



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

D21H 11/18 (2019.02); D21H 17/25 (2019.02); D21H 17/37 (2019.02); D21H 17/375 (2019.02); D21H 17/38 (2019.02); D21H 17/42 (2019.02); D21H 17/43 (2019.02); D21H 17/44 (2019.02); D21H 17/45 (2019.02); D21H 21/10 (2019.02); D21H 23/04 (2019.02); D21H 3/00 (2019.02)

(21)(22) Заявка: 2018115277, 12.10.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.10.2015

Дата регистрации:
15.10.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
12.10.2015 US 14/880,873

(45) Опубликовано: 15.10.2019 Бюл. № 29

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 25.04.2018

(86) Заявка РСТ:
US 2015/055155 (12.10.2015)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2017/065740 (20.04.2017)

Адрес для переписки:
109012, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент"

(72) Автор(ы):

ХАРРИНГТОН, Джон, К. (US),
ЛУСВАРДИ, Кейт, Марритт (US),
ЧЖАН, Фушань (US)

(73) Патентообладатель(и):

СОЛЕНИС ТЕКНОЛОДЖИЗ, Л.П. (CN),
УПМ-Кюммене Корпорейшн (FI)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 2012/0205065 A1, 16.08.2012. WO
00/47628 A2, 17.08.2000. RU 2536142 C2,
20.12.2014. WO 01/34909 A1, 17.05.2001.

(54) СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ ПУЛЬПЫ
В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА БУМАЖНЫХ ПРОДУКТОВ И ПРОДУКТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ
УКАЗАННЫМ СПОСОБОМ

(57) Реферат:

Изобретение относится к производству
бумаги. Способ включает в себя добавление (а)
по меньшей мере одной микрофибриллированной
целлюлозы и (b) по меньшей мере одного
ассоциативного полимера к целлюлозной пульпе.
Указанное добавление происходит до стадии

обезвоживания, на которой целлюлозная пульпа
превращается в волокнистый мат. Обеспечивается
повышение эффективности обезвоживания
целлюлозной пульпы в процессе производства
бумажных продуктов. 3 н. и 15 з.п. ф-лы, 5 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

D21H 21/10 (2006.01)*D21H 11/18* (2006.01)*D21H 17/37* (2006.01)*D21H 17/38* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

D21H 11/18 (2019.02); *D21H 17/25* (2019.02); *D21H 17/37* (2019.02); *D21H 17/375* (2019.02); *D21H 17/38* (2019.02); *D21H 17/42* (2019.02); *D21H 17/43* (2019.02); *D21H 17/44* (2019.02); *D21H 17/45* (2019.02); *D21H 21/10* (2019.02); *D21H 23/04* (2019.02); *D21H 3/00* (2019.02)

(21)(22) Application: **2018115277, 12.10.2015**(24) Effective date for property rights:
12.10.2015Registration date:
15.10.2019

Priority:

(30) Convention priority:
12.10.2015 US 14/880,873(45) Date of publication: **15.10.2019 Bull. № 29**(85) Commencement of national phase: **25.04.2018**(86) PCT application:
US 2015/055155 (12.10.2015)(87) PCT publication:
WO 2017/065740 (20.04.2017)Mail address:
109012, Moskva, ul. Ilinka, 5/2, OOO "Soyuzpatent"

(72) Inventor(s):

**HARRINGTON, John, C. (US),
LUSVARDI, Kate, Marritt (US),
ZHANG, Fushan (US)**

(73) Proprietor(s):

**SOLENIS TECHNOLOGIES, L.P. (CH),
UPM-Kymmene Corporation (FI)**

(54) **METHOD OF INCREASING THE EFFICIENCY OF CELLULOSE PULP DEHYDRATION IN THE
PROCESS OF PRODUCTION OF PAPER PRODUCTS AND PRODUCTS OBTAINED USING SAID METHOD**

(57) Abstract:

FIELD: pulp industry.

SUBSTANCE: invention relates to production of paper. Method includes adding (a) at least one microfibrillated cellulose and (b) at least one associative polymer to the cellulose pulp. Said addition takes place

prior to the dewatering step, where the cellulose pulp is converted into a fibrous mat.

EFFECT: higher efficiency of cellulose pulp dehydration in production of paper products.

18 cl, 5 tbl

Настоящее заявка испрашивает приоритет по заявке № 14/880873, поданной 12 октября 2015 г, которая явным образом включена в настоящий документ ссылкой во всей полноте.

Область техники, к которой относится изобретение

5 Раскрытая и/или заявленная на настоящий момент идея(идеи) изобретения относятся, в целом, к способу повышения эффективности обезвоживания целлюлозной пульпы в процессе производства бумажных продуктов за счет добавления в целлюлозную пульпу (а) по меньшей мере одной микрофибриллированной целлюлозы и (b) по меньшей мере одного ассоциативного полимера или по меньшей мере одного разветвленного или
10 сшитого сополимера. Указанное добавление происходит до стадии обезвоживания, на которой из целлюлозной пульпы получают волокнистый мат.

Уровень техники

Повышение эффективности обезвоживания бумагоделательной машины представляет собой одну из самых важных характеристик процесса производства бумаги.

15 Производительность бумагоделательной машины, используемой при производстве бумаги, обычно определяется скоростью обезвоживания суспензии, содержащей бумажное волокно (т.е. «целлюлозной пульпы», «целлюлозной массы», или «волокнистого материала») на формирующей сетке. Скорость обезвоживания целлюлозной пульпы называют также просто «эффективностью обезвоживания». По мере повышения
20 степени эффективности обезвоживания, возрастает производительность бумагоделательной машины в плане как площади, так и тоннажа бумаги, которую можно изготовить за определенный период времени. Повышение эффективности обезвоживания может привести к: (i) возможности ускорения работы бумагоделательной машины, (ii) уменьшению количества водяного пара, необходимого для удаления воды
25 в сушильной части процесса производства бумаги, и/или (iii) возможности получения бумаги большей плотности.

Не так давно были предприняты попытки повысить эффективность обезвоживания в процессе производства бумаги. Например, в патентах США №№ 4388150, 4753710 и 5185206 описано использование комбинации неорганических материалов («названных
30 микрочастицами» или «неорганическими микрочастицами») и высокомолекулярных водорастворимых натуральных или синтетических полимеров для повышения удержания и эффективности обезвоживания по сравнению с обычными высокомолекулярными водорастворимыми полимерами.

В патентах США №№ 7250448 и 7396874 описаны способы получения и/или
35 использования ассоциативных полимеров для повышения удержания и эффективности обезвоживания в процессе производства бумаги. Данные ассоциативные полимеры можно получить несколькими различными способами.

В патентах США №№ 5167766, 5171808, 5274055, 6310157 и 7250448 описаны способы получения и/или применения разветвленных или сшитых (со)полимеров для повышения
40 удержания и эффективности обезвоживания в процессе производства бумаги. Данные разветвленные или сшитые (со)полимеры можно получить несколькими различными способами.

В патентах США №№ 6395134, 6391156 и 6524439 раскрыто дополнительное повышение удержания и эффективности обезвоживания в процессе производства бумаги
45 за счет добавления к целлюлозной пульпе комбинации упомянутых выше неорганических микрочастиц и разветвленных или сшитых полимеров в процессе производства бумаги.

В патентах США №№ 6602994 и 8764939, а также в WO 2013/072550 и WO 2012/098296 раскрыто применение различных полимеров на основе модифицированной целлюлозы

в качестве веществ, способствующих обезвоживанию, необязательно, в сочетании с катионными полимерами. В частности, в указанных документах раскрыто применение и/или получение микрофибриллированной карбоксиметилцеллюлозы (называемой также нанофибриллированной карбоксиметилцеллюлозой) для повышения

5 эффективности обезвоживания целлюлозной пульпы.

Однако, несмотря на все предпринятые улучшения эффективности обезвоживания целлюлозной пульпы, сохраняется необходимость в дополнительном улучшении для повышения общей производительности процесса производства бумаги. Неожиданно было найдено, что добавление к целлюлозной пульпе (а) по меньшей мере одной

10 микрофибриллированной целлюлозы и (b) по меньшей мере одного ассоциативного полимера или по меньшей мере одного разветвленного или сшитого сополимера повышает эффективность обезвоживания целлюлозной пульпы, что способно привести к повышению производительности процесса производства бумаги.

Раскрытие изобретения

Прежде чем объяснить по меньшей мере один вариант осуществления раскрытой и/или заявленной в настоящем документе идеи(идей) изобретения, необходимо понять, что раскрытая и/или заявленная в настоящем документе идея(идеи) изобретения не ограничены применительно к деталям конструкции или порядку расположения

20 компонентов, или стадий, или способов, описанных в последующем описании или представленных на чертежах. Раскрытую и/или заявленную в настоящем документе идею(идеи) изобретения можно осуществить в виде других вариантов, или осуществить на практике или выполнить различными способами. Кроме того, необходимо понять, что используемые в настоящем документе формулировки и терминология предназначены для описания и не должны считаться ограничивающими.

Если не определено иначе, технические термины, использованные применительно к раскрытой и/или заявленной в настоящем документе идеей(идеями) изобретения, имеют общепринятые значения, понятные специалистам в данной области. Кроме того, если контекст не требует иного, термины в единственном числе включают в себя термины

25 во множественном числе, а термины во множественном числе включают в себя термины в единственном числе.

Все патенты, опубликованные патентные заявки и непатентные публикации, упомянутые в настоящем описании, свидетельствуют об уровне специалистов в области, к которой относится раскрытая и/или заявленная в настоящем документе идея(идеи) изобретения. Все патенты, опубликованные патентные заявки и непатентные публикации,

35 упомянутые в какой-либо части настоящей заявки, явным образом включены ссылкой во всей полноте, как если бы каждый отдельный патент или публикация были специально и отдельно включены ссылкой.

Все раскрытые в настоящем описании изделия и/или способы можно изготовить и осуществить без чрезмерных экспериментальных исследований в свете настоящего раскрытия. Хотя раскрытые в настоящем описании изделия и способы и/или заявленная

40 идея(идеи) изобретения были описаны в рамках предпочтительных вариантов осуществления, специалистам в данной области будет ясно, что в изделия и/или способы, и в стадии или последовательность стадий описанного здесь способа можно вносить изменения, не выходя за пределы идеи, духа и рамок раскрытой и/или заявленной в настоящем изобретении идеи(идей) изобретения. Предполагается, что все подобные замены и модификации, очевидные для специалистов в данной области, примененные в отношении раскрытой и/или заявленной в настоящем изобретении идеи(идей) изобретения, находятся в рамках духа, объема и идеи раскрытой и/или заявленной в

настоящем изобретении идеи(идей) изобретения.

Следует понимать, что использованные в соответствии с настоящим раскрытием следующие термины имеют следующие значения, если не указано иначе.

Использование неопределенного артикля единственного числа в сочетании с термином «включать (содержать)» может означать «один», но также согласуется со значением «один или более», «по меньшей мере один» и «один или более одного». Термин «или» используется для обозначения «и/или», если ясно не указано, что он относится к вариантам только в случае, если данные варианты являются взаимно исключающими, хотя в настоящем раскрытии содержится определение, относящееся только к вариантам и «и/или». В настоящем описании термин «примерно» используется для указания на то, что какое-либо значение включает в себя собственную погрешность устройства количественного измерения, способа, использованного для определения данного значения, или вариацией, существующей между объектами исследования. Например, но не с целью ограничения, при использовании термина «примерно» указанное значение может варьировать на величину плюс или минус двенадцать процентов, или одиннадцать процентов, или десять процентов, или девять процентов, или восемь процентов, или семь процентов, или шесть процентов, или пять процентов, или четыре процента, или три процента, или два процента, или один процент. Использование термина «по меньшей мере один» подразумевает, что он включает в себя один, а также любое количество, превышающее один, включая, но без ограничения, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 100 и т.д. Термин «по меньшей мере один» может включать в себя до 100 или 1000, или более, в зависимости от термина, с которым он связан. Кроме того, количества, составляющие 100/1000, не следует считать ограничивающими, поскольку более низкие и более высокие границы также могут давать удовлетворительные результаты. Кроме того, использование термина «по меньшей мере один из X, Y и Z» подразумевает, что данный термин включает в себя только X, только Y и только Z, а также любую комбинацию X, Y и Z. Порядковые числительные (т.е. «первый», «второй», «третий», «четвертый» и т.д.) используются исключительно для разграничения между двумя или более пунктами и, если не указано иначе, не подразумевают применение какой-либо последовательности, или порядка, или важности одного пункта по сравнению с другим, или какого-либо порядка добавления.

