



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

*D21H 21/16* (2006.01)*C09J 161/00* (2006.01)*C08L 61/00* (2006.01)*C09J 5/00* (2006.01)*D21F 11/00* (2006.01)*C08L 1/02* (2006.01)*C08G 2/00* (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013119833/05, 01.11.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
01.11.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
02.11.2010 US 12/938,017

(43) Дата публикации заявки: 10.12.2014 Бюл. № 34

(45) Опубликовано: 27.08.2016 Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: US 7641766 B2, 05.01.2010; EP 0151994  
A2, 21.08.1985; US 20060142535 A1, 29.06.2006. US  
6238521 B1, 29.05.2001. RU 2263172 C2,  
27.10.2005. RU 2107121 C1, 20.03.1998.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 03.06.2013(86) Заявка РСТ:  
US 2011/058783 (01.11.2011)(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2012/061384 (10.05.2012)

Адрес для переписки:

105062, Москва, ул. Покровка, д. 33/22, стр. 1,  
Агентство "ИНТЭЛС"

(72) Автор(ы):

**ГРИММ Марк (US),**  
**СТ. ДЖОН Майкл Р. (US)**

(73) Патентообладатель(и):

**НАЛКО КОМПАНИ (US)**(54) СПОСОБ ПРИМЕНЕНИЯ АЛЬДЕГИД-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ  
ПОВЫШЕНИЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ БУМАГОДЕЛАТЕЛЬНОЙ МАШИНЫ И УЛУЧШЕНИЯ  
ПРОКЛЕЙКИ

(57) Реферат:

Описаны и заявлены новые клеевые смеси для достижения улучшенной проклейки наряду с другими преимуществами. Изобретением является композиция для улучшения проклейки бумаги и картона при их производстве, включающая клеевую эмульсию с клеевой добавкой, содержащую один или несколько альдегид-функционализированных полимеров в стабилизирующем количестве, имеющих по крайней мере один вид альдегид-реакционно-способного мономера, присутствующий в указанном полимере. Причем указанный вид

мономера выбран из неионных мономеров, катионных мономеров, анионных мономеров, цвиттерионных мономеров, а также любой комбинации указанных веществ, и один или несколько альдегид-функционализированных полимеров имеют среднюю молекулярную массу по меньшей мере 50000 г/моль. Изобретение также относится к способу улучшения производства бумаги и картона и улучшению проклейки путем добавления описанной клеевой смеси в эффективном количестве в бумагоделательную машину и способу получения

среды с целлюлозными волокнами, который в среду в любой момент процесса производства включает добавление описанной клеевой смеси бумаги. 3 н. и 12 з.п. ф-лы, 3 ил., 1 табл., 5 пр.

Влажность барабана и давление пара в третьей секции в зависимости от времени



ФИГ.1

RU 2 5 9 5 6 8 1 C 2

RU 2 5 9 5 6 8 1 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 595 681** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

*D21H* 21/16 (2006.01)

*C09J* 161/00 (2006.01)

*C08L* 61/00 (2006.01)

*C09J* 5/00 (2006.01)

*D21F* 11/00 (2006.01)

*C08L* 1/02 (2006.01)

*C08G* 2/00 (2006.01)

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2013119833/05, 01.11.2011

(24) Effective date for property rights:  
01.11.2011

Priority:

(30) Convention priority:  
02.11.2010 US 12/938,017

(43) Application published: 10.12.2014 Bull. № 34

(45) Date of publication: 27.08.2016 Bull. № 24

(85) Commencement of national phase: 03.06.2013

(86) PCT application:  
US 2011/058783 (01.11.2011)

(87) PCT publication:  
WO 2012/061384 (10.05.2012)

Mail address:

105062, Moskva, ul. Pokrovka, d. 33/22, str. 1,  
Agentstvo "INTELS"

(72) Inventor(s):

**GRIMM Mark (US),**  
**ST. DZHON Majkl R. (US)**

(73) Proprietor(s):

**NALCO COMPANY (US)**

## (54) METHOD OF USING ALDEHYDE-FUNCTIONALISED POLYMERS TO INCREASE EFFICIENCY OF PAPER-MAKING MACHINE AND IMPROVEMENT OF SIZING

(57) Abstract:

FIELD: textile and paper.

SUBSTANCE: invention is a composition for improvement of sizing of paper and cardboard during production, containing adhesive emulsion with an adhesive additive containing one or more aldehyde-functionalised polymers in stabilising amount, having at least one type of aldehyde-reactive monomer in said polymer. Said type of monomer is selected from non-ionic monomers, cationic monomers, anionic monomers, zwitterion monomers, as well as any combination of said substances, and one or more aldehyde-functionalised polymers having average molecular weight of at least 50,000 g/mol. Invention also relates to a method for improvement of production of paper and cardboard and improvement of sizing by adding described adhesive mixture in an effective amount in a paper detail machine and method of producing medium with cellulose fibres, which involves

addition of said adhesive mixture to medium at any moment of paper production process.

EFFECT: also described and claimed are novel adhesive mixtures in order to achieve improved sizing along with other advantages.

