



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2002113747/04, 02.11.2000

(24) Дата начала действия патента: 02.11.2000

(30) Приоритет: 08.11.1999 (пп.1-20) US 60/164,229

(43) Дата публикации заявки: 27.07.2004

(45) Опубликовано: 27.02.2005 Бюл. № 6

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: WO 9829604 A1, 09.07.1998. EP 0608986 A, 03.08.1994. EP 0499448 A, 19.08.1992. EP 0235893 A, 09.09.1987. US 5393381 A, 28.02.1995. RU 2026914 C1, 20.01.1995. RU 2109099 C1, 20.04.1998.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 10.06.2002

(86) Заявка РСТ:
EP 00/10820 (02.11.2000)

(87) Публикация РСТ:
WO 01/34908 (17.05.2001)

Адрес для переписки:
101100, Москва, М.Златоустинский пер., 10,
кв.15, "Евромаркпат", пат.пов. М.В.Колесниковой,
рег.№ 527

(72) Автор(ы):

Бу ХЬЯЛЬМАРССОН (SE),
Ханс ОСБЕРГ (SE),
Пер-Ула ЭРИКССОН (SE),
Турбьерн ЛЬЮНГКВИСТ (SE),
Гэри Питер РИЧАРДСОН (GB),
Гордон Чэн И. ЧЭНЬ (US)

(73) Патентообладатель(ли):

ЦИБА СПЕШАЛТИ КЕМИКЭЛЗ УОТЕР
ТРИТМЕНТС ЛИМИТЕД (GB),
АБ СДМ (SE)

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ БУМАГИ И КАРТОНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии изготовления бумаги или картона. Способ включает приготовление целлюлозной суспензии, флокуляцию этой суспензии, дренирование суспензии на сетке с отливкой листа и последующую сушку этого листа. Суспензию флокулируют с использованием флокулянтной системы, включающей глину и анионоактивный разветвленный водорастворимый полимер. Полимер получают с использованием водорастворимого этиленово-ненасыщенного анионоактивного мономера или мономерной смеси и агента образования ответвлений. Полимер

обладает (а) характеристической вязкостью свыше 1,5 дл/г и/или вязкостью по Брукфилду в солевом растворе свыше примерно 2,0 мПа·с; (б) реологическим осцилляционным значением тангенса дельта при 0,005 Гц больше 0,7 и/или (в) приведенной вязкостью по ВПУ в деионизированной воде, которая по меньшей мере в три раза превышает приведенную вязкость по ВПУ в солевом растворе соответствующего неразветвленного полимера, полученного в отсутствии агента образования ответвлений. Изобретение позволяет улучшить дренирование, удерживание и процесс формования. 19 з.п. ф-лы, 9 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2002113747/04, 02.11.2000**

(24) Effective date for property rights: **02.11.2000**

(30) Priority: **08.11.1999 (cl.1-20) US 60/164,229**

(43) Application published: **27.07.2004**

(45) Date of publication: **27.02.2005 Bull. 6**

(85) Commencement of national phase: **10.06.2002**

(86) PCT application:
EP 00/10820 (02.11.2000)

(87) PCT publication:
WO 01/34908 (17.05.2001)

Mail address:

**101100, Moskva, M.Zlatoustinskij per., 10, kv.15,
"Evromarkpat", pat.pov. M.V.Kolesnikovoj, reg.№
527**

(72) Inventor(s):

**Bu Kh'JaL'MARSSON (SE),
Khans OSBERG (SE),
Per-Ula EhRIKSSON (SE),
Turb'ern L'JuNGKVIST (SE),
Gehri Piter RICHARDSON (GB),
Gordon Chehn I. ChEhN' (US)**

(73) Proprietor(s):

**TslBA SPEShALTI KEMIKEhLZ UOTER
TRITMENTS LIMITED (GB),
AB SDM (SE)**

(54) PAPER AND CARDBOARD MANUFACTURE PROCESS

(57) Abstract:

FIELD: paper-and-pulp industry.

SUBSTANCE: process comprises preparation of paper pulp, flocculation of pulp, drainage of pulp on the screen to form sheet, and subsequent drying of sheet. Flocculation involves flocculation system including clay and water-soluble anionic branched polymer. The latter is prepared using water-soluble anionic ethylenically-unsaturated monomer or monomer mixture and ramification-forming agent. Polymer is characterized by intrinsic viscosity above

1.5 dl/g and/or Brookfield viscosity in salt solution above about 2.0 mPa.s, rheological oscillation delta tangent value at 0.005 Hz above 0.7, and/or reduced viscosity in deionized water at least thrice exceeding reduced viscosity in salt solution of corresponding nonbranched polymer obtained in absence of ramification-forming agent.

EFFECT: improved drainage, retention, and formation process.

20 cl, 10 tbl, 8 ex

Настоящее изобретение относится к способам изготовления бумаги и картона из целлюлозной волокнистой массы с использованием новой флокулянтной системы.

Во время изготовления бумаги и картона целлюлозную жидкую волокнистую массу дренируют на подвижной сетке (часто называемой сеткой бумагоделательной машины) для отливки листа, который затем сушат. Хорошо известно добавление в целлюлозную суспензию водорастворимых полимеров с целью вызвать эффект флокуляции целлюлозных твердых частиц и улучшить дренирование на подвижной сетке.

Для увеличения выработки бумаги многие современные бумагоделательные машины эксплуатируют с более высокими скоростями. Вследствие более высоких скоростей работы машин много внимания уделяют системам дренирования и удерживания, которые обеспечивают усиленное дренирование.

Однако известно, что увеличение молекулярной массы полимерной добавки, содействующей удерживанию, которую вводят непосредственно перед дренированием, сопровождается тенденцией к повышению скорости дренирования, но вредит формованию. Достижение оптимального баланса удерживания, дренирования, сушки и формования путем добавления единственной полимерной добавки, содействующей удерживанию, сопряжено с затруднениями технологического порядка, поэтому обычной практикой является последовательное добавление двух отдельных материалов.

В EP-A 235893 предлагается способ, в котором перед стадией воздействия сдвиговым усилием в волокнистую массу для изготовления бумаги вводят водорастворимый практически линейный катионоактивный полимер, а затем, после завершения этой стадии воздействия сдвиговым усилием, производят повторную флокуляцию добавлением бентонита. Осуществление этого способа обеспечивает возможность улучшенного дренирования, а также хороших формования и удерживания. Этот способ, который нашел промышленное воплощение на фирме Ciba Specialty Chemicats в виде технологии под товарным знаком Hydocol®, подтверждает свою эффективность в течение вот уже больше десятилетия.

Позднее были предприняты самые разнообразные попытки разработать варианты этого способа внесением небольших модификаций в один или несколько компонентов.

В US 5393381 описан способ изготовления бумаги или картона, в котором в суспензию волокон волокнистой массы добавляют водорастворимый разветвленный катионоактивный полиакриламид и бентонит. Этот разветвленный катионоактивный полиакриламид готовят полимеризацией в растворе смеси акриламида, катионоактивного мономера, агента образования ответвлений и регулятора степени полимеризации.