Использованные в настоящем описании слова «содержащий» (и любая форма содержащего, например, «содержать» и «содержит»), «имеющий» (и любая форма имеющего, например, «иметь» и «имеет»), «включающий» (и любая форма включающего, например, «включать» и «включает»), или «закрывающий» (и любая форма закрывающего, например, «закрывать» и «закрывает») являются включающими в себя или неограничивающими и не исключают дополнительных, неописанных, элементов или стадий способа. Использованный в настоящем описании термин «или их комбинации» относится ко всем перестановкам и комбинациям перечисленных пунктов, предваряющих данный термин. Например, «А, В, С, или их комбинации» подразумевают включение по меньшей мере одного из следующего: А, В, С, АВ, АС, ВС, или АВС и, если в конкретном контексте важен порядок, еще и ВА, СА, СВ, СВА, ВСА, АСВ, ВАС, или САВ. В продолжении этого примера, точно включены комбинации, содержащие повторы одного или более пунктов или терминов, например, ВВ, ААА, ААВ, ВВС, АААВСССС, СВВААА, САВАВВ и так далее. Опытный специалист поймет, что обычно в любой комбинации отсутствует предел количества пунктов или терминов, если иное не очевидно из контекста.

Использованный в настоящем описании термин «по существу» означает, что описанное далее событие или обстоятельство осуществляется полностью, или что описанное далее событие или обстоятельство осуществляется в большом объеме или степени. Например, применительно к конкретному событию или обстоятельству, термин «по существу» означает, что описанное далее событие или обстоятельство осуществляется в течение по меньшей мере 80% времени, или в течение по меньшей мере 85% времени, в течение по меньшей мере 90% времени, в течение по меньшей мере 95% времени.

Хотя термин «микрофибриллированная целлюлоза» известен специалистам в данной области и хорошо описан в литературе, применительно к раскрытой и/или заявленной в настоящем изобретении идеи(идей) изобретения, микрофибриллированную целлюлозу определяют как целлюлозу, состоящую из микрофибрилл, представляющих собой либо единичные микрофибриллы целлюлозы, и/или пучки микрофибрилл целлюлозы, причем и те, и другие получены из целлюлозного сырья.

Аспектное отношение микрофибрилл обычно велико, а длина отдельных микрофибрилл может превышать один микрометр, а диаметр может составлять от примерно 5 до 60 нм при среднечисловом диаметре обычно менее 20 нм. Диаметр пучков микрофибрилл может превышать 1 микрон, однако обычно он меньше одного микрона.

В одном неограничивающем примере микрофибриллированная целлюлоза может по меньшей мере частично содержать наноцеллюлозу. Наноцеллюлоза может содержать, главным образом, наноразмерные фибриллы с диаметром менее 100 нм и длиной, которая может находиться в микронном диапазоне или меньше. Микрофибриллы наименьшего размера похожи на так называемые элементарные фибриллы, диаметр которых обычно составляет от 2 до 4 нм. Безусловно, размеры и структура микрофибрилл и пучков микрофибрилл зависит от используемого сырья, а также от способов получения микрофибриллированной целлюлозы. Тем не менее, предполагается, что специалисту обычной квалификации будет понятно значение выражения «микрофибриллированная целлюлоза» в контексте раскрытой и/или заявленной в настоящем документе идеи(идей) изобретения.

Использованный в настоящем описании термин «микрофибриллированная целлюлоза» можно использовать взаимозаменяемо с терминами «микрофибриллярная целлюлоза», «нанофибриллированная целлюлоза», «нанофибрильная целлюлоза», «нановолокна целлюлозы», «наноразмерная фибриллированная целлюлоза», «микрофибриллы целлюлозы» и/или просто «MFC». Кроме того, использованные в настоящем описании упомянутые выше термины, которые являются взаимозаменяемыми с термином «микрофибриллированная целлюлоза», могут относиться к полностью микрофибриллированной целлюлозе, или к целлюлозе, которая по существу микрофибриллирована, но все еще содержит некоторое количество не микрофибриллированной целлюлозы в степени, которая не препятствует проявлению положительных эффектов микрофибриллированной целлюлозы, описанных и/или заявленных в настоящем описании.

Термин «сополимер», использованный в настоящем описании, определяется как композиция полимера, содержащая два или более различных мономерных звена.

Термины «ассоциативный полимер», или «ассоциативный сополимер», использованные в настоящем описании, определяются как один или более полимеров, обеспеченных эффективным количеством по меньшей мере одного эмульгирующего поверхностно-активного вещества, выбранного из диблок- и триблокполимерных поверхностно-активных веществ, причем отношение диблок- и триблокполимерного

поверхностно-активного вещества и мономера составляет по меньшей мере примерно 0,03, а рН доведен до значения от примерно 2 до примерно 7, причем в систему не добавлен дополнительный сшивающий агент, константа Хаггинса (k') указанного ассоциативного полимера, определенная в 0,01 М растворе NaCl, превышает 0,75, а динамический модуль упругости (G') для 1,5 масс. % активных веществ в растворе полимера при 4,6 Гц превышает 175 Па.

Использованное в настоящем описании выражение «разветвленный или сшитый сополимер» относится к одному или более сополимерам, содержащим по меньшей мере один неионный мономер, по меньшей мере один ионный мономер, и разветвляющий или сшивающий агент.

Использованные в настоящем описании термины «активный» и «активные твердые вещества» определяются как массовая доля нелетучих веществ в композиции (например, добавки, реагента и/или продукта), которые являются функциональными. Обычно активные твердые вещества, или просто активные ингредиенты, указываются производителем композиции. Содержание активных твердых веществ для материалов в описанных здесь примерах (например, микрофибриллированной целлюлозы, ассоциативного полимера и/или разветвленного или сшитого сополимера) приведено в случае необходимости. В частности, содержание активных твердых веществ в случае микрофибриллированной целлюлозы представляет собой количество сухой целлюлозы, которую впоследствии подвергают сдвигу для получения микрофибриллированной целлюлозы при помощи известного метода гомогенизации. Кроме того, содержание активных твердых веществ в случае ассоциативного полимера или разветвленного или сшитого сополимера представляет собой количество полимеризованного полимера в композиции или конечном продукте. Однако содержание активных твердых веществ в случае ассоциативного полимера(полимеров) или разветвленного или сшитого сополимера не соответствует общему количеству нелетучих веществ в композиции или конечном продукте, поскольку, например, поверхностно-активные вещества также присутствуют в композиции или в конечном продукте.

Обращаясь теперь к раскрытой и/или заявленной в настоящем описании идее(идеям) изобретения, некоторые варианты ее осуществления направлены на способ производства бумажных продуктов, причем было обнаружено, что данный способ приводит к неожиданному повышению эффективности обезвоживания целлюлозной пульпы в процессе производства бумаги. Некоторые другие варианты осуществления раскрытой и/или заявленной в настоящем описании идее(идеям) изобретения направлены на один или более бумажных продуктов, полученных при помощи раскрытого и/или заявленного в настоящем описании способа.

В одном из вариантов осуществления раскрытая и/или заявленная в настоящем описании идея(идеи) изобретения направлены на способ производства бумажных продуктов, включающий в себя добавление к целлюлозной пульпе (а) по меньшей мере одной микрофибриллированной целлюлозы и (b) по меньшей мере одного ассоциативного полимера или по меньшей мере одного разветвленного или сшитого сополимера. Бумажные продукты могут быть выбраны из группы, состоящей из бумаги, картона и/или тонкого картона. Бумажные продукты могут также представлять собой любой другой бумажный продукт, полученный в соответствии с раскрытым и/или заявленным способом(способами), как это может быть определено специалистом обычной квалификации.

Целлюлозная пульпа может содержать пульпу, полученную из различных источников, включающих в себя, но не ограниченных, древесными материалами, растительными

материалами, и/или бумажными продуктами вторичной переработки. В одном из вариантов осуществления целлюлозная пульпа содержит пульпу, полученную из древесных источников. Целлюлозная пульпа может содержать пульпу, полученную с использованием по меньшей мере одного из механического способа,

- 5 термомеханического способа, термохимического механического способа и/или химического способа. Химический способ может включать в себя, например, но без ограничения, крафт-процесс и/или сульфитный способ.

Микрофибриллированная целлюлоза

- По меньшей мере одна микрофибриллированная целлюлоза может быть получена из одного или более содержащего целлюлозу сырьевого материала, включающего в себя, но без ограничения, (а) древесный сырьевой материал, такой как древесина твердых пород и/или древесина мягких пород, (b) растительный сырьевой материал, такой как сельскохозяйственные отходы, травы, солома, кора, зерновки, овощи, хлопок, кукуруза, пшеница, овес, рожь, ячмень, рис, лен, конопля, абака, сизаль, кенаф, джут, рами, багасса, бамбук, тростник, водоросли, грибы, и/или их комбинации, и/или рециклированные волокна, полученные, например, но без ограничения, из газет и/или других бумажных продуктов.

- В одном из вариантов осуществления по меньшей мере одна микрофибриллированная целлюлоза получена из хлопкового линтера. Хлопковый линтер обычно содержит целлюлозу высокой чистоты, а в его волокнах содержится высокомолекулярная целлюлоза. В другом варианте осуществления, по меньшей мере одна микрофибриллированная целлюлоза получена из древесной массы. Древесная масса может быть получена механическим и/или химическим способом. В одном из вариантов осуществления древесная масса получена в результате крафт-процесса для того, чтобы удалить по меньшей мере часть лигнина и других примесей, происходящих из источника древесной массы.

- В одном из вариантов осуществления древесная масса, используемая для получения по меньшей мере одной микрофибриллированной целлюлозы, получена из древесины мягких пород. Как правило, волокна древесины мягких пород обладают большей молекулярной массой, чем волокна древесины твердых пород и/или бумажных продуктов вторичной переработки.

- По меньшей мере одна микрофибриллированная целлюлоза может быть получена любым способом, в результате которого уменьшается размер частиц полисахаридов, как известно специалисту в данной области. Однако предпочтительными являются способы уменьшения размера частиц при одновременном сохранении высокого аспектного отношения полисахарида. В частности, по меньшей мере одна микрофибриллированная целлюлоза может быть получена способом, выбранным из группы, состоящей из помола, разрушения ультразвуком, гомогенизации, ударного перемешивания, тепловой обработки, парового взрыва, цикла нагнетания давления-снижения давления, цикла замораживания и оттаивания, ударного воздействия, измельчения (например, при помощи дискового измельчителя), откачивания, смешивания, обработки ультразвуком, микроволнового взрыва, и/или размол. Можно использовать различные комбинации указанных способов, например, размол с последующей гомогенизацией. В одном из вариантов осуществления по меньшей мере одна микрофибриллированная целлюлоза получена воздействием на один или более видов, содержащего целлюлозу сырьевого материала достаточного сдвига в водной суспензии, в результате чего часть кристаллических областей волокон целлюлозы в одном или более видах, содержащего целлюлозу сырьевого материала, подвергается

фибрилляции.

В одном из вариантов осуществления по меньшей мере одна микрофибриллированная целлюлоза может быть получена любым из описанных выше способов в присутствии одного или более ассоциативных полимеров, описанных в настоящем изобретении
5 далее. Альтернативным образом и/или дополнительно, по меньшей мере одна микрофибриллированная целлюлоза может быть получена любым из описанных выше способов перед смешиванием с одним или более ассоциативными полимерами, описанными в настоящем изобретении далее.

Микрофибриллированная целлюлоза может находиться в виде по меньшей мере
10 одной из форм, включающих в себя дисперсию (например, в виде геля или гелеобразной формы), разбавленную дисперсию, и/или в виде суспензии.

Дериватизированная микрофибриллированная целлюлоза

В одном из вариантов осуществления микрофибриллированная целлюлоза может представлять собой дериватизированную микрофибриллированную целлюлозу, в
15 которой волокна микрофибриллированной целлюлозы в дериватизированной микрофибриллированной целлюлозе имеют анионный и/или катионный заряд. Дериватизированная микрофибриллированная целлюлоза может быть получена (а) дериватизацией микрофибриллированной целлюлозы и/или (b) фибриллизацией целлюлозы, которая уже подверглась дериватизации. В другом варианте осуществления
20 целлюлоза, полученная из одного или более видов содержащего целлюлозу сырьевого материала, может быть подвергнута фибриллизации и дериватизации, по существу, одновременно.