15 cl, 3 dwg, 1 tbl, 5 ex

Влажность барабана и давление пара в третьей секции в зависимости от времени



ФИГ.1

Область техники

Настоящее изобретение в целом относится к новой композиции и способу улучшения производства бумаги и картона. Более конкретно, настоящее изобретение относится к композиции и способу использования альдегид-функционализированных полимеров в качестве стабилизатора эмульсии для клеевых эмульсий. Настоящее изобретение имеет особое значение для применения таких полимеров для композиций клеевых эмульсий в качестве замены традиционных полимеров.

Предпосылки для создания изобретения

Альдегид-функционализированные полимеры на основе полиакриламида (и подобных полимеров, как описано здесь), обеспечивают множество преимуществ при изготовлении бумаги и картона, включая временную прочность во влажном состоянии, прочность в сухом состоянии, прочность мокрого сплетения, клеи сушильного барабана Yankee и повышение обезвоживания пресса. Такие полимеры чаще всего используются в бумажной и картонной промышленности в качестве добавок для обеспечения временной прочности во влажном и сухом состоянии (см., например, патент US 3,556,932, Coscia и др., "Water-Soluble, Ionic, Glyoxalated, Vinylamide, Wet-Strength Resing and Paper Made Therewith"; Farley C.E., "Glyoxalated Polyacrylamide Resin, cc.45-61, в Wet-Strength Resins and Their Application, TAPPI Press; Atlanta, GA, 1994). Более поздние исследования этих видов полимеров описаны, например, в патенте US 7,641,766, "Method of Using Aldehyde-Functionalized Polymers to Enhance Paper Machine Dewatering".

Добавление альдегид-функционализированных полимеров в процессе производства бумаги проводят различными способами для достижения желаемого состояния прочности. Аналогично добавкам для конечного увлажнения, такие полимеры обычно подаются непосредственно в разбавленный или густой слой систем бумагоделательной машины до процесса формирования листа, но также практикуются другие подходы, такие как распыление добавки на влажный лист до прессования.

Для клеевых эмульсий используют полимеры в качестве стабилизаторов эмульсии. Вместо описанных здесь различных альдегид-функционализированных полимеров эти полимерные стабилизаторы эмульсии обычно представляют собой катионные виниловые полимеры (см., например, патент US 4,657,946), а также были описаны полимеры и сополимеры галогенида диаллилдиалкиламмония, которые по существу не содержат аммонийных групп, присоединенные к полимеру или сополимеру только одной химической связью (например, патент US 6,491,790). Такие полимеры, однако, не обеспечивают преимущества альдегид-функционализированных полимеров, описанные выше.

Таким образом, существует постоянная промышленная необходимость в бумажной промышленности в разработке клеевых составов, которые улучшают проклейку бумаги и картона, а также обеспечивают другие усовершенствования процесса изготовления бумаги для снижения необходимости применения нескольких химических веществ.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение, соответственно, относится к новым клеевым смесям для достижения улучшения проклейки наряду с другими описанными здесь преимуществами для процесса изготовления бумаги. В предпочтительном варианте осуществления изобретения описанное изобретение представляет собой композицию, включающую клеевую смесь одного или нескольких альдегид-функционализированных полимеров в стабилизирующем количестве и клеевой композиции в клеевом количестве. В различных вариантах осуществления полимеры имеют среднюю молекулярную массу по меньшей мере от около 50000 г/моль, и стабильно присутствуют в количестве от

около 2 масс.% до около 33 масс.% от общей массы композиции.

В другом варианте осуществления изобретение относится к способу улучшения производства бумаги и картона и улучшения проклейки посредством добавления описанной клеевой смеси в эффективном количестве в бумагоделательную машину.

5 Композиция может добавляться в любое место или любой момент процесса изготовления бумаги. В этом способе композиция может добавляться в места конечного увлажнения, использоваться для добавок в обычном конечном увлажнении и/или в водных системах отбеливания. В этом способе клеевая смесь также может добавляться к разбавленному сырью, в линию подачи разбавленного сырья в напорный ящик или в густое сырье в  
10 процессе изготовления бумаги.

В другом варианте осуществления изобретение относится к способу получения среды с целлюлозными волокнами, который включает добавление описанной клеевой смеси в среду в любой момент процесса изготовления бумаги, причем среда необязательно содержит минеральный наполнитель (наполнители).

15 Преимуществом настоящего изобретения является создание композиции и способа проклейки, который повышает клеевой эффект клеевой эмульсии в фиксированной отмеренной дозе.

Другим преимуществом изобретения является создание композиции и способа проклейки, который снижает количество клея, необходимое для достижения заданной  
20 проклейки.

Другим преимуществом настоящего изобретения является создание композиции и способа, который облегчает удаление воды для повышения скорости бумагоделательной машины для большего производства.

Еще одним преимуществом настоящего изобретения является создание композиции  
25 и способа, который снижает количество энергии для сушки (т.е. расход пара), необходимой при фиксированной скорости производства.