В US 5882525 описан способ, в котором в дисперсию суспендированных твердых частиц, например в волокнистую массу для изготовления бумаги, для высвобождения воды добавляют катионоактивный разветвленный водорастворимый полимер, коэффициент растворимости которого превышает примерно 30%. Этот катионоактивный разветвленный водорастворимый полимер готовят из таких же компонентов, как указанные в US 5393381, т.е. полимеризацией смеси акриламида, катионоактивного мономера, агента образования ответвлений и регулятора степени полимеризации.

В WO 98/29604 описан способ изготовления бумаги, в котором в целлюлозную суспензию для образования хлопьев добавляют катионоактивную полимерную добавку, содействующую удерживанию, эти хлопья подвергают механическому разрушению, а затем проводят повторную флокуляцию суспензии добавлением раствора второй, анионоактивной полимерной добавки, содействующей удерживанию. Эта анионоактивная полимерная добавка, содействующая удерживанию, представляет собой разветвленный полимер, который характеризуется как обладающий реологическим осцилляционным значением тангенса дельта при 0,005 Гц больше 0,7 или обладающий приведенной вязкостью по ВПУ (вискозиметр с подвешенным уровнем) в деионизированной воде, которая по меньшей мере в три раза превышает приведенную вязкость по ВПУ в солевом растворе соответствующего полимера, полученного в отсутствии агента образования ответвлений. В сравнении со способами, ранее разработанными в данной области техники,

осуществление этого способа обуславливает заметные улучшения удерживания и формования.

В EP-A 308752 описан способ изготовления бумаги, в котором в композицию бумаги добавляют низкомолекулярный катионоактивный органический полимер, а затем коллоидный кремнезем и высокомолекулярный заряженный акриламидный сополимер с молекулярной массой по меньшей мере 500000. В описании этих высокомолекулярных полимеров указано, что они являются линейными полимерами.

Однако все еще существует потребность в дальнейшем усовершенствовании способов изготовления бумаги благодаря еще большему улучшению дренирования, удерживания и процесса формования. Более того, существует также необходимость в создании более эффективной флокулянтной системы для изготовления бумаги с высоким содержанием наполнителя.

В соответствии с настоящим изобретением предлагается способ изготовления бумаги или картона, включающий приготовление целлюлозной суспензии, флокуляцию этой суспензии, дренирование суспензии на сетке с отливкой листа и последующую сушку этого листа, характеризующийся тем, что суспензию флокулируют с использованием флокулянтной системы, включающей набухающую глину и анионоактивный разветвленный водорастворимый полимер, который получают с использованием водорастворимого этиленово-ненасыщенного анионоактивного мономера или мономерной смеси и агента образования ответвлений, причем этот полимер обладает

(а) характеристической вязкостью свыше 1,5 дл/г и/или вязкостью по Брукфилду в солевом растворе свыше примерно 2,0 мПа·с;

(б) реологическим осцилляционным значением тангенса дельта при 0,005 Гц больше 0,7 и/или

(в) приведенной вязкостью по ВПУ в деионизированной воде, которая по меньшей мере в три раза превышает приведенную вязкость по ВПУ в солевом растворе соответствующего неразветвленного полимера, полученного в отсутствие агента образования ответвлений.

Было установлено, что флокулирование целлюлозной суспензии с использованием флокулянтной системы, которая включает набухающую глину и анионоактивный разветвленный водорастворимый полимер с особыми реологическими характеристиками, обеспечивает улучшенное удерживание, дренирование и формование в сравнении с результатами применения анионоактивного разветвленного полимера в отсутствие системы набухающей глины или набухающей глины в отсутствие анионоактивного разветвленного полимера.

В качестве набухающих глин, как правило, могут быть использованы глины бентонитного типа. Предпочтительны набухающие в воде глины, к ним относятся глины, которые в воде подвергаются естественному набуханию, или глины, которые могут быть модифицированы, например ионообменом, для придания им набухаемости в воде. Подходящие набухающие в воде глины включают, хотя ими их список не ограничен, глины, часто упоминаемые как гекторит, смектиты, монтмориллониты, нонтрониты, сапонит, соконит, гормиты, аттапульгиты и сепиолиты. Типичные анионоактивные набухающие глины описаны в EP-A 235893 и EP-A 335575.

Наиболее предпочтительной глиной является глина бентонитного типа. Бентонит может быть приготовлен в виде бентонита щелочного металла. Бентониты встречаются в природе либо как щелочные бентониты, такие, как натриевый бентонит, или как соль щелочно-земельного металла, обычно кальциевая или магниевая соль. Обычно бентониты щелочно-земельных металлов активируют обработкой карбонатом натрия или бикарбонатом натрия. Активированный набухающий бентонит часто поставляют на бумажные фабрики в форме сухого порошка. По другому варианту бентонит может быть приготовлен в виде текучего шлама с высоким содержанием сухого вещества, например по меньшей мере 15 или 20% сухого вещества, в частности так, как изложено в EP-A 485124, WO-A 97/33040 и WO-A 97/33041.

При изготовлении бумаги бентонит можно добавлять в целлюлозную суспензию в виде водного бентонитного шлама. Как правило, бентонитный шлам включает до 10 мас.% бентонита. Обычно бентонитный шлам включает по меньшей мере 3% бентонита, как правило, примерно 5 мас.% бентонита. Когда его поставляют на бумажную фабрику в виде

5 текучего шлама с высоким содержанием сухого вещества, этот шлам разбавляют до соответствующей концентрации. В некоторых случаях текучий шлам бентонита с высоким содержанием сухого вещества можно вводить непосредственно в волокнистую массу для изготовления бумаги.

Анионоактивный разветвленный полимер готовят из водорастворимой мономерной

10 смеси, включающей по меньшей мере один анионоактивный или потенциально анионоактивный этиленово-ненасыщенный мономер и небольшое количество агента образования ответвлений, например, так, как изложено в WO 98/29604. Обычно этот полимер получают из смеси от 5 до 100 мас.% анионоактивного водорастворимого мономера и от 0 до 95 мас.% неионогенного водорастворимого мономера. Растворимость в

15 воде водорастворимых мономеров, как правило, составляет по меньшей мере 5 г/100 куб. см. Предпочтительный анионоактивный мономер выбирают из группы, включающей акриловую кислоту, метакриловую кислоту, малеиновую кислоту, кретоновую кислоту, итаконовую кислоту, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту, аллилсульфоновую кислоту, винилсульфоновую кислоту и их соли щелочных металлов и

20 аммония. Предпочтительный неионогенный мономер выбирают из группы, включающей акриламид, метакриламид, N-винилпирролидон и гидроксиэтилакрилат. Особенно предпочтительная мономерная смесь включает акриламид и крилат натрия.