Степень функционализации дериватизированной целлюлозы (или дериватизированной микрофибриллированной целлюлозы) называют степенью замещения, или «СЗ», которая
25 представляет собой среднее число функционализаций на звено β -ангидроглюкозы в целлюлозной цепи. Другими словами, использованный в настоящем описании термин «степень функционализации» означает число анионных и/или катионных заместителей, присутствующих в целлюлозе, а степень замещения представляет собой среднее число анионных и/или катионных заместителей на звено β -ангидроглюкозы в целлюлозной
30 цепи. Способы определения СЗ дериватизированной целлюлозы и/или дериватизированной микрофибриллированной целлюлозы раскрыты в патенте США № 6,602,992, который включен в настоящее описание ссылкой во всей своей полноте.

СЗ дериватизированной целлюлозы может составлять от примерно 0,02 до 0,5, или от примерно 0,03 до примерно 0,4, или от примерно 0,05 до примерно 0,35, или от
35 примерно 0,1 до примерно 0,35, или от примерно 0,1 до примерно 0,25. Без ограничения какой-либо конкретной теорией предполагается, что (i) значение СЗ, меньшее указанного интервала, приведет к плотности функционализации, недостаточной для повышения чувствительности целлюлозы к сдвигу во время фибриллизации, а (ii) при значении СЗ, превышающем указанный интервал, целлюлоза приобретет высокую или полную
40 растворимость в воде, что не позволит получить дисперсию.

Для введения заместителей в целлюлозу можно использовать любой подходящий способ. Как использовано в настоящем описании, «способ дериватизации» относится к общему способу, в результате которого целлюлозу (или микрофибриллированную целлюлозу) модифицируют, вводя в нее анионные и/или катионные заместители, с
45 получением СЗ от примерно 0,02 до 0,5, или от примерно 0,03 до примерно 0,4, или от примерно 0,05 до примерно 0,35, или от примерно 0,1 до примерно 0,35, или от примерно 0,1 до примерно 0,25. Способ дериватизации может быть осуществлен путем (i) химической реакции, приводящей к образованию ковалентных связей между целлюлозой

и анионным и/или катионным заместителем, и/или (ii) физической абсорбции.

В одном неограничивающем осуществлении целлюлоза из одного или более содержащих целлюлозу сырьевых материалов может быть дериватизирована, создавая на волокнах целлюлозы общий заряд до фибриллирования волокон целлюлозы, для получения анионной и/или катионной микрофибриллированной целлюлозы. Без ограничения какой-либо конкретной теорией предполагается, что для анионно- или катионно-заряженной дериватизированной целлюлозы (i) требуется меньше энергии для сдвига и, таким образом, она более чувствительна к микрофибриллированию, и/или (ii) в ней возникает электростатическое отталкивание между одноименно заряженными фрагментами в данном волокне целлюлозы, что приводит к нарушению кристалличности в частях волокна, способствуя, тем самым, микрофибриллированию волокон целлюлозы.

В одном из вариантов осуществления, перед добавлением одного или более дериватирующих реагентов, целлюлозу обрабатывают основанием. В одном неограничивающем примере основание может представлять собой гидроксид натрия. Без ограничения какой-либо конкретной теорией предполагается, что обработка целлюлозы основанием приводит к набуханию пучков волокон целлюлозы, что, в свою очередь, обнажает части волокон целлюлозы, которые могут быть функционализированы. На функционализацию и последующую чувствительность целлюлозы к сдвигу при получении дериватизированной микрофибриллированной целлюлозы могут оказывать влияние такие факторы, как продолжительность воздействия, температура и количество основания.

В одном из вариантов осуществления катионный заряд на целлюлозе может быть получен (т.е. один или более катионный заместитель может быть введен в целлюлозу) в результате обработки целлюлозы по меньшей мере одним реакционноспособным катионным дериватирующим реагентом. Катионный дериватирующий реагент может включать, например, но без ограничения, 2-диметиламиноэтилхлорид, 2-диэтиламиноэтилхлорид, 3-диметиламинопропилхлорид, 3-диэтиламинопропилхлорид, хлорид 3-хлор-2-гидроксипропилтриметиламмония и их комбинации. В одном из вариантов осуществления катионный дериватирующий реагент представляет собой хлорид 3-хлор-2-гидроксипропилтриметиламмония.

В одном из вариантов осуществления анионный заряд на целлюлозе может быть получен (т.е. один или более анионный заместитель может быть введен в целлюлозу) в результате прямого окисления целлюлозы окислителем. Окисление обычно происходит по С-6 положению β -ангидроглюкозного звена целлюлозы. В одном из вариантов осуществления окислитель может быть растворимым в воде или в одном или более органических растворителях.

Окислитель может представлять собой один или более N-оксидов. N-оксид может представлять собой, например, но без ограничения, (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил, называемый иначе просто “ТЕМРО.”

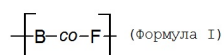
В другом варианте осуществления анионный заряд на целлюлозе может быть получен в результате реакции суспензии целлюлозы с одним или более анионным дериватирующим реагентом, включающим в себя, например, но без ограничения, хлоруксусную кислоту, дихлоруксусную кислоту, бромуксусную кислоту, дибромуксусную кислоту, их соли, и/или их комбинации. В одном из вариантов осуществления анионный дериватирующий реагент представляет собой хлоруксусную кислоту. В одном из вариантов осуществления дериватизированная целлюлоза представляет собой карбоксиметилцеллюлозу. Пример способа получения

карбоксиметилцеллюлозы описан в патенте США № 6602994, ранее включенном в настоящее описание ссылкой во всей своей полноте.

Активные твердые вещества в любом из описанных выше вариантов осуществления микрофибриллированной целлюлозы могут быть добавлены к целлюлозной пульпе в общем количестве от примерно 0,2 до примерно 20 фунтов активных твердых веществ на тонну сухой целлюлозной пульпы, или от примерно 0,3 до примерно 15 фунтов активных твердых веществ на тонну сухой целлюлозной пульпы, или от примерно 0,4 до примерно 10 фунтов активных твердых веществ на тонну сухой целлюлозной пульпы, или от примерно 0,5 до примерно 5 фунтов активных твердых веществ на тонну сухой целлюлозной пульпы.

Ассоциативный полимер

Ассоциативный полимер(ы) может представлять собой водорастворимый сополимер, представленный приведенной ниже формулой I:



В формуле I В представляет собой сегмент неионного полимера, образованный в результате полимеризации одного или более этилен-ненасыщенных неионных мономеров; F представляет собой сегмент анионного полимера, сегмент катионного полимера, или комбинацию сегментов анионного и катионного полимера, полученных полимеризацией одного или более этилен-ненасыщенных анионных и/или катионных мономеров; а приставка «со» обозначает полимерную систему с неопределенным расположением двух или более мономерных компонентов. Следует также понимать, что формула I может включать в себя более одного вида неионного мономера, анионного мономера и/или катионного мономера.

Этилен-ненасыщенные неионные мономеры, образующие полимерный сегмент В формуле I, могут представлять собой, например, но без ограничения, акриламид; метилакриламид; N-алкилакриламид, такой как N-метилакриламид; N,N-диалкилакриламид, такой как N,N-диметилакриламид; метилакрилат; метилметакрилат; акрилонитрил; N-винилметилацетамид; N-винилформамид; N-винилметилформамид; винилацетат; N-винилпирролидон; гидроксиалкил(мет)акрилаты, такие как гидроксиэтил(мет)акрилат и/или гидроксипропио(мет)акрилат; и/или любые их комбинации.

В одном из вариантов осуществления сегмент В неионного полимера в формуле I может альтернативным образом или дополнительно содержать один или более неионных мономеров, имеющих более гидрофобную природу, где выражение «более гидрофобный» используется для обозначения неионных мономеров, обладающих пониженной растворимостью в водных растворах. В одном неограничивающем примере «более гидрофобные» неионные мономеры могут обладать настолько пониженной растворимостью в водных растворах, что данные неионные мономеры нерастворимы в воде. Данные «более гидрофобные» неионные мономеры также называют «полимеризующимися поверхностно-активными веществами» и/или «полимеризующимися ПАВ», что понятно специалистам в данной области.

Полимеризующиеся поверхностно-активные вещества (или «полимеризующиеся ПАВ») могут включать в себя, например, но без ограничения, алкилакриламиды и/или этилен-ненасыщенные мономеры, содержащие по меньшей мере одну группу из числа (a) боковой ароматической группы и/или алкильной группы, и/или (b) простой эфир, представленный формулой $\text{CH}_2=\text{CR}'\text{CH}_2\text{OArR}$, где (i) R' представляет собой атом водорода или метильную группу, (ii) А представляет собой полимер, содержащий один или более полиэфиров, например, таких как, но без ограничения, этиленоксид,

пропиленоксид и/или бутиленоксид, (iii) m представляет собой степень полимеризации полиэфира, а (iv) R может представлять собой, например, но без ограничения, гидрофобную группу, выбранную из группы, состоящей из винилалкоксилатов, аллилалкоксилатов, сульфатов аллилфенилового эфира полиола и/или их комбинации.

5 В одном неограничивающем примере полимеризующееся поверхностно-активное вещество может представлять собой по меньшей мере одно вещество из числа метилметакрилата, стирола, третоктилакриламида и/или сульфата аллилфенилового эфира полиола, коммерчески доступного под торговым названием Emulsogen® APG 2019 от компании Clariant (Франкфурт, Германия).

10 В одном из вариантов осуществления F в формуле I представляет собой сегмент анионного полимера, образованный в результате полимеризации одного или более этилен-ненасыщенных анионных мономеров. Анионные мономеры могут включать в себя, например, но без ограничения, свободные кислоты и соли: акриловой кислоты; метакриловой кислоты; малеиновой кислоты; итаконовой кислоты;
15 акриламидогликолевой кислоты; 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты; 3-аллилокси-2-гидрокси-1-пропансульфоновой кислоты; стиролсульфоновой кислоты; винилсульфоновой кислоты; винилфосфоновой кислоты; 2-акриламидо-2-метилпропанфосфоновой кислоты; и/или их комбинации.

В одном из вариантов осуществления F в формуле I представляет собой сегмент
20 катионного полимера, образованный в результате полимеризации одного или более этилен-ненасыщенных катионных мономеров. Катионные мономеры могут включать в себя, например, но без ограничения, свободное основание или соль галогенидов диаллилдиалкиламмония, таких как хлорид диаллилдиметиламмония; (мет)акрилатов соединений диалкиламиноалкилов, например, таких как диметиламиноэтил(мет)акрилат,
25 диметиламинопропил(мет)акрилат, 2-гидроксидиметиламинопропил(мет)акрилат, аминоэтил(мет)акрилат и/или их соли или четвертичные основания; N,N-диалкиламиноалкил(мет)акриламидов, таких как N,N-диметиламиноэтилакриламил и/или их соли и четвертичные основания; и/или их комбинации.

В зависимости от состава F, ассоциативный полимер может представлять собой
30 неионные, катионные, анионные или амфотерные (содержащие и катионный, и анионный заряды) водорастворимые сополимеры.

В одном из вариантов осуществления ассоциативный полимер может представлять собой анионный сополимер, в котором B представляет собой сегмент неионного полимера, определенный в любом из приведенных выше соответствующих вариантов
35 осуществления, а F представляет собой сегмент анионного полимера, определенный выше. Молярное соотношение неионного мономера и анионного мономера (т.е. B:F) может составлять от примерно 95:5 до примерно 5:95, или от примерно 75:25 до примерно 25:75, или от примерно 65:35 до примерно 35:65, или от примерно 60:40 до примерно 40:60. В связи с этим, молярные концентрации B и F должны в сумме
40 составлять 100%. Нужно понимать, что в соответствующих сегментах B и F может присутствовать более одного вида неионного мономера и/или анионного мономера.

Особенность физических характеристик анионных сополимеров состоит в том, что (i) константа Хаггинса (k') для них, определенная в интервале от 0,0025 масс.% до 0,025 масс.% в 0,01М растворе NaCl, превышает 0,75, или превышает 0,9, или превышает 1,0,
45 а (ii) динамический модуль упругости (G') для 1,5 масс.% активных веществ в растворе полимера при 4,6 Гц превышает 175 Па, или превышает 190 Па, или превышает 195 Па, или превышает 205 Па.

