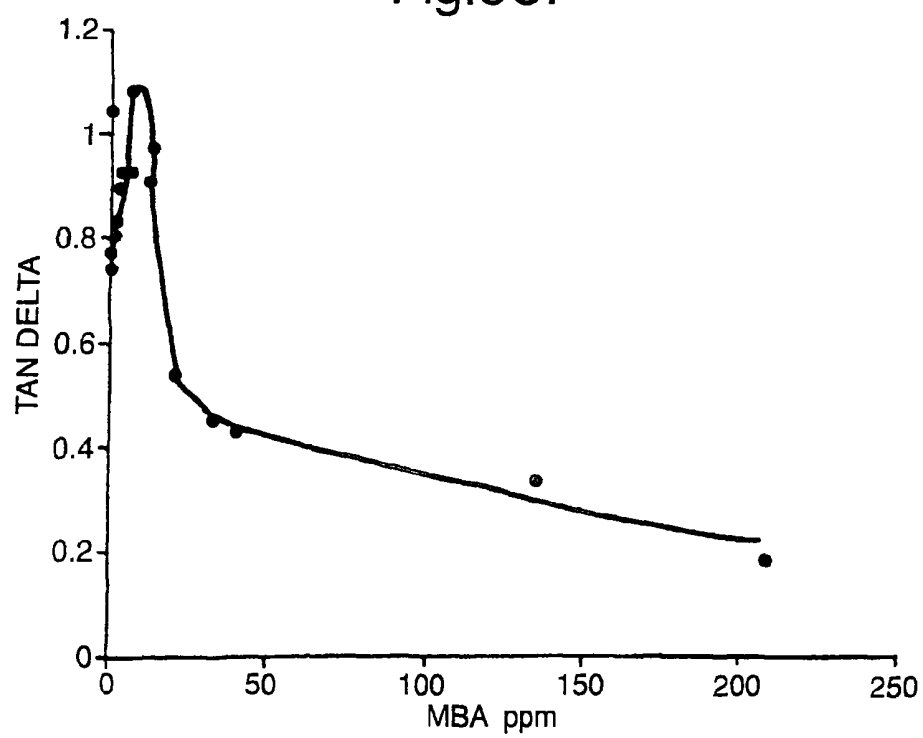


Fig.9.

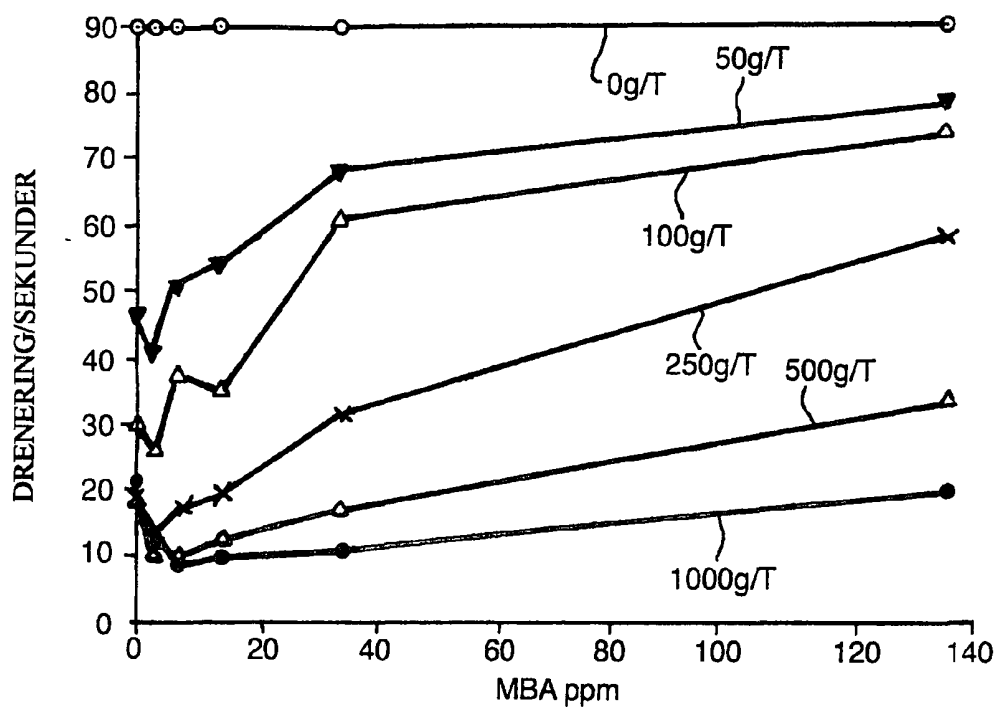


Fig.10.