В качестве агента образования ответвлений может быть использован любой химический материал, который вызывает образование ответвлений в результате реакции через

25 карбоксильные или другие боковые группы (например, эпоксидные, силановые, содержащие поливалентные металлы или формальдегидные). Предпочтительным агентом образования ответвлений является полиэтиленово-ненасыщенный мономер, который вводят в мономерную смесь, из которой получают полимер. Необходимые количества агента образования ответвлений обычно варьируют в зависимости от конкретно

30 используемого агента образования ответвлений. Так, например, когда используют полиэтиленово-ненасыщенные акриловые агенты образования ответвлений, такие, как метиленбисакриламид, их молярное количество обычно составляет меньше 30 молярных част./млн, а предпочтительно меньше 20 част./млн. Обычно оно равно меньше 10 част./млн, а наиболее предпочтительно меньше 5 част./млн. Предпочтительное

35 оптимальное количество агента образования ответвлений составляет от примерно 0,5 до 3 или 3,5 молярных част./млн или даже 3,8 част./млн, но в некоторых случаях может потребоваться применение 7 или 10 част./млн. Предпочтительный агент образования ответвлений растворим в воде. В качестве него, как правило, может быть использован бифункциональный материал, такой, как метиленбисакриламид, или он может быть

40 трифункциональным, тетрафункциональным или сшивающим агентом более высокой функциональности, например таким, как тетрааллиламмонийхлорид. Поскольку аллиловому мономеру свойственна пониженная константа сополимеризации, он обычно вступает в полимеризацию с более низкой скоростью, поэтому, когда применяют полиэтиленово-ненасыщенные аллиловые агенты образования ответвлений, такие, как

45 тетрааллиламмонийхлорид, традиционной практикой является их добавление в более высоких концентрациях, например от 5 до 30 или даже 35 молярных част./млн, или 38 част./млн, или даже до 70 или 100 част./млн.

Может также оказаться желательным включение в мономерную смесь регулятора степени полимеризации. Когда добавляют регулятор степени полимеризации, его можно

50 использовать в количестве по меньшей мере 2 мас.част./млн и можно также вводить в количестве до 200 мас.част./млн. Типичные количества регулятора степени полимеризации могут находиться в интервале от 10 до 50 мас.част./млн. В качестве регулятора степени полимеризации может быть использовано любое приемлемое химическое вещество,

например гипофосфит натрия, 2-меркаптоэтанол, яблочная кислота или тиогликолевая кислота. Однако в предпочтительном варианте анионоактивный разветвленный полимер готовят без добавления регулятора степени полимеризации.

Анионоактивный разветвленный полимер обычно находится в форме эмульсии или дисперсии воды в масле. Такие полимеры, как правило, получают полимеризацией в эмульсии с обращенной фазой с целью приготовить эмульсию с обращенной фазой. Размер по меньшей мере 95 мас.% частиц этого продукта обычно составляет меньше 10 мкм, а предпочтительно по крайней мере 90 мас.% - меньше 2 мкм, например по существу больше 100 нм, а преимущественно по существу в интервале от 500 нм до 1 мкм. Такие полимеры могут быть получены по обычным методам эмульсионной или микроэмульсионной полимеризации с обращенной фазой.

Значение тангенса дельта при 0,005 Гц определяют с помощью вискозиметра с регулируемым напряжением по осцилляционному методу в водном растворе полимера в деионизированной воде концентрацией 1,5 мас.% после обработки в барабане в течение двух часов. Во время проведения этой работы применяют прибор Carrimed CSR 100, снабженный 6-сантиметровым акриловым конусом с углом конусности $1^{\circ}58'$ и значением усеченности 58 мкм (изделие обозначено позицией 5664). Объем используемого образца составляет приблизительно от 2 до 3 куб.см. С помощью плиты Пельтье температуру поддерживают на уровне $20,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$. В диапазоне качания частоты от 0,005 до 1 Гц в 12 этапов на логарифмической основе применяют угловое смещение 5×10^{-4} радианов. Результаты определения G' и G'' регистрируют и используют для расчета значений тангенса дельта (G''/G'). Значение тангенса дельта представляет собой соотношение между модулем потерь (вязких) G'' и динамическим модулем упругости (модулем накопления) G' внутри системы.

Полагают, что при низких частотах (0,005 Гц) скорость деформирования образца достаточно низка для того, чтобы у линейных или разветвленных переплетенных цепей была возможность для расплетения. Сетчатые или поперечно сшитые системы характеризуются постоянным переплетением цепей и проявляют низкие значения тангенса дельта во всем широком диапазоне частот. Таким образом, для охарактеризовывания свойств полимеров в водной среде прибегают к низкочастотным (например, 0,005 Гц) измерениям.

Значение тангенса дельта анионоактивных разветвленных полимеров при 0,005 Гц должно превышать 0,7. Значение тангенса дельта предпочтительных анионоактивных разветвленных полимеров при 0,005 Гц составляет 0,8. В предпочтительном варианте характеристическая вязкость равна по меньшей мере 2 дл/г, например по крайней мере 4 дл/г, в частности по меньшей мере 5 или 6 дл/г. Может возникнуть потребность в получении значительно более высокомолекулярных полимеров, которые проявляют характеристическую вязкость, достигающую 16 или 18 дл/г. Однако характеристическая вязкость наиболее предпочтительных полимеров находится в интервале от 7 до 12 дл/г, преимущественно от 8 до 10 дл/г.

Предпочтительный разветвленный анионоактивный полимер может быть также охарактеризован в сравнении с соответствующим полимером, полученным в тех же полимеризационных условиях, но в отсутствие агента образования ответвлений (т.е. с "неразветвленным полимером"). Характеристическая вязкость неразветвленного полимера обычно составляет по меньшей мере 6 дл/г, а предпочтительно по крайней мере 8 дл/г. Часто она равна от 16 до 30 дл/г. Агент образования ответвлений обычно используют в таком количестве, чтобы снижение характеристической вязкости относительно ее исходного значения (выраженного в дл/г) у вышеупомянутого неразветвленного полимера составляло от 10 до 70%, а иногда вплоть до 90%. Вязкость полимеров по Брукфилду в солевом растворе определяют приготовлением водного раствора концентрацией 0,1 мас.% полимера (основного вещества) в 1 М водном растворе NaCl при 25°C с помощью вискозиметра Брукфилда, снабженного приставкой UL при 6 об/мин. Таким образом, порошкообразный полимер или полимер, полученный полимеризацией с обращенной

фазой, вначале обязательно растворяют в деионизированной воде с получением концентрированного раствора и этот концентрированный раствор разбавляют 1 М водным NaCl. Обычно вязкость солевого раствора превышает 2,0 мПа·с и, как правило, составляет по меньшей мере 2,2, а предпочтительно по меньшей мере 2,5 мПа·с. Обычно она
 5 составляет не больше 5 мПа·с, а значения от 3 до 4, как правило, предпочтительны. Все измерения проводят при скорости 60 об/мин.

Значения приведенной вязкости по ВПУ, используемые для охарактеризовывания анионоактивного разветвленного полимера, определяют при 25°C с помощью стеклянного вискозиметра с подвешенным уровнем, причем подходящий вискозиметр выбирают таким
 10 образом, чтобы он соответствовал вязкости раствора. Приведенную вязкость рассчитывают по формуле $\eta/\eta_0/\eta_0$, где η и η_0 обозначают результаты определения вязкости соответственно водных растворов полимеров и пустого растворителя. Ее можно также называть удельной вязкостью. Приведенная вязкость по ВПУ в деионизированной воде представляет собой число, получаемое для 0,05%-ного водного раствора полимера,
 15 приготовленного в деионизированной воде. Приведенная вязкость по ВПУ в солевом растворе представляет собой число, получаемое для 0,05% водного раствора полимера, приготовленного в 1 М хлориде натрия.