Вышеизложенное раскрывает довольно подробно признаки и технические преимущества настоящего изобретения для лучшего понимания подробного описания изобретения. Дополнительные особенности и преимущества настоящего изобретения  
30 будут описаны ниже, составляя объект формулы изобретения. Специалисту в данной области техники очевидно, что концепции и описанные конкретные варианты осуществления могут легко использоваться в качестве основы для модификации или разработки других вариантов осуществления для достижения тех же целей настоящего изобретения, они также могут быть реализованы специалистами в этой области техники,  
35 и такие эквивалентные варианты осуществления не выходят за рамки и объем изобретения, изложенный в прилагаемой формуле изобретения.

Краткое описание фигур

Фигура 1 представляет собой графическое представление влияния варианта осуществления изобретения на влажность барабана и давление пара в зависимости от  
40 времени.

На фигуре 2 показаны распределения Malvern Mastersizer (об.% частиц эмульсии с заданным диаметром) для эмульсий ASA, полученных с существующими полимерными эмульгаторами, содержащими поверхностно-активное вещество, и с полимерами по изобретению.

45 На фигуре 3 показано, что клеевой эффект на лабораторных полученных вручную листах бумаги, измеренный с помощью метода теста проклейки Геркулес ("HST"), оказался неожиданно лучше по сравнению с эмульсией глиоксалевого полимера.

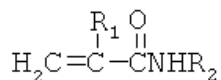
Подробное описание

Неожиданно было обнаружено, что при использовании одного или нескольких альдегид-функционализированных полимеров в качестве стабилизирующего агента для клеевых смесей достигалось существенное повышение обезвоживания бумагоделательной машины, и тем самым повышение производительности процесса получения бумаги. Термин “клеевые смеси” означает, в соответствии с вариантами осуществления, клеевую эмульсию или клеевую дисперсию, и “эмульсия” и “дисперсия” иногда используются здесь взаимозаменяемо для обозначения клеевой смеси. Специалисту в данной области техники понятно, является ли конкретная клеевая смесь эмульсией или дисперсией. Такие улучшения производства бумаги не происходили, когда эквивалентное количество одного или нескольких альдегид-функционализированных полимеров добавляли непосредственно в бумажную массу. Кроме того, значительное повышение внутренней проклейки получали при применении описанных альдегид-функционализированных полимеров в качестве стабилизирующего агента для клеевой эмульсии по сравнению с равным количеством полимерных стабилизаторов, состоящих из крахмала или катионных акриламидных полимеров с молекулярной массой от низкой до средней (т.е. стабилизаторы клеевых эмульсий, которые в настоящее время используются в бумажной промышленности). Последние полимеры, как правило, являются сополимерами акриламида с обычными катионными мономерами (например, DADMAC, DMAEA\*MCQ и DMAEM\*MCQ - см., например, патент US 4,657,946, “Paper Sizing Method and Emulsion”), но также практикуется использование других катионных полимеров, и обычно оно хорошо известно.

В вариантах осуществления настоящего изобретения альдегид-функционализированные полимеры для включения в композицию и способ представляют собой альдегид-функционализированные полимеры, полученные реакцией предшественника или предварительно сформированного полимера, включающего одну или несколько альдегид-реакционно-способных групп, с одним или несколькими альдегидами. Такие полимеры могут иметь различные строения, в том числе линейное, разветвленное, звездное, блочное, привитое, дендримерное и им подобные, а также любое другое подходящее строение. Предпочтительные полимеры включают полимеры, содержащие amino- или амидогруппы, такие как альдегид-реакционно-способные группы. Эти предшественники или предварительно полученные полимеры могут быть получены из любого подходящего источника и синтезированы любым подходящим способом. Например, альдегид-реакционно-способные полимеры могут быть получены с помощью эмульсионной, дисперсионной полимеризации или полимеризации в растворе, и могут содержать неионогенные, катионные, анионные и цвиттерионные мономерные частицы с полимером. Более того, эти мономерные частицы могут присутствовать в любом количестве и в любой комбинации в полимере.

Следующие определения предназначены для разъяснения и не предназначены для ограничения.

“Акриламидный мономер” означает мономер формулы:



где R<sub>1</sub> обозначает H или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкил и R<sub>2</sub> обозначает H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил, арил или арилалкил. Предпочтительными акриламидными мономерами являются акриламид и метакриламид. Акриламид является более предпочтительным.

“Альдегид” означает соединение, содержащее одну или несколько альдегидных (-CHO) групп или групп, способных образовывать реакционно-способную альдегидную

группу, где альдегидные группы способны реагировать с альдегид-реакционно-способными группами (например, amino- или амидогруппы) полимера, как здесь описано. Представители альдегидов включают формальдегид, параформальдегид, глутаральдегид, глиоксаль и им подобные, и любой другой подходящий

5 монофункциональный или полифункциональный альдегид. Глиоксаль является предпочтительным.

“Альдегид-функционализированные” означает продукт реакции предшественника полимера и альдегида, где альдегид-реакционно-способная группа (группы) предшественника полимера подвергается реакции с терминальной карбонильной

10 группой (группами) альдегида (альдегидов).