В одном из вариантов осуществления ассоциативный полимер представляет собой

анионный сополимер, в котором сегмент В неионного полимера содержит полимеризованные мономеры акриламида, а сегмент F анионного полимера содержит полимеризованные соли (или свободные кислоты) акриловой кислоты, при этом молярное процентное соотношение сегмента неионного полимера к сегменту анионного полимера (В:F) составляет от примерно 75:25 до примерно 25:75.

В следующем варианте осуществления ассоциативный полимер может представлять собой катионный сополимер, в котором В представляет собой сегмент неионного полимера, описанный в одном из приведенных выше соответствующих вариантов осуществления, а F представляет собой сегмент катионного полимера, описанный выше. Молярное соотношение неионного мономера к катионному мономеру (т.е. В:F) может составлять от примерно 99:1 до 50:50, или от примерно 95:5 до 50:50, или от примерно 95:5 до примерно 75:25, или от примерно 90:10 до примерно 65:35, или от примерно 85:15 до примерно 60:40, или от примерно 80:20 до примерно 50:50. В связи с этим, молярные процентные концентрации В и F должны составлять в сумме 100%. Нужно понимать, что в соответствующих сегментах В и F может присутствовать более одного вида неионного мономера и/или анионного мономера.

В еще одном варианте осуществления ассоциативный полимер может представлять собой амфотерный сополимер, в котором В представляет собой сегмент неионного полимера, описанный в одном из приведенных выше соответствующих вариантов осуществления, а F представляет собой комбинацию анионного и катионного полимерных сегментов, полученных в результате полимеризации одного или более этиленненасыщенных анионных и катионных мономеров, по отдельности описанных выше. Минимальное количество каждого из анионного, катионного и неионного мономера в амфотерном сополимере составляет 1% от общего количества мономера, использованного для получения амфотерного сополимера. Максимальное количество неионного, анионного или катионного мономера составляет 98% от общего количества мономера, использованного для получения амфотерного сополимера. В одном из вариантов осуществления минимальное количество любого из анионных, катионных и неионных мономеров составляет 5%, или 7%, или 10% от общего количества мономера, использованного для получения амфотерного сополимера. В связи с этим, молярные процентные концентрации анионных, катионных и неионных мономеров должны составлять в сумме 100%. Нужно понимать, что в соответствующих сегментах В и F может присутствовать более одного вида неионного мономера, анионного мономера и/или катионного мономера.

Физические характеристики катионных и амфотерных сополимеров уникальны в том, что (i) константа Хаггинса (k') для них, определенная в интервале от 0,0025 масс.% до 0,025 масс.% в 0,01М растворе NaCl, превышает 0,5, или превышает 0,6, или превышает 0,9, или превышает 1,0, а (ii) динамический модуль упругости (G') для 1,5 масс.% активных веществ в растворе полимера при 6,3 Гц превышает 10 Па, или превышает 25 Па, или превышает 50 Па, или превышает 100 Па, или превышает 175 Па, или превышает 200 Па.

В одном из аспектов раскрытой и/или заявленной в настоящем описании идеи(идей) изобретения, водорастворимый полимер(ы), образующий ассоциативный полимер формулы I, может быть получен методом обратной (вода в масле) эмульсионной полимеризации. Такой метод известен специалистам в данной области и описан, например, в патенте США № 3284393 и переизданных патентах США №№ 28474 и 28576, каждый из которых включен в настоящее описание ссылкой во всей полноте.

Способ обратной (вода в масле) эмульсионной полимеризации обычно включает в

себя: (1) получение водного раствора одного или более этилен-ненасыщенных неионных, катионных и/или анионных мономеров (неограничивающие примеры которых описаны выше), (2) приведение данного водного раствора в контакт с углеводородной жидкостью, содержащей соответствующее эмульгирующее поверхностно-активное вещество или смесь эмульгирующих поверхностно-активных веществ, с образованием обратной эмульсии мономера, (3) подвергание обратной эмульсии мономера свободно-радикальной полимеризации и, необязательно, (4) добавление одного или более поверхностно-активных веществ, разрушающих эмульсии, для ускорения обращения эмульсии при добавлении их к воде.

Полимеризацию эмульсии можно осуществить любым способом, известным специалистам в данной области. Инициация может быть вызвана различными термическими инициаторами, включающими в себя азосоединения, такие как азобисизобутиронитрил, органические пероксиды, такие как дилаурилпероксид, и т.д. На полимеризацию могут также оказывать влияние «редокс», или окислительно-восстановительные пары. Окислители могут включать в себя, например, но без ограничения, пероксиды, такие как дилаурилпероксид, кумолгидропероксид, дикумолпероксид и/или пероксид водорода, а восстановители могут включать в себя, например, но без ограничения, метабисульфит натрия и/или переходные металлы, например, сульфат меди. На полимеризацию могут также влиять процессы

фотохимического облучения, облучение или ионизирующее облучение источника ^{60}Co .

Предпочтительные инициаторы представляют собой маслорастворимые термические инициаторы. Типичные неограничивающие примеры включают в себя 2,2'-азобис-(2,4-диметилпентаннитрил), 2,2'-азобисизобутиронитрил (AIBN), 2,2'-азобис-(2,4-метилбутаннитрил), 1,1'-азобис(циклогексанкарбонитрил), бензоилпероксид и дилаурилпероксид.

Для регулирования молекулярной массы можно использовать любой агент переноса цепи, известный специалистам в данной области. Эти агенты включают в себя, например, но без ограничения, низшие алкиловые спирты, такие как изопропанол, амины, меркаптаны, такие как меркаптоэтанол, фосфиты, тиокислоты, аллиловый спирт и т.д.

В случае необходимости, водная фаза может также содержать стандартные добавки. Например, смесь может содержать хелатирующие агенты, pH регуляторы, инициаторы, описанные выше агенты переноса цепи и/или другие обычные добавки. Для получения водорастворимых сополимеров значение pH водного раствора должно находиться в интервале от 2 до 7, или от 3 до 7, или от 4 до 6.

Углеводородная жидкость может включать в себя линейные углеводороды, разветвленные углеводороды, насыщенные циклические углеводороды, ароматические углеводороды и/или их комбинации.

Эмульгирующее поверхностно-активное вещество или смесь эмульгирующих поверхностно-активных веществ, используемая для получения обратной эмульсии, оказывает влияние на конечный ассоциативный полимер. Эмульгирующие поверхностно-активные вещества, используемые в процессе обратной (вода в масле) эмульсионной полимеризации, обычно известны специалистам в данной области. Интервал значений гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) таких поверхностно-активных веществ зависит от общей композиции. Тип и количество эмульгирующего поверхностно-активного вещества(а) выбирают таким образом, чтобы получить обратную эмульсию мономера для полимеризации. Для получения конкретного значения ГЛБ выбирают одно или более эмульгирующих поверхностно-активных веществ.

В одном из вариантов осуществления эмульгирующее поверхностно-активное

вещество или смесь эмульгирующих поверхностно-активных веществ может содержать по меньшей мере одно диблок- и/или триблоксополимерное поверхностно-активное вещество, называемое также в настоящем описании «первичным эмульгирующим поверхностно-активным веществом(веществами)». При использовании в необходимых количествах, диблок- и триблоксополимерные поверхностно-активные вещества позволяют получать индивидуальные полимеры и/или сополимеры, обладающие уникальными свойствами, которые описаны, например, в WO 03/050152 и патенте США №№ 7250448 и 7396874, каждый из которых включен в настоящее описание ссылкой во всей полноте.

Диблок- и триблоксополимерные поверхностно-активные вещества могут включать в себя, например, но без ограничения, диблок- и триблоксополимеры на основе производных полиэфиров жирных кислот и полиэтиленоксида, например, Hypermer® B246SF доступный от компании Croda (Нью-Кастл, DE); диблок- и триблоксополимеры на основе полиизобутиленантарного ангидрида и полиэтиленоксида; продукты реакции этиленоксида и пропиленоксида с этилендиамином; и/или их комбинации.

В одном из вариантов осуществления диблок- и триблоксополимерные поверхностно-активные вещества получены на основе производных полиэфиров жирных кислот и полиэтиленоксида. В другом варианте осуществления эмульгирующее поверхностно-активное вещество содержит по меньшей мере одно триблоксополимерное поверхностно-активное вещество, где по меньшей мере одно триблоксополимерное поверхностно-активное вещество содержит две гидрофобные области и одну гидрофильную область, т.е. триблоксополимерное поверхностно-активное вещество имеет структуру «гидрофоб-гидрофил-гидрофоб».

Используемое количество диблок- и триблоксополимерного поверхностно-активного вещества зависит от количества мономеров, использованных для получения ассоциативного полимера (из расчета на массовые проценты). Отношение диблок- и триблоксополимерного поверхностно-активного вещества к мономерам составляет от примерно 3 до 100, или от примерно 4 до 100, или от примерно 5 до 100, или от примерно 6 до 100.

В одном из вариантов осуществления одно или более дополнительных эмульгирующих поверхностно-активных веществ, называемых в настоящем описании «вторичными эмульгирующими поверхностно-активными веществами», может быть добавлено наряду с описанными ранее «первичными эмульгирующими поверхностно-активными веществами». «Вторичные эмульгирующие поверхностно-активные вещества» могут включать в себя, например, но без ограничения, эфиры сорбитана и жирных кислот, такие как сорбитанмоноолеат, коммерчески доступный от компании Croda (Нью-Касл, DE) под торговым названием Atlas™ G-946; этоксилированные эфиры сорбитана и жирных кислот; полиэтоксилированные эфиры сорбитана и жирных кислот, аддукты этиленоксида и/или пропиленоксида с алкилфенолами; аддукты этиленоксида и/или пропиленоксида с длинноцепными спирами или жирными кислотами; смешанные блоксополимеры этиленоксида/пропиленоксида; алканоламиды; сульфосукцинаты; и их комбинации. Отношение вторичных эмульгирующих поверхностно-активных веществ и мономеров (на основе массовых процентов) составляет от примерно 3 до примерно 100, или от примерно 4 до примерно 100, или от примерно 5 до примерно 100, или от примерно 6 до примерно 100.

Поверхностно-активные вещества, разрушающие эмульсии, представляют собой дополнительные поверхностно-активные вещества, которые могут быть добавлены к эмульсии для промотирования инверсии. Поверхностно-активные вещества,

разрушающие эмульсии, могут включать в себя, например, но без ограничения, диблок-(AB) и триблок (ABA или BAB) сополимеры этиленоксида (EO)/пропиленоксида (PO), этоксилированные спирты, этоксилаты спиртов, этоксилированные сложные эфиры сорбитана, этоксилированные сложные эфиры жирных кислот и этоксилированные сложные эфиры сорбита и жирных кислот и их комбинации.

Полимеризацию обратной эмульсии можно осуществить любым способом, известным специалистам в данной области. Примеры таких способов можно найти во многих ссылках, включая, но без ограничения, Allcock and Lampe, Contemporary Polymer Chemistry, (Englewood Cliffs, N.J., PRENTICE-HALL, 1981), главы 3-5.

Ассоциативный полимер можно ввести в целлюлозную пульпу в виде различных физических форм, включающих в себя форму первоначальной эмульсии, полученной описанным выше способом обратной (вода в масле) эмульсионной полимеризации, в виде водного раствора, сухого порошка, и/или в виде дисперсии. В одном из вариантов осуществления ассоциативный полимер или эмульсию ассоциативного полимера разбавляют, получая разбавленный раствор ассоциативного полимера, содержащий водный раствор с концентрацией активного ассоциативного полимера от 0,1 до 1 масс. %.

Ассоциативный полимер может быть добавлен к целлюлозной пульпе в любом количестве, которое эффективно для достижения флокуляции. В одном из вариантов осуществления количество ассоциативного полимера(полимеров), описанного выше, может быть добавлено к целлюлозной пульпе в количестве, превышающем 0,05 фунтов активного ассоциативного полимера(полимеров) на тонну сухой целлюлозной пульпы, или от примерно 0,02 до примерно 2 фунтов активного ассоциативного полимера(полимеров) на тонну сухой целлюлозной пульпы, или от примерно 0,05 до примерно 1 фунта активного ассоциативного полимера(полимеров) на тонну сухой целлюлозной пульпы.

Разветвленный или сшитый сополимер

Разветвленный или сшитый сополимер может представлять собой один или более сополимеров, полученных из по меньшей мере одного неионного мономера, по меньшей мере одного ионного мономера и по меньшей мере одного разветвляющего или сшивающего агента. Кроме того, ионный мономер(ы) может представлять собой по меньшей мере один анионный мономер и/или катионный мономер. Использование и анионного, и катионного мономеров в одном и том же разветвленном или сшитом сополимере приводит к получению амфотерного вещества. Разветвленные или сшитые сополимеры обычно получают полимеризацией этилен-ненасыщенных мономеров, которые могут быть анионными, катионными и/или неионными. Для получения данных веществ обычно используют обратную эмульсионную полимеризацию, хотя можно использовать другие способы полимеризации, известные специалистам в данной области.