Предпочтительное значение приведенной вязкости по ВПУ в деионизированной воде составляет по меньшей мере 3, а обычно по меньшей мере 4, например вплоть до 7, 8 или
 20 больше. Наилучших результатов достигают, когда она превышает 5. В предпочтительном варианте она выше, чем приведенная вязкость по ВПУ в деионизированной воде у неразветвленного полимера, т.е., другими словами, полимера, полученного в аналогичных полимеризационных условиях, но в отсутствии агента образования ответвлений (и, следовательно, обладающего более высокой характеристической вязкостью). Если
 25 приведенная вязкость по ВПУ в деионизированной воде не превышает приведенную вязкость по ВПУ в деионизированной воде неразветвленного полимера, в предпочтительном варианте она составляет по меньшей мере 50%, а обычно по крайней мере 75% приведенной вязкости по ВПУ в деионизированной воде неразветвленного полимера. Приведенная вязкость по ВПУ в солевом растворе обычно равна меньше 1.
 30 Приведенная вязкость по ВПУ в деионизированной воде часто по меньшей мере в пять раз, а предпочтительно по крайней мере в восемь раз превышает приведенную вязкость по ВПУ в солевом растворе.

В соответствии с изобретением компоненты флокулянтной системы можно объединять в смесь и вводить в целлюлозную суспензию в виде единой композиции. По другому варианту анионоактивный разветвленный полимер и набухающую глину можно вводить порознь, но
 35 одновременно. Однако в предпочтительном варианте набухающую глину и анионоактивный разветвленный полимер добавляют последовательно, а в более предпочтительном варианте после введения набухающей глины в суспензию добавляют анионоактивный разветвленный полимер.

В предпочтительном варианте выполнения изобретения водорастворимый анионоактивный разветвленный полимер и набухающую глину вводят в целлюлозную суспензию, которую предварительно обрабатывают катионоактивным материалом. Такую предварительную обработку катионоактивным материалом можно осуществлять
 40 введением катионоактивных материалов в суспензию в любой точке до точки добавления анионоактивного разветвленного полимера и набухающей глины. Таким образом, обработку катионоактивным материалом можно производить непосредственно перед добавлением анионоактивного разветвленного полимера и набухающей глины, хотя в предпочтительном варианте катионоактивный материал вводят в суспензию достаточно
 45 рано с целью его распределения во всем объеме целлюлозной суспензии перед добавлением либо анионоактивного разветвленного полимера, либо набухающей глины. Может оказаться необходимым добавление катионоактивного материала перед одной из стадий перемешивания, сортировки и очистки, а в некоторых случаях перед разбавлением суспензии волокнистой массы. Целесообразным может быть даже добавление
 50

катионоактивного материала в смесительный бассейн, или смеситель, или даже в один или несколько компонентов целлюлозной суспензии, например в суспензии отходов бумаги с покрытием или наполнителя, в частности в шламы осажденного карбоната кальция.

В качестве катионоактивного материала может быть использован любой из ряда катионоактивных продуктов, таких, как водорастворимые катионоактивные органические полимеры и неорганические материалы, такие, как квасцы, полиалюминийхлорид, тригидрат алюминийхлорида и алюмохлоргидрат. Водорастворимыми катионоактивными органическими полимерами могут служить природные полимеры, такие, как катионоактивный крахмал, и синтетические катионоактивные полимеры. Особенно предпочтительны катионоактивные материалы, которые коагулируют или флокулируют целлюлозные волокна и другие компоненты целлюлозной суспензии.

В соответствии с другим предпочтительным объектом изобретения флокулянтная система включает по меньшей мере три флокулянтных компонента. Таким образом, в составе этой предпочтительной системы применяют водорастворимый разветвленный анионоактивный полимер, набухающую глину и по меньшей мере один дополнительный флокулянт/коагулянт.

В предпочтительном варианте дополнительный флокулянт/коагулянт добавляют перед введением либо набухающей глины, либо анионоактивного разветвленного полимера. В качестве дополнительного флокулянта, как правило, используют природный или синтетический полимер или другой материал, способный вызвать флокуляцию/коагуляцию волокон и других компонентов целлюлозной суспензии. Этим дополнительным флокулянтом/коагулянтом может служить катионоактивный, неионогенный, анионоактивный или амфотерный природный или синтетический полимер. Он может быть натуральным полимером, таким, как природный крахмал, катионоактивный крахмал, анионоактивный крахмал или амфотерный крахмал. По другому варианту он может представлять собой любой водорастворимый синтетический полимер, который предпочтительно проявляет ионогенные свойства. Предпочтительные ионогенные водорастворимые полимеры обладают катионными или потенциально катионными функциональными группами. Так, например, катионоактивный полимер может содержать свободные аминогруппы, которые после введения в целлюлозную суспензию с достаточно низким значением pH для протонирования свободных аминогрупп становятся катионными. Однако в предпочтительном варианте катионоактивные полимеры несут постоянный катионный заряд, в частности четвертичные аммониевые группы.

Дополнительный флокулянт/коагулянт может быть использован в дополнение к вышеописанной стадии предварительной обработки катионоактивным материалом. В особенно предпочтительной системе дополнительный флокулянт/коагулянт служит также средством предварительной обработки катионоактивным материалом. Таким образом, для предварительной обработки целлюлозной суспензии катионоактивным материалом этот предпочтительный способ включает добавление катионоактивного флокулянта/коагулянта в целлюлозную суспензию или в один или несколько компонентов целлюлозной суспензии. В дальнейшем осуществляют другие стадии флокуляции суспензии, включая добавление водорастворимого анионоактивного разветвленного полимера и набухающей глины.

В качестве катионоактивного флокулянта/коагулянта необходимо использовать водорастворимый полимер, функции которого может выполнять, например, относительно низкомолекулярный полимер с относительно высокой катионоактивностью. Так, например, этим полимером может служить гомополимер из любого подходящего этиленово-ненасыщенного катионоактивного мономера, полимеризованного для получения полимера с характеристической вязкостью до 3 дл/г. Предпочтительны гомополимеры диаллилдиметиламмонийхлорида. Низкомолекулярным полимером с высокой катионоактивностью может служить полимер, полученный ступенчатой полимеризацией, образующийся при поликонденсации аминов с другими приемлемыми ди- или трифункциональными материалами. Так, например, этот полимер может быть получен реакцией одного или нескольких аминов, выбранных из диметиламина, триметиламина,

этилендиамина и т.д., с эпигалогидрином, причем предпочтителен эпихлоргидрин.

Предпочтительный катионоактивный флокулянт/коагулянт представляет собой полимер, который получен из водорастворимого этиленово-ненасыщенного катионоактивного мономера или смеси мономеров, где по меньшей мере один из мономеров в этой смеси является катионоактивным или потенциально катионоактивным. Под водорастворимостью имеется в виду, что растворимость мономера в воде составляет по меньшей мере 5 г/100 куб.см. Предпочтительный катионоактивный мономер выбирают из диаллилдиалкиламмонийхлоридов, кислотнo-аддитивных солей и четвертичных аммониевых солей, либо диалкиламиноалкил(мет)акрилатов, либо диалкиламиноалкил(мет)акриламидов. Катионоактивный мономер может быть полимеризован самостоятельно или сополимеризован с водорастворимыми неионогенными, катионоактивными или анионоактивными мономерами. Наиболее предпочтительные из таких полимеров обладают характеристической вязкостью по меньшей мере 3 дл/г, например достигающей 16 или 18 дл/г, но обычно в интервале от 7 или 8 до 14 или 15 дл/г.