“Алкил” означает одновалентную группу, полученную из линейного или разветвленного насыщенного углеводорода путем удаления одного атома водорода. Представители алкильных групп включают метил, этил, n- и изо-пропил, цетил и им

15 подобные.

“Алкилен” обозначает двухвалентную группу, полученную из линейного или разветвленного насыщенного углеводорода путем удаления двух атомов водорода. Представители алкиленовой группы включают метилен, этилен, пропилен и им

20 подобные.

“Амидогруппа” обозначает группу формулы  $-C(O)NHY_1$ , где  $Y_1$  выбран из H, алкила, арила и арилалкила.

“Аминогруппа” означает группу формулы  $-NHY_2$ , где  $Y_2$  выбран из H, алкила, арила и арилалкила.

“Амфотерный” означает полимер, полученный как из катионных мономеров, так и из анионных мономеров, и необязательно другого неионного мономера (мономеров).

25 Представители амфотерных полимеров включают сополимеры, состоящие из акриловой кислоты и DMAEA-MCQ, терполимеры, состоящие из акриловой кислоты, DADMAC и акриламида, и им подобные.

“Арил” обозначает ароматическую моноциклическую или полициклическую кольцевую систему, содержащую от около 6 до около 10 атомов углерода. Арил

30 необязательно замещен одной или несколькими  $C_1$ - $C_{20}$ -алкильными группами, алкоксигруппами или галогеналкильными группами. Представители арильных групп включают фенил или нафтил или замещенный фенил или замещенный нафтил.

“Арилалкил” обозначает арилалкиленовую группу, где арил и алкилен имеют

35 указанные здесь значения. Представители арилалкильных групп включают бензил, фенилэтил, фенилпропил, 1-нафтилметил и им подобные. Бензил является предпочтительным.

“Мономер диаллил-N,N-дизамещенного галогенида аммония” обозначает мономер следующей формулы:



где  $R_3$  и  $R_4$  независимо представляют собой  $C_1$ - $C_{20}$ -алкил, арил или арилалкил, и X представляет собой анионный противоион. Представители анионных противоионов

45 включают галоген, сульфат, нитрат, фосфат и им подобные. Предпочтительный анионный противоион представляет собой галогенид. Хлорид является предпочтительным. Предпочтительным мономером диаллил-N,N-дизамещенного галогенида аммония является диаллилдиметиламмонийхлорид.

“Дисперсия полимера” обозначает, что водорастворимый полимер диспергирован в водной фазе, содержащей одну или несколько органических или неорганических солей

и/или один или несколько водных полимеров. Характерные примеры дисперсионной полимеризации водорастворимых полимеров в водной фазе можно найти в патентах US 5,605,970, 5,837,776, 5,985,992, 4,929,655, 5,006,590, 5,597,859 и 5,597,858, и в патентах EP 183,466, 657,478 и 630,909.

5 “Эмульсия полимера” и “латексный полимер” обозначает эмульсию полимера, включающую альдегид-функционализированный полимер согласно настоящему изобретению в водной фазе, углеводородное масло для масляной фазы и эмульгатор вода-в-масле. Полимеры обратной эмульсии представляют собой углеводородные непрерывные водорастворимые полимеры, диспергированные в углеводородной  
10 матрице. Полимеры обратной эмульсии затем “обращают” или активируют для использования путем высвобождения полимера из частиц, используя сдвиг, разбавление и обычно другое поверхностно-активное вещество, см. патент US 3,734,873, включенный в качестве ссылки. Представители составов полимеров обратной эмульсии с высокой молекулярной массой описаны в патентах US 2,982,749; 3,284,393 и 3,734,873. См. также  
15 статьи Hunkeler и др., “Mechanism, Kinetics and Modeling of the Inverse-Microsuspension Homopolymerization of Acrylamide”, Polymer, T.30 (1), cc.127-42 (1989); Hunkeler и др., “Mechanism, Kinetics and Modeling of Inverse-Microsuspension Polymerization: 2. Copolymerization of Acrylamide with Quaternary Ammonium Cationic Monomers”, Polymer, T.32 (14), cc.2626-40 (1991).

20 “Мономер” обозначает полимеризуемое аллильное, виниловое или акриловое соединение. Мономер может быть анионным, катионным, неионным или цвиттерионным. Виниловые мономеры являются предпочтительными, и акриловые мономеры являются более предпочтительными.

Представители неионных водорастворимых мономеров включают акриламид,  
25 метакриламид, N,N-диметилакриламид, N,N-диэтилакриламид, N-изопропилакриламид, N-винилформамид, N-винилметилацетамид, N-винилпирролидон, гидроксиэтилметакрилат, гидроксиэтилакрилат, гидроксипропилакрилат, гидроксипропилметакрилат, N-трет-бутилакриламид, N-метилолакриламид, винилацетат, виниловый спирт и им подобные.