Этилен-ненасыщенный неионный мономер(ы), используемый при получении разветвленного или сшитого сополимера(сополимеров), включают в себя, например, но без ограничения, акриламид; метакриламид; N,N-диалкилакриламиды; N-алкилакриламиды; N-винилметацетамид; N-винилметилформамид; N-винилпирролидон; и/или их комбинации.

Анионный мономер(ы), использованный для получения разветвленного или сшитого сополимера(сополимеров), включает в себя, например, но без ограничения, акриловую кислоту, метакриловую кислоту, 2-акриламидо-2-алкилсульфоновые кислоты, в которых алкильная группа содержит от 1 до 6 атомов углерода, такие как 2-акриламидо-2-пропансульфоновая кислота; и их соли с щелочными металлами; и/или их комбинации. В одном из вариантов осуществления анионный мономер(ы) может представлять собой

кислоты или соли акриловой кислоты, метакриловой кислоты, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты и/или их комбинации. Анионный мономер(ы), включающий в себя соли, может содержать натрий в качестве катиона.

Катионный мономер(ы), используемый для получения разветвленного или сшитого сополимера(сополимеров), включает в себя, например, но без ограничения, свободное основание или соли: хлорид акрилоксиэтилтриметиламмония, хлорид диаллилдиметиламмония, хлорид 3-(мет)акриламидопропилтриметиламмония, метосульфат 3-акриламидопропилтриметиламмоний-2-гидроксипропилакрилата, метосульфат триметиламмонийметилметакрилата, метосульфат 1-триметиламмоний-2-гидроксипропилметакрилата, хлорид метакрилоксиэтилтриметиламмония и/или их комбинации.

Данные этилен-ненасыщенные анионные, катионные и неионные мономеры, составляющие разветвленный или сшитый сополимер(ы), могут быть подвергнуты полимеризации, получая анионные, катионные и/или амфотерные сополимеры, при этом эти три типа мономеров присутствуют в любом соотношении. В одном из вариантов осуществления неионный мономер представляет собой акриламид.

Полимеризацию мономеров с образованием разветвленного или сшитого сополимера (сополимеров) можно проводить в присутствии по меньшей мере одного полифункционального сшивающего агента, получая сшитую композицию. Полифункциональный сшивающий агент содержит молекулы, содержащие по меньшей мере две двойных связи, или двойную связь и реакционноспособную группу, или две реакционноспособных группы. Полифункциональные сшивающие агенты, содержащие по меньшей мере две двойных связи, включают в себя, например, но без ограничения, N,N-метиленбисакриламид, N,N-метиленбисметакриламид диакрилат полиэтиленгликоля, диметакрилат полиэтиленгликоля, N-винилакриламид, дивинилбензол, соли триаллиламмония, N-метилаллилакриламид и/или их комбинации. Полифункциональные сшивающие или разветвляющие агенты, содержащие по меньшей мере одну двойную связь и по меньшей мере одну реакционноспособную группу, включают в себя, например, но без ограничения, глицидилакрилат, акролеин, метилолакриламид и/или их комбинации. Полифункциональные сшивающие или разветвляющие агенты, содержащие по меньшей мере две реакционноспособных группы, включают в себя, например, но без ограничения, альдегиды, такие как глиоксаль, диэпоксисоединения, эпихлоргидрин и/или их комбинации. Сшивающие агенты используют в достаточном количестве для гарантии получения сшитой композиции. Неограничивающие примеры разветвленного или сшитого сополимера(сополимеров) раскрыты в патентах США №№ 5171808 и 5167766.

Способ добавления микрофибриллированной целлюлоз(ы) и ассоциативного полимера(полимеров) к целлюлозной пульпе

В одном из вариантов осуществления описанную выше микрофибриллированную целлюлозу(целлюлозы) и ассоциативный полимер(ы) можно добавить к целлюлозной пульпе до и/или в мокрой части бумагоделательной машины для повышения эффективности обезвоживания целлюлозной пульпы в процессе производства бумаги. В одном из конкретных вариантов осуществления упомянутую выше микрофибриллированную целлюлозу(целлюлозы) и ассоциативный полимер(ы) добавляют к целлюлозной пульпе до стадии обезвоживания, в результате которой пульпа превращается в волокнистый мат. Как правило, удерживающие и обезвоживающие средства добавляют к целлюлозной пульпе близко к формирующей секции бумагоделательной машины, в которой пульпа (называемая также «целлюлозной

массой») находится в состоянии наибольшего разбавления, и называется также «жидкой массой».

Микрофибриллированную целлюлозу(целлюлозы) и/или ассоциативный полимер(ы) можно добавлять к целлюлозной пульпе в одной точке подачи, или можно разделить подачу на части, чтобы подавать микрофибриллированную целлюлозу(целлюлозы) и/или ассоциативный полимер(ы) одновременно в двух или более отдельных точках подачи. Обычные точки добавления к целлюлозной пульпе включают в себя точку(и) подачи до смесительного насоса, после смесительного насоса, до напорной сортировки и/или после напорной сортировки.

Микрофибриллированную целлюлозу(целлюлозы) и один или более ассоциативных полимеров можно добавлять к целлюлозной пульпе в одной и той же и/или в разных точках бумагоделательной машины. В случае раздельного прибавления к целлюлозной пульпе, микрофибриллированную целлюлозу(целлюлозы) можно добавлять до и/или после одного или более ассоциативных полимеров. В случае их добавления к целлюлозной пульпе в одной и той же точке бумагоделательной машины, микрофибриллированную целлюлозу(целлюлозы) можно получать по любому из описанных выше вариантов осуществления перед смешиванием с одним или более ассоциативными полимерами. Альтернативным образом, или дополнительно, микрофибриллированную целлюлозу(целлюлозы) можно получать любым из описанных выше вариантов осуществления в присутствии одного или более из описанных выше ассоциативных полимеров до добавления микрофибриллированной целлюлоз(ы) и ассоциативного полимера(полимеров) к целлюлозной пульпе.

Микрофибриллированную целлюлозу(целлюлозы) и ассоциативный полимер(ы) можно добавлять к целлюлозной пульпе в соотношении микрофибриллированной целлюлоз(ы) и ассоциативного полимера(полимеров) от примерно 1:10 до примерно 10:1, или от примерно 1:5 до примерно 5:1, или от примерно 1:5 до примерно 2:1 из расчета на содержание активных твердых веществ в микрофибриллированной целлюлозе(целлюлозах) и ассоциативном полимере(полимерах).

Общее количество активных твердых веществ как в микрофибриллированной целлюлозе(целлюлозах), так и в ассоциативном полимере(полимерах), добавленных в бумагоделательную машину, составляет от 0,2 до 20 фунтов активных твердых веществ на тонну сухой целлюлозной пульпы, или от примерно 0,3 до примерно 15 фунтов активных твердых веществ на тонну сухой целлюлозной пульпы, или от примерно 0,4 до примерно 10 фунтов активных твердых веществ на тонну сухой целлюлозной пульпы, или примерно от 0,5 до 5 фунтов активных твердых веществ на тонну сухой целлюлозной пульпы.

В одном из вариантов осуществления микрофибриллированную целлюлозу(целлюлозы) и ассоциативный полимер(ы) добавляют к целлюлозной пульпе в соотношении от примерно 10:1 до примерно 1:10. Общее суммарное количество активных твердых веществ в микрофибриллированной целлюлозе(целлюлозах) и ассоциативном полимере(полимерах) может составлять от примерно 0,01 до примерно 1 масс.% из расчета на массу сухой пульпы, предпочтительно от примерно 0,01 до примерно 0,50 масс.% из расчета на массу сухой пульпы.

В одном из вариантов осуществления микрофибриллированную целлюлозу(целлюлозы) и ассоциативный полимер(ы) добавляют к целлюлозной пульпе в соотношении от примерно 5:1 до примерно 2:1. Общее количество активных твердых веществ в микрофибриллированной целлюлозе(целлюлозах) и ассоциативном полимере(полимерах) может составлять в сумме от примерно 0,01 до примерно 1 масс.% из

расчета на массу сухой целлюлозной пульпы, предпочтительно от примерно 0,01 до примерно 0,15 масс.% из расчета на массу сухой целлюлозной пульпы.

В еще одном варианте осуществления описанную выше микрофибриллированную целлюлозу(целлюлозы) и ассоциативный полимер(ы) можно добавлять к целлюлозной пульпе в точке в бумагоделательной машине, где пульпа представляет собой массу высокой концентрации.

Раскрытая и/или заявленная идея(идеи) настоящего изобретения является чувствительной к вариациям в типе волокон и качестве целлюлозной пульпы. Специалисту в данной области известно, что обычная волокнистая масса для бесщелочного листа, используемого для печати и письма, обычно имеет относительно небольшой анионный заряд по сравнению с волокнистой массой после вторичной переработки, используемой для упаковочных бумажных продуктов. Волокнистая масса для бесщелочного листа содержит волокна с небольшим количеством примесей, например, таких как, но без ограничения, анионные примеси, лигнин и/или клейкие вещества, которые обычно имеют анионный заряд, в то время как в волокнистой массе после вторичной переработки эти же примеси содержатся в значительных количествах. Поэтому в волокнистой массе после вторичной переработки могут накапливаться большие количества катионных добавок, что будет способствовать повышению эффективности процесса производства бумаги и самого бумажного продукта по сравнению с волокнистой массой для бесщелочного листа. Таким образом, наиболее применимые вариант(ы) осуществления настоящего изобретения могут зависеть от таких важных факторов процесса производства бумаги, как качество волокнистой массы и конечного продукта.

Способ добавления микрофибриллированной целлюлоз(ы) и разветвленного или сшитого сополимера(сополимеров) к целлюлозной пульпе

В одном из вариантов осуществления описанные выше микрофибриллированную целлюлозу(целлюлозы) и разветвленный или сшитый сополимер(ы) можно добавить в целлюлозную пульпу до и/или в мокрой части бумагоделательной машины для повышения эффективности обезвоживания целлюлозной пульпы в процессе производства бумаги. В одном из конкретных вариантов осуществления упомянутую выше микрофибриллированную целлюлозу(целлюлозы) и разветвленный или сшитый сополимер(ы) добавляют к целлюлозной пульпе до стадии обезвоживания, в результате которой пульпа превращается в волокнистый мат. Как правило, удерживающие и обезвоживающие средства добавляют к целлюлозной пульпе близко к формирующей секции бумагоделательной машины, в которой пульпа (называемая также «целлюлозной массой») находится в состоянии наибольшего разбавления, и называется также «жидкой массой».

Микрофибриллированную целлюлозу(целлюлозы) и/или разветвленный или сшитый сополимер(ы) можно добавлять к целлюлозной пульпе в одной точке подачи, или можно разделить подачу на части, так чтобы подавать микрофибриллированную целлюлозу(целлюлозы) и/или разветвленный или сшитый сополимер(ы) одновременно в двух или более отдельных точках подачи. Обычные точки добавления в целлюлозную пульпу включают в себя точку(и) подачи до смесительного насоса, после смесительного насоса, до напорной сортировки и/или после напорной сортировки.

Микрофибриллированную целлюлозу(целлюлозы) и один или более разветвленный или сшитый сополимер(ы) можно добавлять к целлюлозной пульпе в одной и той же и/или в разных точках бумагоделательной машины. В случае раздельного прибавления к целлюлозной пульпе, микрофибриллированную целлюлозу(целлюлозы) можно

добавлять до и/или после одного или более разветвленного или сшитого сополимера (сополимеров). В случае их добавления к целлюлозной пульпе в одной и той же точке бумагоделательной машины, микрофибриллированную целлюлозу(целлюлозы) можно получать любым из описанных выше вариантов осуществления перед смешиванием с

одним или более разветвленным или сшитым сополимером(сополимерами). Альтернативным образом, или дополнительно, микрофибриллированную целлюлозу (целлюлозы) можно получать любым из описанных выше вариантов осуществления в присутствии одного или более из описанных выше разветвленного или сшитого сополимера(сополимеров) до добавления микрофибриллированной целлюлоз(ы) и разветвленного или сшитого сополимера(сополимеров) к целлюлозной пульпе.