Особенно предпочтительные катионоактивные полимеры включают сополимеры метилхлоридных четвертичных аммониевых солей диметиламиноэтилакрилата или - метакрилата. В качестве водорастворимого катионоактивного полимера может быть использован полимер с реологическим осцилляционным значением тангенса дельта при 0,005 Гц больше 1,1 (определяют по приведенному в настоящем описании методу), например такой, как предлагаемый в совместно рассматриваемой заявке на патент с приоритетом на основе заявки на патент US номер 60/164231 (номер для ссылки PP/W-21916/PI/AC 526), поданной с той же датой приоритета, что и данная заявка.

Водорастворимый катионоактивный полимер также может обладать слегка разветвленной структурой, что достигается, например, введением небольших количеств агента образования ответвлений, в частности до 20 мас.част./млн. К типичным агентам образования ответвлений относятся любые агенты образования ответвлений, которые в настоящем описании представлены как приемлемые для получения разветвленного анионоактивного полимера. Такие разветвленные полимеры могут быть также получены включением в мономерную смесь регулятора степени полимеризации. Регулятор степени полимеризации может быть включен в количестве по меньшей мере 2 мас.част./млн и может быть использован в количестве вплоть до 200 мас.част./млн. Как правило, содержание регулятора степени полимеризации находится в интервале от 10 до 50 мас.част./млн. В качестве регулятора степени полимеризации может быть использовано любое приемлемое химическое вещество, например гипофосфит натрия, 2-меркаптоэтанол, яблочная кислота или тиогликолевая кислота.

Разветвленные полимеры могут быть получены с помощью регулятора степени полимеризации и с использованием более существенных количеств агента образования ответвлений, например вплоть до 100 или 200 мас.част./млн, при условии, что количества используемого регулятора степени полимеризации являются достаточными для гарантии того, что получаемый полимер обладает водорастворимостью. Разветвленный катионоактивный водорастворимый полимер, как правило, может быть получен из водорастворимой мономерной смеси, включающей по меньшей мере один катионоактивный мономер, по крайней мере 10 молярных част./млн регулятора степени полимеризации и меньше 20 молярных част./млн агента образования ответвлений. Предпочтительный разветвленный водорастворимый катионоактивный полимер обладает реологическим осцилляционным значением тангенса дельта при 0,005 Гц больше 0,7 (определяют по приведенному в настоящем описании методу). Характеристическая вязкость разветвленных катионоактивных полимеров, как правило, составляет по меньшей мере 3 дл/г. Такие полимеры, как правило, могут обладать характеристической вязкостью в интервале от 4 или 5 до 18 или 19 дл/г. Характеристическая вязкость предпочтительных полимеров составляет от 7 или 8 до примерно 12 или 13 дл/г.

Катионоактивные водорастворимые полимеры могут быть также получены по любому

удобному методу, например полимеризацией в растворе, полимеризацией в суспензии воды в масле или полимеризацией в эмульсии воды в масле. В результате полимеризации в растворе образуются водные полимерные гели, которые можно разрезать, сушить и измельчать с приготовлением порошкообразного продукта. Полимеры могут быть получены в виде бисера суспензионной полимеризацией или в виде эмульсии или дисперсии воды в масле полимеризацией в эмульсии воды в масле, например в соответствии с методом, который представлен в EP-A 150933, EP-A 102760 или EP-A 126528.

Когда флокулянтная система включает катионоактивный полимер, его обычно добавляют в количестве, достаточном для эффекта флокуляции. Обычно концентрация катионоактивного полимера составляет, по-видимому, выше 20 мас.част./млч в пересчете на массу сухой суспензии. В предпочтительном варианте катионоактивный полимер добавляют в количестве по меньшей мере 50 мас.част./млч, например от 100 до 2000 мас.част./млн. Концентрация такого полимера, как правило, может составлять от 150 до 600 мас.част./млн, преимущественно в пределах от 200 до 400 част./млн. Типичное содержание анионоактивного разветвленного полимера может составлять по меньшей мере 20 мас.част./млн в пересчете на массу сухой суспензии, хотя в предпочтительном варианте она составляет по меньшей мере 50 мас.част./млн, в частности в пределах от 100 до 1000 мас.част./млн. Количества в пределах от 150 до 600 мас.част./млн более предпочтительны, преимущественно в пределах от 200 до 400 мас.част./млн. Набухающую глину можно добавлять в количестве по меньшей мере 100 мас.част./млн в пересчете на массу сухой суспензии. Так, например, концентрация глины находится в интервале от 100 до 15000 мас.част./млн. Для некоторых целей применения при осуществлении способа по изобретению особенно подходящей может оказаться концентрация от 100 до 500 мас.част./млн и даже вплоть до 1000 мас.част./млн. Для некоторых целей применения предпочтительная концентрация глины может составлять, например, от 1000 до 5000 мас.част./млн.

В одном предпочтительном варианте выполнения изобретения после добавления по меньшей мере одного из компонентов флокулянтной системы целлюлозную суспензию подвергают механической обработке сдвиговым усилием. Таким образом, в этом предпочтительном варианте по меньшей мере один компонент флокулянтной системы подмешивают в целлюлозную суспензию, вызывая флокуляцию, и затем флокулированную суспензию подвергают механической обработке сдвиговым усилием. Эта стадия воздействия сдвиговым усилием может быть осуществлена пропусканием флокулированной суспензии через одно или несколько средств сдвиговой обработки, выбранных из средств для перекачки, очистки или смешения. Так, например, такие средства сдвиговой обработки включают лопастные насосы и центробежные сортировки, но ими могли бы служить любые другие средства, применяемые в процессе, в котором происходит воздействие сдвиговым усилием.

Необходимо, чтобы механическая обработка сдвиговым усилием действовала на флокулированную суспензию таким образом, чтобы разрушить хлопья. Перед стадией воздействия сдвиговым усилием можно добавлять все компоненты флокулянтной системы, хотя в предпочтительном варианте по меньшей мере последний компонент флокулянтной системы вводят в целлюлозную суспензию в той точке технологического процесса, после которой до дренирования с отливкой листа сколько-нибудь существенное воздействие сдвиговым усилием отсутствовало. Следовательно, в предпочтительном варианте в целлюлозную суспензию добавляют по меньшей мере один компонент флокулянтной системы, а затем флокулированную суспензию подвергают механической обработке сдвиговым усилием, во время которой хлопья механически разрушают, после чего добавляют по меньшей мере один компонент флокулянтной системы для повторной флокуляции суспензии перед дренированием.

В соответствии с более предпочтительным вариантом выполнения изобретения в целлюлозную суспензию вводят водорастворимый катионоактивный полимер, а затем суспензию подвергают механической обработке сдвиговым усилием. Далее в суспензию

добавляют набухающую глину и водорастворимый разветвленный анионоактивный полимер. Анионоактивный разветвленный полимер и набухающую глину можно добавлять либо в виде предварительно смешанной композиции, либо отдельно, но одновременно, но предпочтительнее их добавлять последовательно. Таким образом, суспензию можно повторно флокулировать добавлением разветвленного анионоактивного полимера, а затем набухающей глины, но в предпочтительном варианте суспензию повторно флокулируют добавлением набухающей глины, а затем анионоактивного разветвленного полимера.