30 Представители анионных мономеров включают акриловую кислоту и ее соли, включая, но не ограничиваясь ими, акрилат натрия и акрилат аммония, метакриловую кислоту и ее соли, включая, но не ограничиваясь ими, метакрилат натрия и метакрилат аммония, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту (AMPS), натриевую соль AMPS, винилсульфонат натрия, стиролсульфонат, малеиновую кислоту и ее соли,  
35 включая, но не ограничиваясь ими, натриевую соль и соль аммония, сульфонат, итаконат, сульфопропилакрилат или метакрилат или другие водорастворимые формы этих или других полимеризуемых карбоновых или сульфоновых кислот, сульфометилированный акриламид, аллилсульфонат, винилсульфонат натрия, итаконовую кислоту, акриламидометилбутановую кислоту, фумаровую кислоту,  
40 винилфосфоновую кислоту, винилсульфоновую кислоту, аллилфосфоновую кислоту, сульфометилированный акриламид, фосфометилированный акриламид, ангидрид итаконовой кислоты и им подобные.

Представители катионных мономеров или мономерные единицы включают моноаллиламин, диаллиламин, виниламин, диалкиламиноалкилакрилаты и метакрилаты  
45 и их четвертичные или кислотные соли, включая, но не ограничиваясь ими, диметиламиноэтилакрилатметилхлоридная четвертичная соль (DMAEA\*MCQ), диметиламиноэтилакрилатметилсульфатная четвертичная соль, диметиламиноэтилакрилатбензилхлоридная четвертичная соль,



диметиламиноэтилакрилатная соль серной кислоты, диметиламиноэтилакрилатная соль хлористоводородной кислоты, диметиламиноэтилметакрилатметилхлоридная четвертичная соль, диметиламиноэтилметакрилатметилсульфатная четвертичная соль, диметиламиноэтилметакрилатбензилхлоридная четвертичная соль, диметиламиноэтилметакрилатная соль серной кислоты, диметиламиноэтилметакрилатная соль хлористоводородной кислоты, диалкиламиноалкилакриламида или метакриламида и их четвертичные или кислотные соли, такие как хлорид акриламидопропилтриметиламмония, диметиламинопропилакриламидметилсульфатная четвертичная соль, диметиламинопропилакриламидная соль серной кислоты, диметиламинопропилакриламидная соль хлористоводородной кислоты, хлорид метакриламидопропилтриметиламмония, диметиламинопропилметакриламидметилсульфатная четвертичная соль, диметиламинопропилметакриламидная соль серной кислоты, диметиламинопропилметакриламидная соль хлористоводородной кислоты, диэтиламиноэтилакрилат, диэтиламиноэтилметакрилат, хлорид диаллилдиэтиламмония и хлорид диаллилдиметиламмония (DADMAC). Алкильные группы обычно представляют собой C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил.

Представителями цвиттерионных мономеров являются мономеры, которые представляют собой полимеризуемую молекулу, содержащую катионные и анионные (заряженные) функциональные группы в равных пропорциях, так что молекула является нейтральной в целом. Конкретные представители цвиттерионных мономеров включают бетаин N,N-диметил-N-акрилоилоксиэтил-N-(3-сульфопропил)аммония, бетаин N,N-диметил-N-акриламидопропил-N-(2-карбоксиметил)аммония, бетаин N,N-диметил-N-акриламидопропил-N-(3-сульфопропил)аммония, бетаин N,N-диметил-N-акриламидопропил-N-(2-карбоксиметил)аммония, бетаин 2-(метилтио)этилметакрилоил-S-(сульфопропил)сульфония, 2-[(2-акрилоилэтил)диметиламмоний]этил-2-метилфосфат, 2-(акрилоилоксиэтил)-2'-(триметиламмоний)этилфосфат, [(2-акрилоилэтил)диметиламмоний]метилфосфорную кислоту, 2-метакрилоилоксиэтилфосфорилхолин (MPC), 2-[(3-акриламидопропил)диметиламмоний]этил 2'-изопропилфосфат (AAPI), 1-винил-3-(3-сульфопропил)имидазолия гидроксид, (2-акрилоксиэтил)карбоксиметилметилсульфония хлорид, бетаин 1-(3-сульфопропил)-2-винилпиридиния, бетаин N-(4-сульфобутил)-N-метил-N,N-диаллиламинаммония (MDABS), бетаин N,N-диаллил-N-метил-N-(2-сульфоэтил)аммония и им подобные.

“Бумагоделательный процесс” означает способ изготовления бумаги и картона из целлюлозы, включающий формирование водной целлюлозной композиции для изготовления бумаги (необязательно с минеральными наполнителями, такими как карбонаты кальция, глины и т.д.), слив бумажной массы для формования листа и сушку листа. Следует отметить, что может использоваться любая подходящая бумажная масса. Представители бумажной массы включают, например, чистую целлюлозу, регенерированную бумажную массу, крафт-целлюлозу (отбеленную и неотбеленную), сульфитную целлюлозу, древесную массу, полимерные синтетические волокна, например, любую комбинацию указанных выше целлюлоз. Стадии формирования бумажной массы, слив и сушка могут осуществляться любым способом, обычно известным специалисту в данной области техники. В дополнение к описанным здесь клеевым эмульсиям, другие добавки для изготовления бумаги могут использоваться в качестве вспомогательных средств с полимером настоящего изобретения, тем не менее следует подчеркнуть, что никаких дополнений не требуется для эффективной активности. Такие

добавки для изготовления бумаги включают, например, вспомогательные удерживающие вещества (например, микрочастицы, флокулянты, полимерные и неорганические коагулянты т.д.), добавки для прочности во влажном и сухом состоянии (например, катионные крахмалы, полимеры на основе полиамидоаминоэпихлоргидрина) и т.п., а также их комбинации.