Микрофибриллированную целлюлозу(целлюлозы) и разветвленный или сшитый сополимер(сополимеры) можно добавлять к целлюлозной пульпе в соотношении микрофибриллированной целлюлозы(целлюлоз) к разветвленному или сшитому сополимеру(сополимерам) от примерно 1:10 до примерно 10:1, или от примерно 1:5 до примерно 5:1, или от примерно 1:5 до примерно 2:1 из расчета на содержание активных твердых веществ в микрофибриллированной целлюлозе(целлюлозах) и разветвленном или сшитом сополимере(сополимерам).

Общее количество активных твердых веществ как в микрофибриллированной целлюлозе(целлюлозах), так и в разветвленном или сшитом сополимере(сополимерах), добавленных в бумагоделательную машину, составляет от 0,2 до 20 фунтов активных твердых веществ на тонну сухой целлюлозной пульпы, или от примерно 0,3 до примерно 15 фунтов активных твердых веществ на тонну сухой целлюлозной пульпы, или от примерно 0,4 до примерно 10 фунтов активных твердых веществ на тонну сухой целлюлозной пульпы, или примерно от 0,5 до 5 фунтов активных твердых веществ на тонну сухой целлюлозной пульпы.

В одном из вариантов осуществления, микрофибриллированную целлюлозу (целлюлозы) и разветвленный или сшитый сополимер(ы) добавляют к целлюлозной пульпе в соотношении от примерно 10:1 до примерно 1:10. Общее количество активных твердых веществ в микрофибриллированной целлюлозе(целлюлозах) и разветвленном или сшитом сополимере(сополимерах) может составлять в сумме от примерно 0,01 до примерно 1 масс.% из расчета на массу сухой целлюлозной пульпы, предпочтительно от примерно 0,01 до примерно 0,50 масс.% из расчета на массу сухой целлюлозной пульпы.

В одном из вариантов осуществления микрофибриллированную целлюлозу (целлюлозы) и разветвленный или сшитый сополимер(ы) добавляют к целлюлозной пульпе в соотношении от примерно 5:1 до примерно 2:1. Общее количество активных твердых веществ в микрофибриллированной целлюлозе(целлюлозах) и разветвленном или сшитом сополимере(сополимерах) может составлять в сумме от примерно 0,01 до примерно 1 масс.% из расчета на массу сухой целлюлозной пульпы, предпочтительно от примерно 0,01 до примерно 0,15 масс.% из расчета на массу сухой целлюлозной пульпы.

В еще одном варианте осуществления описанную выше микрофибриллированную целлюлозу(целлюлозы) и разветвленный или сшитый сополимер(ы) можно добавлять к целлюлозной пульпе в точке в бумагоделательной машине, где пульпа представляет собой массу высокой концентрации.

Раскрытая и/или заявленная идея(идеи) настоящего изобретения является чувствительной к вариациям в типе волокон и качестве целлюлозной пульпы. Специалисту в данной области известно, что обычная волокнистая масса для

бесщелочного листа, используемого для печати и письма, обычно имеет относительно небольшой анионный заряд по сравнению с волокнистой массой после вторичной переработки, используемой для упаковочных бумажных продуктов. Волокнистая масса для бесщелочного листа содержит волокна с небольшим количеством примесей, например, таких как, но без ограничения, анионные примеси, лигнин и/или клейкие вещества, которые обычно имеют анионный заряд, в то время как в волокнистой массе после вторичной переработки эти же примеси содержатся в значительных количествах. Поэтому в волокнистой массе после вторичной переработки могут накапливаться большие количества катионных добавок, что будет способствовать повышению эффективности процесса производства бумаги и самого бумажного продукта по сравнению с волокнистой массой для бесщелочного листа. Таким образом, наиболее применимые вариант(ы) осуществления настоящего изобретения могут зависеть от таких важных факторов процесса производства бумаги, как качество волокнистой массы и конечного продукта.

Дополнительные вещества

Помимо (а) по меньшей мере одной микрофибриллированной целлюлоз(ы) и (b) по меньшей мере одного ассоциативного полимера или по меньшей мере одного разветвленного или сшитого сополимера, к пульпе могут быть добавлены одно или более дополнительных веществ до, во время и/или после добавления по меньшей мере одной микрофибриллированной целлюлоз(ы) и/или по меньшей мере одного ассоциативного полимера или по меньшей мере одного разветвленного или сшитого сополимера.

Одно или более дополнительных вспомогательных веществ может включать в себя, например, но без ограничения, крахмал, стандартный флокулянт, источник алюминия, и/или их комбинации.

Крахмалы, которые можно использовать в способе настоящего изобретения, включают в себя катионные и амфотерные крахмалы. Подходящие крахмалы включают в себя крахмалы, полученные из кукурузы, картофеля, пшеницы, риса, маниоки и т.д. Катионность возникает за счет введения катионных групп, а амфотерность за счет дополнительного введения анионных групп. Например, катионные крахмалы могут быть получены при взаимодействии крахмала с третичными аминами или с соединениями четвертичного аммония, например, диметиламиноэтанолам и хлоридом 3-хлор-2-гидроксипропилтриметиламмония. У катионных крахмалов катионная степень замещения (СЗ), т.е. среднее количество катионных групп, замещенных гидроксильными группами, на звено ангидроглюкозы предпочтительно составляет от примерно 0,01 до примерно 1,0, более предпочтительно, от примерно 0,01 до примерно 0,10, более предпочтительно, от примерно 0,02 до примерно 0,04.

Обычный флокулянт может представлять собой анионный, катионный или неионный полимер. В одном из вариантов осуществления, стандартный флокулянт может представлять собой, например, но без ограничения, сополимер, содержащий (i) анионный мономер или катионный мономер, и (ii) неионный мономер. Сомомеры в стандартном флокулянте могут присутствовать в любом соотношении. Указанные полимеры могут быть получены различными способами, включающими в себя, но не ограниченными суспензионной, дисперсионной и обратно-эмульсионной полимеризацией. В одном из вариантов осуществления стандартный флокулянт может представлять собой линейный катионный или анионный сополимер акриламида. Конечный сополимер может быть неионным, катионным, анионным или амфотерным.

Источник алюминия может представлять собой, например, но без ограничения, алюм

(сульфат алюминия), сульфат полиалюминия, хлорид полиалюминия и/или хлорид гидрат алюминия.

Примеры

В следующих примерах представлен возможный способ получения ассоциативного полимера методом обратной (вода в масле) эмульсионной полимеризации. Кроме того, в следующих примерах показано (1) увеличение эффективности обезвоживания целлюлозной пульпы в результате добавления к данной пульпе по меньшей мере одной микрофибриллированной целлюлозы и по меньшей мере одного ассоциативного полимера, и (2) увеличение эффективности обезвоживания целлюлозной пульпы в результате добавления к данной пульпе по меньшей мере одной микрофибриллированной целлюлозы и по меньшей мере одного разветвленного или сшитого сополимера. Данные примеры являются лишь иллюстрируют раскрытую и/или заявленную идею(идеи) изобретения и не должны рассматриваться как ограничивающие раскрытую и/или заявленную идею(идеи) изобретения конкретными соединениями, способами, условиями или применениями, описанными в настоящем изобретении.

Пример способа обратной (вода в масле) эмульсионной полимеризации в отсутствие разветвляющего или сшивающего агента

Масляную фазу, представляющую собой парафиновое масло (156,2 г, масло Exxsol™ D80 производства Exxon, Хьюстон, TX) и эмульгирующие поверхностно-активные вещества (5 г Atlas™ G-946 и 10 г Hypermer® B246SF, Croda, Нью-Касл, DE) помещали в подходящую реакционную колбу, снабженную верхнеприводной механической мешалкой, термометром, трубкой для барботирования азота и холодильником. После этого температуру масляной фазы доводили до 40°C.

Отдельно готовили водную фазу, содержащую 50 масс.% раствор акриламида в воде (134,5 г), акриловую кислоту (68,9 г), деионизированную воду (42,2 г) и раствор хелатирующего агента Versenex™ 80 (Dow Chemical) (0,7 г). После этого pH водной фазы доводили до 5,4 при помощи раствора гидроксида натрия в воде (45,4 г, 50 масс.%). Температура водной фазы после нейтрализации составляла 40°C.

Затем водную фазу прибавляли к масляной фазе при одновременном перемешивании гомогенизатором, получая устойчивую эмульсию воды в масле. После этого эмульсию перемешивали 4-лопастной стеклянной мешалкой при продувании азотом в течение 60 минут. В процессе барботирования азота температуру эмульсии доводили до 57±1°C. Затем барботирование прекращали и создавали в колбе атмосферу азота.

Полимеризацию инициировали, добавляя 1 масс.% дилаурилпероксида (LP) в Exxsol™ D80 (0,75 г). Это соответствовало начальной задаче LP, в виде LP, составляющей 10 ч/млн из расчета на общее количество мономера. Через 60 минут добавляли еще 10 ч/млн LP, затем, через 90 минут добавляли 20 ч/млн LP. В процессе добавления температуру загрузки поддерживали при 57±1°C. Спустя 180 минут добавляли 3 масс.% раствор 2,2'-азобисизобутиронитрила (AIBN) в толуоле (0,085 г). Это соответствовало вторичной задаче AIBN, составляющей 100 ч/млн из расчета на общее количество мономера. После этого загрузку выдерживали при температуре 62 ± 1°C в течение 2 часов. Затем загрузку охлаждали до комнатной температуры и добавляли поверхностно-активные вещества, разрушающие эмульсии, содержащие 1,5% Atlas G-1086 (Croda, Нью-Касл, DE) и 0,5% Tetronic 1301 (BASF, Mount Olive, NJ). Динамический модуль упругости (G') полученного сополимера, измеренный при 6,3 Гц, составлял 365 Па для раствора полимера, содержащего 1,5 масс.% активных веществ.

Эффективность обезвоживания целлюлозной пульпы, обработанной по меньшей

мере одной микрофибриллированной целлюлозой и по меньшей мере одним ассоциативным полимером

Для оценки эффективности раскрытой и/или заявленной идеи(идей) изобретения, было проведено несколько тестов по обезвоживанию, для иллюстрации улучшенной эффективности обезвоживания целлюлозной пульпы с добавлением по меньшей мере одной микрофибриллированной целлюлозы и по меньшей мере одного ассоциативного полимера.

Целлюлозную пульпу получали из высушенной товарной целлюлозной массы из древесины твердых и мягких пород, которые облагораживали по отдельности, а затем объединяли в соотношении от примерно 70 масс.% древесины твердых пород до примерно 30 масс.% древесины мягких пород в водной среде. Водная среда состояла из смеси местной жесткой воды и деионизированной воды до достижения значения репрезентативной жесткости. Добавляли неорганические соли в количестве, достаточном для получения общей щелочности 75 ч/млн CaCO_3 и жесткости 100 ч/млн CaCO_3 . В пульпу вводили осажденный карбонат кальция, Albacar® 5970 от Minerals Technologies (Вифлеем, PA), в репрезентативном массовом количестве, получая конечную пульпу, содержащую 80% волокон и 20% наполнителя из осажденного карбоната кальция.

Обезвоживающую активность раскрытой и/или заявленной в настоящем описании идеи(идей) изобретения определяли на модифицированном приборе для динамического анализа обезвоживания от компании AB Akribi Kemikonsulter (Сундсвалль, Швеция). Модификация включала в себя замену камеры смещения прибора и фильтрующей среды на камеру и среду с меньшим объемом образца и меньшей площадью поперечного сечения. Конкретно, во всех тестах для целлюлозной пульпы, обработанной по меньшей мере одной микрофибриллированной целлюлозой и по меньшей мере одним ассоциативным полимером, использовали образец объемом 250 мл при концентрации 0,5% и площади поперечного сечения диаметром 47 мм (сито 60 меш).

Модифицированный тестовый прибор прикладывал вакуум 400 мбар ко дну разделительной среды в каждом тесте и измерял электронным образом промежуток времени между приложением вакуума и моментом пробоя вакуума, т.е. время, за которое поверхность раздела фаз воздух/вода проходит через уплотняющийся волокнистый мат. Данная величина приведена в виде времени обезвоживания. Более короткое время обезвоживания является предпочтительным.