В целлюлозную суспензию можно добавлять первый компонент флокулянтной системы, после чего флокулированную суспензию можно пропускать через одно или несколько средств воздействия сдвиговым усилием. Далее можно вводить второй компонент флокулянтной системы для повторного флокулирования суспензии, а затем повторно флокулированную суспензию можно подвергать дополнительной механической обработке сдвиговым усилием. Обработанную сдвиговым усилием повторно флокулированную суспензию можно также подвергать дополнительной флокуляции добавлением третьего компонента флокулянтной системы. В случае, когда этапы добавления компонентов флокулянтной системы разделены этапами воздействия сдвиговым усилием, в предпочтительном варианте разветвленный анионоактивный полимер добавляют в качестве последнего компонента.

По другому варианту выполнения изобретения целлюлозную суспензию можно не подвергать сколько-нибудь существенному воздействию сдвиговым усилием после добавления в эту суспензию любого из компонентов флокулянтной системы. Набухающую глину, анионоактивный разветвленный полимер и, когда его включают, водорастворимый катионоактивный полимер можно полностью вводить в целлюлозную суспензию после последнего средства обработки сдвиговым усилием перед дренированием. В этом варианте выполнения изобретения водорастворимый разветвленный полимер может быть первым компонентом, за которым следуют катионоактивный полимер (если его включают), а затем набухающая глина. Однако можно также прибегать к другим порядкам их введения.

По одному предпочтительному варианту выполнения настоящего изобретения предлагается способ изготовления бумаги из суспензии целлюлозной волокнистой массы, включающей наполнитель. Наполнителем может служить любой из традиционно используемых наполнительных материалов. Так, например, наполнителем может быть глина, такая, как каолин, или наполнителем может быть карбонат кальция, в качестве которого можно было бы применять измельченный карбонат кальция или, в частности, осажденный карбонат кальция, или может оказаться предпочтительным применение диоксида титана в качестве наполнительного материала.

Примеры других наполнительных материалов включают также синтетические полимерные наполнители. Обычно целлюлозную волокнистую массу, включающую существенные количества наполнителя, труднее флокулировать. Это особенно верно в случаях наполнителей из частиц очень малого размера, таких, как осажденный карбонат кальция. Таким образом, в соответствии с предпочтительным объектом настоящего изобретения предлагается способ изготовления бумаги с наполнителем. Волокнистая масса для изготовления бумаги может включать любое подходящее количество наполнителя. Обычно целлюлозная суспензия включает по меньшей мере 5 мас.% наполнительного материала. Как правило, количество наполнителя составляет до 40%, предпочтительно находится в пределах от 10 до 40%. Необходимо, чтобы готовый лист бумаги или картона включал до 40 мас.% наполнителя. Следовательно, в соответствии с этим предпочтительным объектом настоящего изобретения предлагается способ изготовления бумаги или картона с наполнителем, в котором впервые предлагается применение целлюлозной суспензии, включающей наполнитель и в которой твердые частицы этой суспензии флокулируют введением в суспензию флокулянтной системы, включающей набухающую глину и водорастворимый анионоактивный разветвленный полимер, как он представлен в настоящем описании.

По другому варианту выполнения изобретения предлагается способ изготовления

бумаги или картона из суспензии целлюлозной волокнистой массы, которая практически не содержит наполнителя.

Сущность изобретения иллюстрируют следующие примеры.

Пример 1 (сравнительный)

- 5 Дренажные свойства определяют с помощью прибора Шоппера-Риглера (Schopper-Riegler) с заблокированным тыльным отверстием, вследствие чего дренажная вода выходит через фронтальное отверстие. Используемая целлюлозная волокнистая масса представляет собой суспензию белой березовой/белой сосновой волокнистой массы в соотношении 50/50, содержащей 40 мас. % (в пересчете на общую массу сухого вещества) осажженного карбоната кальция. Перед добавлением наполнителя суспензию волокнистой массы измельчают до степени помола 55° (определяют по методу Шоппера-Риглера). В эту суспензию вводят 5 кг/т (в пересчете на общую массу сухого вещества) катионоактивного крахмала [степень замещения (СЗ): 0,045].

- 15 С этой волокнистой массой смешивают сополимер акриламида и метилхлоридной четвертичной аммониевой соли диметиламиноэтилакрилата (в массовом соотношении 75/25) с характеристической вязкостью больше 11,0 дл/г (продукт А), а затем после воздействия сдвиговым усилием с помощью механической мешалки в волокнистую массу подмешивают разветвленный водорастворимый анионоактивный сополимер акриламида и акрилата натрия (в массовом соотношении 65/35) с 6 мас. част./млн метиленбисакриламида с характеристической вязкостью 9,5 дл/г и реологическим осцилляционным значением тангенса дельта при 0,005 Гц 0,9 (продукт Б). При различных концентрациях продукта А и продукта Б измеряют время дренирования в секундах с получением 600 мл дренажного фильтрата. Время дренирования в секундах приведено в таблице 1.

25

Таблица 1						
Продукт А (г/т)	Продукт Б (г/т)					
	0	250	500	750	1000	
0	108	31	18	15	15	
250	98	27	12	9	11	
500	96	26	10	12	9	
750	103	18	9	8	8	
1000	109	18	9	8	8	
2000	125	20	9	7	6	

30

Пример 2

- 35 Дренажные испытания примера 1 повторяют с использованием продукта А в концентрации 500 г/т и продукта Б в концентрации 250 г/т, за исключением того, что после воздействия сдвиговым усилием, но непосредственно перед введением продукта Б добавляют бентонит. Время дренирования приведено в таблице 2.

40

Таблица 2	
Концентрация бентонита (г/т)	Время дренирования (с)
0	26
125	19
250	12
500	9
750	8
1000	7

45

Очевидно, что даже в концентрации 125 г/т бентонит существенно улучшает дренаж.

Пример 3 (сравнительный)

- 50 Стандартные листы бумаги изготавливают с использованием суспензии целлюлозной волокнистой массы примера 1 и подмешиванием в волокнистую массу вначале продукта А в указанной концентрации, а затем воздействием на суспензию сдвиговым усилием в течение 60 с при скорости вращения мешалки 1500 об/мин и последующим подмешиванием продукта Б в указанной концентрации. Далее флокулированную

волокнистую массу выливают на сетку с мелкими ячейками с отливкой листа, который затем сушат при 80°C в течение 2 ч. Отливку листов бумаги контролируют с помощью прибора Scanner Measurement System, созданного на фирме PIRA International. Для каждого изображения рассчитывают стандартные отклонения (CO) средней величины (the stadard deviation of grey values). Показатели формования для каждой концентрации продукта А и продукта Б приведены в таблице 3. Меньшие значения указывают на улучшенные результаты.