В одном варианте осуществления полиамиды получают модификацией предварительно полученного полиамида, например, путем гидролиза акриламидвинилформамидного сополимера, используя кислоту или основание, как описано в патентах US 6,610,209 и 6,426,383.

В одном варианте осуществления полиаминоамиды могут быть получены путем прямого амидирования полиалкилкарбоновых кислот и трансамидированием сополимеров, содержащих карбоновую кислоту и (мет)акриламидные единицы, как описано в патенте US 4,919,821.

В другом варианте осуществления предварительно полученные полимеры получают в виде эмульсии или латексного полимера. Например, водную фазу получают путем смешения в воде одного или нескольких водорастворимых мономеров и любых добавок для полимеризации, таких как неорганические соли, хелатирующие агенты, буферы pH и им подобные. Масляную фазу получают путем смешения инертного жидкого углеводорода с одним или несколькими растворимыми в масле поверхностно-активными веществами. Поверхностно-активная смесь должна иметь низкий гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ), чтобы обеспечить образование непрерывной масляной эмульсии. Подходящие поверхностно-активные вещества для полимеризаций эмульсии вода-в-масле, которые являются коммерчески доступными, приведены в издании North American Edition of McCutcheon's Emulsifiers & Detergents. Масляная фаза может нуждаться в нагревании для обеспечения образования гомогенного масляного раствора. Масляную фазу затем загружают в реактор, снабженный мешалкой, термопарой, трубкой для продувки азотом и конденсатором. Водную фазу добавляют в реактор, содержащий масляную фазу, при интенсивном перемешивании с получением эмульсии.

Полученную эмульсию нагревают до желаемой температуры, продувают азотом и добавляют инициатор свободных радикалов. Реакционную смесь перемешивают в течение нескольких часов в атмосфере азота при желаемой температуре. После завершения реакции полимерную эмульсию вода-в-масле охлаждают до комнатной температуры, причем могут добавляться любые желаемые пост-полимеризационные добавки, такие как антиоксиданты или ПАВ с высоким ГЛБ (как описано в патенте US 3,734,873). Полученная эмульсия полимера является свободно текущей жидкостью. Водный раствор полимерной эмульсии вода-в-масле может быть получен путем добавления необходимого количества полимерной эмульсии в воду при интенсивном перемешивании в присутствии поверхностно-активного вещества с высоким ГЛБ (как описано в патенте US 3,734,873).

В другом варианте осуществления предварительно полученный полимер, используемый в изобретении, может представлять собой дисперсию полимера. В стандартной методике получения полимерной дисперсии, водный раствор, содержащий одну или несколько неорганических или органических солей, один или несколько водорастворимых мономеров, любые добавки для полимеризации, такие как технологические добавки, хелатирующие агенты, буферы pH и водорастворимый стабилизирующий полимер, загружают в реактор, снабженный мешалкой, термопарой, трубкой для продувки азотом и водным конденсатором. Раствор мономера энергично перемешивают, нагревают до желаемой температуры, а затем добавляют инициатор

свободных радикалов. Раствор продувают азотом при поддержании температуры и перемешивании в течение нескольких часов. После этого смесь охлаждают до комнатной температуры, и в реактор загружают любые пост-полимеризационные добавки. Водные стабильные дисперсии водорастворимых полимеров представляют собой свободно

5 текучие жидкости с вязкостью продукта обычно в интервале от около 100 до около 10000 сП, измеренную при низкой скорости сдвига.

В другом варианте осуществления предварительно полученные полимеры или полимеры-предшественники, используемые в изобретении, представляют собой растворы полимеров. В стандартной методике получения растворов полимеров готовят водный

10 раствор, содержащий один или несколько водорастворимых мономеров и любые дополнительные добавки для полимеризации, такие как хелатирующие агенты, буферы pH и им подобное. Эту смесь загружают в реактор, снабженный мешалкой, термопарой, трубкой для продувки азотом и водным конденсатором. Полученный раствор интенсивно перемешивают, нагревают до желаемой температуры, и затем добавляют

15 один или несколько инициаторов свободно-радикальной полимеризации. Раствор продувают азотом при поддержании температуры и перемешивании в течение нескольких часов. Как правило, вязкость раствора повышается в течение этого периода. После завершения полимеризации содержимое реактора охлаждают до комнатной температуры, и затем переносят на хранение. Вязкость раствора полимера широко

20 варьируется и зависит от концентрации и молекулярной массы и структуры компонента активного полимера.