К целлюлозной пульпе добавляли различные добавки из расчета на содержание активных твердых веществ относительно сухой целлюлозной пульпы. В таблицах 1 и 2 представлена каждая добавка, добавленная к целлюлозной пульпе, и ее соответствующие количества в фунтах на тонну (фунт/тонну), из расчета на количество активных твердых веществ относительно сухой целлюлозной пульпы. Сравнительные примеры (т.е. образцы целлюлозной пульпы, не содержащие по меньшей мере одной микрофибриллированной целлюлозы и по меньшей мере одного ассоциативного полимера) отделены в данных таблицах от экспериментальных примеров (т.е. образцов целлюлозной пульпы, содержащей по меньшей мере одну микрофибриллированную целлюлозу и по меньшей мере один ассоциативный полимер).

Тестовые образцы в таблицах 1 и 2 получали следующим образом:

Во-первых, к описанной выше целлюлозной пульпе добавляли 10 фунтов/тонну (активных твердых веществ) катионного крахмала (Sta-Lok® 400 при 100% активных твердых веществ от компании Tate and Lyle, Декейтер, IL), т.е. «первую добавку».

Во-вторых, затем к целлюлозной пульпе добавляли 5 фунтов/тонну (активных твердых веществ) сульфата алюминия (прочность 50%, от компании Delta Chemical, Балтимор,

MD), т.е. «вторую добавку».

В-третьих, как приведено далее в таблицах 1 и 2, к целлюлозной пульпе добавляли дополнительные добавки, включая, например, микрофибриллированную целлюлозу и ассоциативный полимер, в качестве «третьей», «четвертой» и «пятой» добавок. Данные добавки добавляли последовательно в указанном порядке и перемешивали десять секунд перед последующим добавлением следующей добавки.

Наконец, целлюлозную пульпу, содержащую указанные компоненты, подвергали измерениям обезвоживания с использованием описанного ранее модифицированного прибора для динамического анализа обезвоживания. В перерывах между стадиями целлюлозную пульпу перемешивали в течение 10 секунд при скорости 1200 об/мин.

Подходящие для добавления добавки, приведенные в таблицах под своими торговыми или временными наименованиями, представляли собой:

PerformTM PC 8179, катионный полиакриламид с 40% содержанием активных твердых веществ от компании Solenis (Уилмингтон, DE),

PerFormTM SP 7200 и PerformTM SP 7202, анионно заряженные ассоциативные полимеры от компании Solenis (Уилмингтон, DE),

CS-1 представляет собой катионно замещенную микрофибриллированную целлюлозу от компании UPM Kymmene (Хельсинки, Финляндия), дополнительно определенную в приведенной далее таблице 3.

Кроме того, как указано в таблицах, данные добавки могут также представлять собой одну добавку из числа ASMC – 1, ASMC – 2 или ASMC – 3, которые представляют собой анионно замещенные микрофибриллированные целлюлозы (“ASMC”) с переменной степенью замещения («СЗ»). В частности, СЗ ASMC – 1 составляет от примерно 0,1 до примерно 0,15, СЗ ASMC – 2 составляет от примерно 0,16 до примерно 0,24, а СЗ ASMC – 3 составляет от примерно 0,16 до примерно 0,24. Каждая из ASMC – 1, ASMC – 2 и ASMC – 3 была модифицирована карбоксильными группами таким образом, что загрузка ASMC – 1 составляет 0,8 ммоль COOH/г, загрузка ASMC – 2 составляет 1,0 ммоль COOH/г, а загрузка ASMC – 3 составляет 1,0 COOH/г. Если не указано иначе, ASMC-1, ASMC-2 и ASMC-3 были предоставлены в виде геля.

Таблица 1

Как обсуждалось выше, для всех опытов:

Первая добавка = 10 фунтов/тонну Sta-Lok® 400 катионного крахмала

Вторая добавка – 5 фунтов/тонну сульфата алюминия

Опыт №	Добавки			Время обезвоживания (с)
	Третья добавка (фунтов/тонну)	Четвертая добавка (фунтов/тонну)	Пятая добавка (фунтов/тонну)	
1 (сравнительный)	Perform TM PC 8179 (0,4)	-	-	42,4
2 (сравнительный)	Perform TM PC 8179 (0,4)	PerForm TM SP 7202 (0,4)	-	22,5
3 (сравнительный)	Perform TM PC 8179 (0,4)	ASMC – 2 (0,5)	-	31,6
4 (сравнительный)	Perform TM PC 8179 (0,4)	ASMC – 2 (1)	-	26,0
5 (сравнительный)	Perform TM PC 8179 (0,4)	ASMC – 2 (2)	-	22,2
6 (сравнительный)	Perform TM PC 8179 (0,4)	ASMC – 2 (4)	-	20,3
7 (сравнительный)	Perform TM PC 8179 (0,4)	ASMC – 3 (0,5)	-	33,5

5	8 (сравнительный)	Perform TM PC 8179 (0,4)	ASMC – 3 (1)	-	24,4
	9 (сравнительный)	Perform TM PC 8179 (0,4)	ASMC – 3 (2)	-	25,1
	10 (сравнительный)	Perform TM PC 8179 (0,4)	ASMC – 3 (4)	-	26,3
10	11	Perform TM PC 8179 (0,4)	PerForm TM SP 7202 (0,4) и ASMC – 2 (0,5)	-	19,1
	12	Perform TM PC 8179 (0,4)	PerForm TM SP 7202 (0,4) и ASMC – 2 (1,0)	-	18,0
	13	Perform TM PC 8179 (0,4)	PerForm TM SP 7202 (0,4) и ASMC – 2 (2,0)	-	17,0
15	14	Perform TM PC 8179 (0,4)	PerForm TM SP 7202 (0,4) и ASMC – 2 (4,0)	-	17,1
	15	Perform TM PC 8179 (0,4)	PerForm TM SP 7202 (0,4) и ASMC – 2 (0,5)	-	19,8
	16	Perform TM PC 8179 (0,4)	PerForm TM SP 7202 (0,4) и ASMC – 2 (1,0)	-	19,1
20	17	Perform TM PC 8179 (0,4)	PerForm TM SP 7202 (0,4) и ASMC – 2 (2,0)	-	19,6
	18	Perform TM PC 8179 (0,4)	PerForm TM SP 7202 (0,4) и ASMC – 2 (4,0)	-	21,4
	19	CS-1 (0,5)	PerForm TM SP 7202 (0,4)	-	20,1
25	20	CS-1 (1)	PerForm TM SP 7202 (0,4)	-	15,6
	21	CS-1 (2)	PerForm TM SP 7202 (0,4)	-	14,1
	22	CS-1 (4)	PerForm TM SP 7202 (0,4)	-	17,7
30	23	Perform TM PC 8179 (0,4)	CS-1 (0,5)	PerForm TM SP 7202 (0,4)	18,2
	24	Perform TM PC 8179 (0,4)	CS-1 (1)	PerForm TM SP 7202 (0,4)	16,6
	25	Perform TM PC 8179 (0,4)	CS-1 (2)	PerForm TM SP 7202 (0,4)	16,2
35	26	Perform TM PC 8179 (0,4)	CS-1 (4)	PerForm TM SP 7202 (0,4)	21,6
	27	CS-1 (0,5)	Perform TM PC 8179 (0,4)	PerForm TM SP 7202 (0,4)	18,6
	28	CS-1 (1)	Perform TM PC 8179 (0,4)	PerForm TM SP 7202 (0,4)	19,6
40	29	CS-1 (2)	Perform TM PC 8179 (0,4)	PerForm TM SP 7202 (0,4)	20,4
	30	CS-1 (4)	Perform TM PC 8179 (0,4)	PerForm TM SP 7202 (0,4)	26,3

31	Perform TM PC 8179 (0,4) и CS-1 (0,5)	PerForm TM SP 7202 (0,4)	-	28,4
32	Perform TM PC 8179 (0,4) и CS-1 (1,0)	PerForm TM SP 7202 (0,4)	-	26,0
33	Perform TM PC 8179 (0,4) и CS-1 (2,0)	PerForm TM SP 7202 (0,4)	-	25,0
34	Perform TM PC 8179 (0,4) и CS-1 (4,0)	PerForm TM SP 7202 (0,4)	-	35,0

Данные таблицы 1 указывают на сильное взаимодействие между ассоциативным полимером (PerFormTM SP 7202) и микрофибриллированной целлюлозой, приводящее к повышению эффективности обезвоживания. Из опытов 11 – 18 видно, что обезвоживание анионной микрофибриллированной целлюлозы ASMC – 2 и ASMC – 3, добавленной в виде комбинации с ассоциативным полимером, PerFormTM SP 7202, повышается по сравнению с обезвоживанием в сравнительных опытах 1 - 10, включая опыт №2, в котором добавляли только ассоциативный полимер PerFormTM SP 7202. В опытах 19 – 22 используют катионно замещенную микрофибриллированную целлюлозу, CS, вместо катионного флокулянта, PerformTM PC 8179, что демонстрирует улучшение по сравнению с опытом №2. Добавление катионно замещенной микрофибриллированной целлюлозы, CS, в опытах 27 – 29 также приводило к улучшению обезвоживания целлюлозной пульпы.

Более длительное время обезвоживания в опытах 30-34 является результатом изменений общего заряда волокнистой массы при одновременном добавлении PerformTM PC 8179 и CS-1. При повышенном уровне катионных добавок, помимо катионного крахмала и алюма, добавленных к волокнистой массе ранее, заряд системы возрастает от суммарного анионного заряда до нуля, или становится суммарным катионным зарядом. Например, при одновременном прибавлении PerformTM PC 8179 (катионного полиакриламида с 40% содержанием активных твердых веществ) и CS-1 (катионной микрофибриллированной целлюлозы), волокнистая масса может претерпевать самодиспергирование, приводящее к некоторому увеличению продолжительности обезвоживания. Однако, как показано в опытах 11-29, при использовании только катионной микрофибриллированной целлюлозы и/или при добавлении данной катионной микрофибриллированной целлюлозы отдельно от другой катионной добавки (например, PerformTM PC 8179), продолжительность обезвоживания обычно меньше, чем в соответствующих сравнительных примерах.

Таблица 2

Как обсуждалось выше, во всех опытах:

Первая добавка = 10 фунтов/тонну Sta-Lok® 400 катионного крахмала

Вторая добавка – 5 фунтов/тонну сульфата алюминия

Опыт №	Добавки		Время обезвоживания (с)
	Третья добавка (фунтов/тонну)	Четвертая добавка (фунтов/тонну)	
1 (сравнительный)	Perform TM PC 8179 (0,4)	-	39,3

2 (сравнительный)	Perform TM PC 8179 (0,4)	PerForm TM SP 7202	23,6
3	Perform TM PC 8179 (0,4)	PerForm TM SP 7202 (0,4) и ASMC – 2 (в виде 15% порошка) (0,4)	20,4
4	Perform TM PC 8179 (0,4)	PerForm TM SP 7202 (0,4) и ASMC – 2 (в виде 2,5% геля) (0,4)	20,7
5	Perform TM PC 8179 (0,4)	PerForm TM SP 7202 (0,4) и ASMC – 1 (в виде 2,5% геля) (0,4)	21,8

Данные таблицы 2 указывают на высокую эффективность обезвоживания пульпы, содержащей ассоциативный полимер PerFormTM SP 7202 и микрофибриллированную целлюлозу в различной физической форме и степени, благодаря взаимодействию между ассоциативным полимером и микрофибриллированной целлюлозой. Для анионной замещенной микрофибриллированной целлюлозы в виде 2,5% геля не выявлено значительных отличий от 15% порошкообразной формы анионной замещенной микрофибриллированной целлюлозы.

Следующий ряд исследований обезвоживания проводили с использованием тех же тестовых методик, что и указанные в примерах 1 и 2, в которых добавки представляли собой: (а) один из трех видов катионных микрофибриллированных целлюлоз с различной степенью замещения (СЗ) и содержанием твердой фазы, и (b) ассоциативный полимер PerFormTM SP7202 от компании Solenis (Уилмингтон, DE).

Три вида катионной микрофибриллированной целлюлозы представлены в таблице 3, а количество добавок, внесенных в пульпу, также включающих в себя 10 фунтов/тонну (активных веществ) катионного крахмала (Sta-Lok® 400 с 100% содержанием активных веществ) от компании Tate and Lyle, Декейтер, IL), т.е. «первая добавка», 5 фунтов/тонну (активных веществ) сульфата алюминия (50% прочности, от компании Delta Chemical, Балтимор, MD), т.е. «вторая добавка» (описанная выше) представлены в таблице 4. Количество катионных микрофибриллированных целлюлоз из таблицы 3, и ассоциативного полимера, добавленных в данную пульпу, также приведены в таблице 4 в фунтах на тонну (фунт/тонна) из расчета на количество активных твердых веществ относительно сухой целлюлозной пульпы.