Таблица 3						
		Продукт Б (г/т)				
		0	250	500	750	1000
Продукт А (г/т)	0	6,84	8,78	11,54	14,34	17,96
	250	7,87	10,48	14,45	16,53	19,91
	500	8,80	10,88	16,69	20,30	23,04
	750	9,23	11,61	16,70	22,22	19,94
	1000	9,49	13,61	19,29	21,94	24,74
	2000	9,54	16,51	22,01	28,00	29,85

Пример 4

Пример 3 повторяют, за исключением того, что продукт А используют в концентрации 500 г/т, продукт Б - в концентрации 250 г/т и после воздействия сдвиговым усилием, но непосредственно перед добавлением продукта Б вводят 125, 250, 500, 750 и 1000 г/т бентонита. Соответствующие показатели формования для каждой концентрации бентонита приведены в таблице 4.

Таблица 4	
Концентрация бентонита (г/т)	Показатель формования
0	10,88
125	11,26
250	14,47
500	16,44
750	17,17
1000	17,61

Сопоставление концентраций, необходимых для достижения эквивалентных результатов дренирования, показывает, что применение флокулянтной системы, включающей катионоактивный полимер, бентонит и разветвленный анионоактивный водорастворимый полимер, обеспечивает улучшенное формование. Так, например, согласно примеру 2 при концентрациях полимера А 500 г/т, полимера Б 250 г/т и бентонита 1000 г/т время дренирования составляет 7 с. Из данных таблицы 4 очевидно, что при эквивалентных концентрациях продукта А, бентонита и продукта Б показатель формования составляет 17,61. Согласно примеру 1 при концентрациях продукта А 2000 г/т и продукта Б 750 г/т в отсутствии бентонита обеспечивается время дренирования 7 с. По данным таблицы 3, при эквивалентных концентрациях продукта А и продукта Б обеспечивается показатель формования 28,00. Таким образом, при эквивалентных высоких значениях дренирования выполнение изобретения позволяет улучшить показатель формования более чем на 37%. Улучшение формования можно все еще наблюдать даже при эквивалентных более высоких значениях дренирования, например 10 с.

Следовательно, из данных этих примеров можно видеть, что применение флокулянтной системы, включающей катионоактивный полимер, бентонит и разветвленный анионоактивный водорастворимый полимер, обеспечивает ускоренный дренаж и улучшенное формование в сравнении с достигаемыми при использовании катионоактивного полимера и разветвленного анионоактивного водорастворимого полимера в отсутствии бентонита.

Пример 5 (сравнительный)

Свойства удерживания определяют по стандартным методам Dynamic Britt Jar на

суспензии волокнистой массы примера 1, когда применяют флокулянтную систему, включающую катионоактивный полимер (продукт А) и разветвленный анионоактивный полимер (продукт Б) в отсутствии бентонита. Эту флокулянтную систему добавляют таким же образом, как в примере 3. Общие данные удерживания в процентах представлены в

5 таблице 5.

Таблица 5						
		Продукт Б (г/т)				
		0	250	500	750	1000
10	0	63,50	84,17	90,48	94,44	96,35
	125	33,58	73,44	87,66	92,27	94,59
	Продукт А (г/т)	250	34,72	81,20	92,12	97,15
	500	37,43	84,77	94,86	97,65	98,58
	1000	36,01	84,68	94,91	97,16	99,19
		2000	45,24	96,92	99,16	99,63
					99,76	

15 Пример 6

Пример 5 повторяют, за исключением того, что в качестве флокулянтной системы используют 250 г/т катионоактивного полимера (продукт А), 250 г/т разветвленного анионоактивного полимера (продукт Б) и от 125 до 1000 г/т бентонита. Эту флокулянтную систему добавляют таким же образом, как в примере 4. Суммарные данные удерживания

20 представлены в таблице 6.

Таблица 6	
Концентрация бентонита (г/т)	Показатель удерживания (%)
0	81,20
125	85,46
250	86,78
500	89,65
750	90,71
1000	91,92

30 Согласно данным, представленным в таблице 5, при концентрациях катионоактивного полимера (продукт А) 250 г/т и разветвленного анионоактивного полимера (продукт Б) 250 г/т показатель удерживания составляет 81,20. Введением 1000 г/т бентонита показатель удерживания повышают до 91,92. Для достижения эквивалентного удерживания в

отсутствии бентонита необходимы концентрации 250 г/т продукта А и 500 г/т продукта Б.

35 Пример 7

С использованием целлюлозной суспензии, включающей целлюлозу из древесины лиственных пород/хвойных пород в соотношении 80/20, 30% бумажных отходов, осажденный карбонат кальция (40% в пересчете на сухую волокнистую массу), определяют дренаж и мутность. Эту целлюлозную суспензию разбавляют прозрачным фильтратом до

40 концентрации волокон 0,9%.

Испытание 1 (сравнительное)

6 кг/т катионоактивного крахмала тщательно смешивают с 1000-миллилитровым образцом суспензии волокнистой массы. По прошествии 30 с в волокнистую массу подмешивают 400 г/т сополимера акриламида и метилхлоридной четвертичной аммониевой соли диметиламиноэтилакрилата (в соотношении 60/40) с характеристической вязкостью больше 10 дл/г, а спустя еще 30 с в суспензию подмешивают 2 кг/т бентонита. Перемешивание суспензии волокнистой массы поддерживают при скорости вращения мешалки 1500 об/мин в течение всего времени добавления этих используемых для

50 обработки химикатов. Обработанную суспензию волокнистой массы в химическом стакане переворачивают 6 раз, а затем ее переносят в прибор Шоппера-Риглера с герметически закрытым тыльным отверстием для выхода оборотной воды и определяют время дренирования до дренажа 750 мл фильтрата и его мутность.

Испытание 2

Испытание 1 повторяют, за единственным исключением, состоящим в добавлении 1 кг/т бентонита, а после бентонита в эту суспензию волокнистой массы добавляют 225 г/т водорастворимого разветвленного анионоактивного сополимера акриламида и акрилата натрия (в массовом соотношении 65/35) с 6 мас.част./млн метиленбисакриламида с

характеристической вязкостью 9,5 дл/г и реологическим осцилляционным значением тангенса дельта при 0,005 Гц 0,9.

Испытание 3

Испытание 2 повторяют, за исключением того, что катионоактивный полимер заменяют 450 г/т сополимера акриламида и метилхлоридной четвертичной аммониевой соли диметиламиноэтилакрилата (в массовом соотношении 79/21) с характеристической вязкостью больше 8,5 дл/г и реологическим осцилляционным значением тангенса дельта при 0,005 Гц 1,82.

Испытание 4

Испытание 3 повторяют, за исключением того, что порядок добавления бентонита и разветвленного анионоактивного полимера меняют на обратный.

В таблице 7 представлены результаты определения дренирования и мутности.

Таблица 7		
Испытание	Дренирование (с)	Мутность НЕ по F
1	19	95
2	22	60
3	20	41
4	19	39

НЕ по F означает нефелометрические единицы фирмы Formazine, которые являются единицами мутности.

Эти результаты ясно показывают, что применение разветвленного анионоактивного полимера улучшает показатель мутности фильтрата. Уменьшенный показатель мутности служит мерой улучшенного удерживания наполнителя и мелочи.

Пример 8

С использованием целлюлозной суспензии, включающей 70 мас.% целлюлозы из ТМР/древесины хвойных пород в массовом соотношении 70/30 и 30 мас.част. отходов бумаги с покрытием/без покрытия в соотношении 80/20 определяют дренаж и мутность. Эту целлюлозную суспензию разбавляют прозрачным фильтратом до концентрации волокон 0,8%.