Реакции полимеризации обычно инициируются любыми средствами, что приводит к генерированию подходящего свободного радикала. Термически полученные радикалы, в которых радикал получается в результате тепловой, гемолитической диссоциации

25 азосоединения, пероксидного, гидропероксидного и перэфирного соединения, являются предпочтительными. Предпочтительными инициаторами являются азосоединения, включая 2,2'-азобис(2-амидинопропан)дигидрохлорид, 2,2'-азобис[2-(2-имидазолин-2-ил)пропан]дигидрохлорид, 2,2'-азобис(изобутиронитрил) (AIBN), 2,2'-азобис(2,4-диметилвалеронитрил) (AIVN) и т.п., и их комбинации. Более предпочтительные

30 инициаторы включают пероксиды, такие как персульфат аммония, персульфат натрия и т.п., и их комбинации.

В альтернативных вариантах осуществления изобретения процессы полимеризации могут осуществляться периодически или постадийно. В типичном периодическом процессе все мономеры реагируют друг с другом, тогда как в постадийном процессе

35 или полунепрерывном процессе часть мономера удерживается вне основной реакции и добавляется со временем, чтобы влиять на композиционный поток сополимера или образование частиц дисперсии. В непрерывном варианте осуществления процесса весь мономер добавляют со временем, и воздействуют на композиционный поток иным образом.

Условия полимеризации и/или пост-полимеризационной реакции выбирают таким образом, что полученный полимер, содержащий альдегид-реакционно-способные группы (т.е. предварительно полученный полимер или предшественник полимера), имеет молекулярную массу по меньшей мере около 1000 г/моль, предпочтительно от

40 около 2000 до около 10000000 г/моль. Данный полимер затем функционализируют реакцией с одним или несколькими альдегидами. Подходящие альдегиды включают любое соединение, содержащее одну или несколько альдегидных (-CHO) функциональных групп (например, монофункциональные или полифункциональные альдегиды) и имеющее достаточную реакционную способность для того, чтобы

45

реагировать с альдегид-реакционно-способными группами (например, амино- или амидогруппами) полимера. Представители альдегидов включают формальдегид, параформальдегид, глутаральдегид, глиоксаль и им подобные, и любые другие подходящие реакционно-способные альдегиды.

- 5 В одном варианте осуществления альдегид-функционализированный полимер получают реакцией полиамида или полиамина с одним или несколькими альдегидами при значении pH от 4 до 12. Общая концентрация полимерной цепи (т.е. предварительно полученного полимера или предшественника полимера, имеющего альдегид-реакционно-способные группы), а также альдегида составляет от около 2 до около 35 масс.%.  
 10 Обычно водный раствор полимерной цепи получают для лучшего контроля скорости реакции и повышения стабильности продукта. Значение pH водного раствора полимерной цепи регулируют в диапазоне от около 4 до около 12. Температуру реакции обычно поддерживают от около 20°C до около 80°C, предпочтительно от около 20°C до около 40°C. Водный раствор альдегида добавляют к водному раствору полимерной  
 15 цепи с хорошим перемешиванием для предотвращения образования геля. За скоростью повышения вязкости наблюдают с помощью вискозиметра Брукфилда, следуя реакции сшивания. Повышение вязкости на 0,5 сП свидетельствует о повышении молекулярной массы полимера и увеличении сшивания полимерного предшественника.

- Обычно желаемое повышение вязкости соответствует желаемому уровню активности,  
 20 который обычно достигает максимума или точки снижения активности при конкретном значении вязкости. Скорость реакции зависит от температуры, общей концентрации полимера и альдегида, отношения альдегида к амид-/аминофункциональным группам и значения pH. Более высокие скорости глиоксилирования (в случае, когда глиоксаль используется в качестве альдегида) ожидаются при повышении температуры, общей  
 25 концентрации полимера и альдегида, отношения альдегида к амид-/аминофункциональным группам или значения pH. Скорость реакции можно замедлить путем снижения общей концентрации полимера и альдегида, температуры, отношения альдегида к амид-/аминофункциональным группам или значения pH (в диапазоне от около 2 до около 3,5). Количество непрореагировавшего альдегида в конце реакции  
 30 возрастает по мере повышения отношения альдегида к амид-/аминофункциональным группам.

- В предпочтительном варианте осуществления предшественник полимера получают из сополимера DADMAC и акриламида. Мономеры DADMAC и акриламида могут присутствовать в массовом соотношении в предшественнике полимера в диапазоне от  
 35 около 5/95 до около 95/5, соответственно. Этот предшественник сополимера предпочтительно имеет среднюю молекулярную массу около 17000 г/моль, и реагирует, например, с глиоксалем. Количество глиоксаля может варьироваться, но его обычно добавляют до достижения мольного соотношения глиоксаля к акриламиду от 0,1 до 1,0. Предпочтительное весовое соотношение DADMAC/акриламид составляет 10/90.

- 40 Условия реакции предпочтительно выбирают таким, чтобы мольное соотношение альдегида к альдегид-реакционно-способной группе составляло от около 0,05 до около 1,5. Этот диапазон молярных соотношений может привести к широкому ряду альдегид-реакционно-способных групп предшественника полимера, которые подвергаются функционализации. Например, от около 0,5 мольных процентов до более 40 мольных  
 45 процентов альдегид-реакционно-способных групп могут быть функционализированы. Кроме того, в зависимости от конкретной комбинации выбранных альдегидов, от около 2 до около 40 процентов или более этих прореагировавших групп могут участвовать в поперечном сшивании посредством многофункционального альдегида.