Таблица 3. Содержание твердых веществ и СЗ добавок катионной микрофибриллированной целлюлозы

Образец	% Активной твердой фазы	СЗ
CS-1	2,0	0,3
CS-2	2,2	0,2
CS-3	2,2	0,3

Каждую катионную микрофибриллированную целлюлозу из таблицы 3 получали, вводя в микрофибриллированную целлюлозу аммонийсодержащие группы из хлорида глицидилтриалкиламмония (GTAC).

Таблица 4

Как обсуждалось выше, во всех опытах:

Первая добавка = 10 фунтов/тонну Sta-Lok® 400 катионного крахмала

Вторая добавка – 5 фунтов/тонну сульфата алюминия

Опыт	Третья добавка (фунтов/тонну)	Четвертая добавка (фунтов/тонну)	Время обезвоживания (с)
1 (сравнительный)	-	PerForm TM SP 7202 (0,4)	32,1
2	CS-1 (0,5)	PerForm TM SP 7202 (0,4)	27,2
3	CS-2 (0,5)	PerForm TM SP 7202 (0,4)	30,3
4	CS-3 (0,5)	PerForm TM SP 7202 (0,4)	27,9
5	CS-1 (1)	PerForm TM SP 7202 (0,4)	22,6
6	CS-2 (1)	PerForm TM SP 7202 (0,4)	26,4
7	CS-3 (1)	PerForm TM SP 7202 (0,4)	26,1
8	CS-1 (2)	PerForm TM SP 7202 (0,4)	18,1
9	CS-2 (2)	PerForm TM SP 7202 (0,4)	22,7
10	CS-3 (2)	PerForm TM SP 7202 (0,4)	22,0

Данные таблицы 4 указывают на сильное взаимодействие между тремя видами катионной микрофибриллированной целлюлозы и ассоциативным полимером, приводящее к повышению эффективности обезвоживания. В опытах 2 – 4 показано, что обезвоживание трех катионных микрофибриллированных целлюлоз в количестве 0,5 фунтов/тонну повышается по сравнению с контрольной программой опыта № 1. Из опытов 5 – 7 и 8 – 10 видно, что эффективность обезвоживания возрастет еще больше при повышении содержания микрофибриллированных целлюлоз до 1 фунтов/тонну и 2 фунтов/тонну соответственно.

Эффективность обезвоживания целлюлозной пульпы, обработанной, по меньшей мере одной микрофибриллированной целлюлозой и по меньшей мере одним разветвленным или сшитым сополимером

Кроме того, для дополнительной оценки эффективности раскрытой и/или заявленной в настоящем описании идеи(идей) изобретения, было проведено несколько опытов для иллюстрации повышения эффективности обезвоживания целлюлозной пульпы, содержащей по меньшей мере одну микрофибриллированную целлюлозу и по меньшей мере один разветвленный или сшитый сополимер, добавленные в нее.

Целлюлозную пульпу готовили так же, как описано выше в случае опытов, относящихся к эффективности обезвоживания пульпы, обработанной по меньшей мере одной микрофибриллированной целлюлозой и по меньшей мере одним разветвленным или сшитым сополимером.

Для определения обезвоживающей активности раскрытой и/или заявленной в настоящем описании идеи(идей) изобретения использовали те же методики тестирования, что и описанные выше, за исключением камеры смешения в стандартном приборе для динамического анализа обезвоживания (15 см высотой и 10 см в диаметре) от компании АВ Akribi Kemikonsulter (Сундсвалль, Швеция). Большая площадь поверхности данной камеры смешения обеспечивает более быстрое время обезвоживания, чем в предшествующих примерах.

При использовании стандартного прибора для динамического анализа обезвоживания ко дну разделительной среды в каждом тесте прикладывали вакуум 400 мбар и определяли промежуток времени между созданием вакуума и точкой пробоя вакуума,

т.е. промежуток времени, за которое граница раздела фаз воздух/вода проходит через уплотняющийся волокнистый мат. Данную величину представляют как время обезвоживания. Предпочтительным является более короткое время обезвоживания.

Различные добавки к целлюлозной пульпе добавляли из расчета на содержание 5 активных твердых веществ относительно сухой целлюлозной пульпы. В таблице 5 представлена каждая добавка, добавленная к целлюлозной пульпе и ее относительные количества в фунтах на тонну (фунт/тонна) из расчета на содержание активных твердых веществ относительно сухой целлюлозной пульпы. Сравнительные примеры (т.е. целлюлозные пульпы, не содержащие по меньшей мере одну микрофибриллированную 10 целлюлозу и по меньшей мере один разветвленный или сшитый сополимер) отделены в таблице 5 от экспериментальных примеров (т.е. целлюлозных пульп, содержащих по меньшей мере одну микрофибриллированную целлюлозу и по меньшей мере один разветвленный или сшитый сополимер).

Тестируемые образцы, представленные в таблице 5, получали следующим образом:

15 Во-первых, к описанной выше целлюлозной пульпе добавляли 10 фунтов/тонну (активных твердых веществ) катионного крахмала (Sta-Lok® 400 при 100% активных твердых веществ от компании Tate and Lyle, Декейтер, IL), т.е. «первую добавку».

Во-вторых, затем к целлюлозной пульпе добавляли 5 фунтов/тонну (активных твердых веществ) сульфата алюминия (прочность 50%, от компании Delta Chemical, Балтимор, 20 MD), т.е. «вторую добавку».

В-третьих, как приведено далее в таблице 5, к целлюлозной пульпе добавляли дополнительные добавки, включающие в себя, например по меньшей мере одну микрофибриллированную целлюлозу и по меньшей мере один разветвленный или сшитый сополимер в качестве «третьей» и «четвертой» добавок. Данные добавки 25 прибавляли последовательно в указанном порядке и перемешивали смесь десять секунд перед последующим добавлением следующей добавки.

Наконец, целлюлозную пульпу, содержащую указанные компоненты, подвергали измерениям обезвоживания с использованием описанного ранее модифицированного прибора для динамического анализа обезвоживания. В перерывах между стадиями 30 целлюлозную пульпу перемешивали в течение 10 секунд при скорости 1200 об/мин.

Подходящие для добавления добавки, приведенные в таблицах под своими торговыми или временными наименованиями, представляют собой:

Анионно замещенную микрофибриллированную целлюлозу ASMC-2, описанную выше, со СЗ от примерно 0,16 до примерно 0,24, и загрузкой 1,0 ммоль COOH/г,

35 Коммерческий разветвленный или сшитый сополимер Telioform® M100 от компании BASF (Людвигсхафен, Германия),

Катионный полиакриламид PerformTM PC 8179, с 40% содержанием активных твердых веществ, поставляемый на рынок компанией к Solenis (Уилмингтон, DE).

40 Данные в таблице 5 указывают на сильное обезвоживающее взаимодействие между анионной микрофибриллированной целлюлозой и разветвленным или сшитым сополимером.

Таблица 5

Как обсуждалось выше, во всех опытах:

Первая добавка = 10 фунтов/тонну Sta-Lok® 400 катионного крахмала

45 Вторая добавка – 5 фунтов/тонну сульфата алюминия

Опыт	Добавки		Время обезвоживания (с)
	Третья добавка (фунтов/тонну)	Четвертая добавка (фунтов/тонну)	

1 (сравнительный)	Perform TM PC 8179 (0,4)	Telioform® M100 (0,3)	5,2
2	Perform TM PC 8179 (0,4)	Telioform® M100 (0,3) и ASMC – 2 (0,5)	4,98
3	Perform TM PC 8179 (0,4)	Telioform® M100 (0,3) и ASMC – 2 (1,0)	4,73
4	Perform TM PC 8179 (0,4)	Telioform® M100 (0,3) и ASMC – 2 (2,0)	4,53

Данные таблицы 5 указывают на сильное обезвоживающее взаимодействие между анионной микрофибриллированной целлюлозой и разветвленным или сшитым сополимером.

Таким образом, в настоящем изобретении раскрыт способ повышения эффективности обезвоживания пульпы в процессе производства бумаги. Несмотря на то, что варианты осуществления раскрытой и/или заявленной в настоящем описании идеи(идей) изобретения показаны и описаны, специалистам в данной области будет очевидно, что возможно осуществить намного больше модификаций, не выходя за рамки настоящей идеи(идей) изобретения.

(57) Формула изобретения

1. Способ повышения эффективности обезвоживания целлюлозной пульпы, включающий в себя добавление (а) по меньшей мере одной микрофибриллированной целлюлозы и (b) по меньшей мере одного ассоциативного полимера к целлюлозной пульпе.

2. Способ по п. 1, в котором целлюлозная пульпа находится в мокрой части бумагоделательной машины перед добавлением по меньшей мере одной микрофибриллированной целлюлозы и по меньшей мере одного ассоциативного полимера к целлюлозной пульпе.

3. Способ по п. 1, в котором по меньшей мере одну микрофибриллированную целлюлозу и по меньшей мере один ассоциативный полимер добавляют к целлюлозной пульпе, получая смесь, а затем вводят данную смесь в бумагоделательную машину.

4. Способ по любому из пп. 1-3, в котором по меньшей мере одну микрофибриллированную целлюлозу и по меньшей мере один ассоциативный полимер добавляют в соотношении по меньшей мере одной микрофибриллированной целлюлозы к по меньшей мере одному ассоциативному полимеру от 10:1 до 1:10.

5. Способ по п. 4, в которой активные твердые вещества по меньшей мере одной микрофибриллированной целлюлозы и по меньшей мере одного ассоциативного полимера присутствуют в целлюлозной пульпе в количестве от 0,01 до 1 мас.% из расчета на массу сухой целлюлозы в целлюлозной пульпе.

6. Способ по п. 4, в котором активные твердые вещества по меньшей мере одной микрофибриллированной целлюлозы и по меньшей мере одного ассоциативного полимера присутствуют в целлюлозной пульпе в количестве от 0,01 до 0,5 мас.% из расчета на массу сухой целлюлозы в целлюлозной пульпе.

7. Способ по любому из пп. 1-3, в котором по меньшей мере одну микрофибриллированную целлюлозу и по меньшей мере один ассоциативный полимер добавляют в соотношении по меньшей мере одной микрофибриллированной целлюлозы к по меньшей мере одному ассоциативному полимеру от 5:1 до 1:2.

8. Способ по п. 7, в котором активные твердые вещества по меньшей мере одной

микрофибриллированной целлюлозы и по меньшей мере одного ассоциативного полимера присутствуют в целлюлозной пульпе в количестве от 0,01 до 0,15 мас.% из расчета на массу сухой целлюлозы в целлюлозной пульпе.

9. Способ по любому из пп. 1-8, в котором микрофибриллированная целлюлоза представляет собой дериватизированную микрофибриллированную целлюлозу, имеющую анионный заряд.

10. Способ по 9, в котором дериватизированная микрофибриллированная целлюлоза имеет степень замещения от 0,02 до 0,50.

11. Способ по 9, в котором дериватизированная микрофибриллированная целлюлоза имеет степень замещения от 0,10 до 0,35.

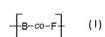
12. Способ по 9, в котором дериватизированная микрофибриллированная целлюлоза имеет степень замещения от 0,1 до 0,25.

13. Способ по любому из пп. 1-8, в котором микрофибриллированная целлюлоза представляет собой дериватизированную микрофибриллированную целлюлозу, имеющую катионный заряд.

14. Способ по 13, в котором дериватизированная микрофибриллированная целлюлоза имеет степень замещения от 0,02 до 0,50.

15. Способ по 13, в котором дериватизированная микрофибриллированная целлюлоза имеет степень замещения от 0,10 до 0,35.

16. Способ по любому из пп. 1-15, в котором ассоциативный полимер представляет собой анионный полимер, включающий в себя формулу (I):



где В представляет собой сегмент неионного полимера, содержащий один или более этилен-ненасыщенных неионных мономеров; F представляет собой сегмент анионного полимера, содержащий один или более этилен-ненасыщенных анионных мономеров; а молярное процентное соотношение В:F составляет от 95:5 до 5:95.

17. Бумажный продукт, полученный способом по любому из пп. 1-16.

18. Бумажный продукт, содержащий (а) целлюлозную пульпу, (b) по меньшей мере одну микрофибриллированную целлюлозу и (с) по меньшей мере один ассоциативный полимер.