Испытание 1 (сравнительное)

2 кг/т катионоактивного крахмала (со СЗ 0,042) тщательно смешивают с 1000-миллилитровым образцом суспензии волокнистой массы. По прошествии 30 с в волокнистую массу подмешивают 700 г/т сополимера акриламида и метилхлоридной четвертичной аммониевой соли диметиламиноэтилакрилата (в соотношении 60/40) с характеристической вязкостью больше 10 дл/г и после тщательного смешения в суспензию подмешивают 2 кг/т бентонита. Перемешивание суспензии волокнистой массы поддерживают при скорости вращения мешалки 1500 об/мин в течение всего времени добавления этих используемых для обработки химикатов. Обработанную суспензию волокнистой массы в химическом стакане переворачивают 6 раз, а затем суспензию переносят в прибор Шоппера-Риглера с герметически закрытым тыльным отверстием для выхода оборотной воды и определяют время дренирования до дренажа 250 мл фильтрата и его мутность.

Испытание 2

Испытание 1 повторяют, за исключением того, что после бентонита добавляют 125, 250 и 450 г/т водорастворимого разветвленного анионоактивного сополимера акриламида и акрилата натрия (в массовом соотношении 65/35) с 6 мас.част./млн метиленбисакриламида с характеристической вязкостью 9,5 дл/г и реологическим осцилляционным значением тангенса дельта при 0,005 Гц 0,9.

В таблице 8 представлены результаты определения дренирования и мутности.

Таблица 8		
Концентрация разветвленного анионоактивного полимера (г/т)	Время дренирования (с)	Мутность НЕ по F
0	47	132
125	31	90
250	24	70
450	18	60

Эти результаты показывают, что добавление анионоактивного разветвленного полимера улучшает как время дренажа, так и показатель мутности.

Испытание 3

Испытание 2 повторяют, за исключением того, что используют в постоянной концентрации 250 г/т разветвленный полимер и 0,5, 1,0, 1,5 и 2,0 кг/т бентонита.

В таблице 9 представлены результаты определения дренирования и мутности.

Таблица 9		
Концентрация бентонита (г/т)	Время дренирования (с)	Мутность НЕ по F
0,5	47	105
1,0	36	92
1,5	29	86
2,0	25	70

Эти результаты показывают, что применение анионоактивного разветвленного полимера улучшает дренаж и показатель мутности, даже когда бентонит используют в пониженной концентрации. В испытании с использованием 0,5 кг/т бентонита и 250 г/т разветвленного анионоактивного полимера достигают таких же результатов дренирования и, тем не менее, улучшенного показателя мутности при сопоставлении с эквивалентным процессом, в котором применяют 2 кг/т бентонита, но без разветвленного анионоактивного полимера.

Формула изобретения

1. Способ изготовления бумаги или картона, включающий приготовление целлюлозной суспензии, флокуляцию этой суспензии, дренирование суспензии на сетке с отливкой листа и последующую сушку этого листа, в котором суспензию флокулируют с использованием флокулянтной системы, включающей водорастворимый катионоактивный полимер, отличающийся тем, что флокулянтная система включает набухающую глину и анионоактивный разветвленный водорастворимый полимер, который получают с использованием водорастворимого этиленово-ненасыщенного анионоактивного мономера или мономерной смеси и агента образования ответвлений, где полимер обладает

(а) характеристической вязкостью выше 4 дл/г;

(б) реологическим осцилляционным значением тангенса дельта при 0,005 Гц больше 0,7 и/или

(в) приведенной вязкостью по ВПУ в деионизированной воде, которая по меньшей мере в три раза превышает приведенную вязкость по ВПУ в солевом растворе соответствующего неразветвленного полимера, полученного в отсутствие агента образования ответвлений, и в котором водорастворимый катионоактивный полимер добавляют в целлюлозную суспензию перед введением набухающей глины и анионоактивного разветвленного водорастворимого полимера.

2. Способ по п.1, в котором набухающая глина представляет собой глину бентонитного типа.

3. Способ по п.1 или 2, в котором набухающую глину выбирают из группы, включающей гекторит, смектиты, монтмориллониты, нонтрониты, сапонит, соконит, гормиты, аттапульгиты и сепиолиты.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором компоненты флокулянтной системы вводят в целлюлозную суспензию последовательно.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором в суспензию вводят набухающую глину, а

затем в суспензию добавляют анионоактивный разветвленный полимер.

6. Способ по любому из пп.1-4, в котором в суспензию вводят анионоактивный разветвленный полимер, а затем в суспензию добавляют набухающую глину.

5 7. Способ по любому из пп.1-3, в котором компоненты флокулянтной системы вводят в целлюлозную суспензию одновременно.

8. Способ по любому из пп.1-7, в котором перед добавлением анионоактивного разветвленного полимера и набухающей глины целлюлозную суспензию подвергают предварительной обработке введением катионоактивного материала в суспензию или ее компонент.

10 9. Способ по п.8, в котором катионоактивный материал выбирают из водорастворимых катионоактивных органических полимеров или неорганических материалов, таких как квасцы, полиалюминийхлорид, тригидрат алюминийхлорида и алюмохлоргидрат.

10. Способ по любому из пп.1-9, в котором катионоактивный полимер получают с использованием водорастворимого этиленово-ненасыщенного мономера или
15 водорастворимой смеси этиленово-ненасыщенных мономеров, включающей по меньшей мере один катионоактивный мономер.

11. Способ по любому из пп.1-10, в котором катионоактивный полимер представляет собой разветвленный катионоактивный полимер, который обладает характеристической вязкостью свыше 3 дл/г и проявляет реологическое осцилляционное значение тангенса
20 дельта при 0,005 Гц больше 0,7.

12. Способ по любому из пп.1-11, в котором катионоактивный полимер обладает характеристической вязкостью свыше 3 дл/г и проявляет реологическое осцилляционное значение тангенса дельта при 0,005 Гц больше 1,1.

13. Способ по любому из пп.1-12, в котором после добавления по меньшей мере одного
25 из компонентов флокулянтной системы суспензию подвергают механической обработке сдвиговым усилием.

14. Способ по любому из пп.1-13, в котором суспензию вначале флокулируют введением катионоактивного полимера, далее необязательно подвергают суспензию механической обработке сдвиговым усилием, а затем суспензию повторно флокулируют добавлением
30 анионоактивного разветвленного полимера и набухающей глины.

15. Способ по п.14, в котором целлюлозную суспензию повторно флокулируют введением набухающей глины, а затем анионоактивного разветвленного водорастворимого полимера.

16. Способ по п.14, в котором целлюлозную суспензию повторно флокулируют введением анионоактивного разветвленного полимера, а затем набухающей глины.
35

17. Способ по любому из пп.1-16, в котором целлюлозная суспензия включает наполнитель.

18. Способ по п.17, в котором лист бумаги или картона включает наполнитель в количестве до 40 мас.%.
40

19. Способ по п.17 или 18, в котором материал наполнителя выбирают из осажденного карбоната кальция, измельченного карбоната кальция, глины, преимущественно каолина, и диоксида титана.

20. Способ по любому из пп.1-16, в котором целлюлозная суспензия практически не содержит наполнителя.
45