В одном варианте осуществления 15 мольных процентов, предпочтительно по меньшей мере около 20 мольных процентов аминокрупп или амидных групп в полимере реагируют с альдегидом с образованием альдегид-функционализированного полимера. Полученные альдегид-функционализированные полимеры имеют среднюю молекулярную массу по меньшей мере около 100000 г/моль, предпочтительно по меньшей мере около 300000 г/моль.

В одном варианте осуществления альдегид-функционализированный полимер получают из одного или нескольких предшественников полимеров, имеющих альдегид-реакционно-способные группы, выбранные из любой комбинации аминов, амидов и гидроксидов.

В другом варианте осуществления альдегид-функционализированный полимер представляет собой сополимер, содержащий от около 1 до около 99 мольных процентов акриламидных мономеров и от около 95 мольных процентов до около 1 мольного процента одного или нескольких катионных, анионных, неионных или цвиттерионных мономеров, или их смеси. Сополимеры, полученные из неионных альдегид-реакционно-способных мономеров и катионных мономеров, предпочтительно имеют катионный заряд от около 1 до около 50 мольных процентов, более предпочтительно от около 1 до около 30 мольных процентов. Сополимеры, полученные из неионных альдегид-реакционно-способных мономеров и анионных мономеров, предпочтительно имеют анионный заряд от около 1 до около 50 мольных процентов, более предпочтительно от около 1 до около 30 мольных процентов. Цвиттерионные полимеры предпочтительно содержат от 1 до около 95 мольных процентов, предпочтительно от 1 до около 50 мольных процентов цвиттерионных мономеров.

В другом варианте осуществления альдегид-функционализированные полимеры представляют собой амфотерные полимеры, которые предпочтительно имеют общий положительный заряд. Предпочтительные амфотерные полимеры содержат до около 40 мольных процентов катионных мономеров и до около 20 мольных процентов анионных мономеров, причем остальные мономеры предпочтительно представляют собой альдегид-реакционно-способные мономеры. Более предпочтительные амфотерные полимеры содержат от около 5 до около 10 мольных процентов катионных мономеров и от около 0,5 до около 4 мольных процентов анионных мономеров, причем остальные мономеры предпочтительно представляют собой альдегид-реакционно-способные мономеры.

В варианте осуществления описанная полимерная композиция включает от около 10 до около 90 мольных процентов непрореагировавшего альдегида. В некоторых вариантах осуществления изобретения количество альдегида, который остается непрореагировавшим, может варьироваться (все диапазоны в мольных процентах) от около 10 до около 80, или от около 10 до около 70, или от около 10 до около 60. В других вариантах осуществления количество альдегида, который остается непрореагировавшим, составляет более чем около 60 мольных процентов.

В вариантах осуществления настоящего изобретения в клеевой эмульсии может использоваться любой клеевой агент. Представители клеевых веществ включают канифольный клей и нерастворимые в воде гидрофобные целлюлозные клеевые агенты, такие как димер алкилкетена ("AKD") или алкенилянтарный ангидрид (ASA) и их смеси, которые эмульгированы с полимерами по изобретению в водном растворе. Такие клеевые агенты получают из различных алкильных или алкенильных углеводородных цепей, например, хорошо известных в данной области техники.

В вариантах осуществления изобретения AKD и канифольные клеевые агенты

используют в виде дисперсий (т.е. твердого вещества, суспендированного в жидкой среде), что является предпочтительным по сравнению с эмульсией. Такие дисперсии иногда используются в условиях, когда температура плавления некоторых АКД и канифольных клеевых агентов ниже температуры применения. Дисперсии, например, могут быть получены путем плавления и эмульгированием АКД или канифольного клеевого агента, что позволяет ему охладиться и затвердеть, и диспергированием в жидком растворителе. Таким образом, в таких вариантах осуществления, когда клеевой агент является твердым при комнатной температуре, для образования эмульсии обычно необходимо превращение твердого вещества в жидкое.

Стабилизированные клеевые эмульсии обычно могут быть получены методиками, известными в области коллоидной химии (например, S.E. Friberg & S. Jones, "Emulsions" in the Encyclopedia of Chemical Technology, T.9 (4<sup>th</sup> издание)). Общая концепция заключается в приложении энергии к смеси гидрофобного материала (клея в данном случае) и воды в присутствии стабилизатора (в данном случае описанных здесь катионных полимеров), что приводит к образованию "небольших" капель или частиц гидрофобного материала, суспендированных в водной фазе. Смешение может осуществляться любым количеством стадий, причем способ смешения является несущественным для применения, до тех пор, пока не будут достигнуты желаемые результаты.

Желаемые результаты обычно относятся к среднему размеру частиц и распределению частиц по размерам. Механические средства для эмульгирования, например, могут включать высокоскоростные мешалки, механические гомогенизаторы или турбинные насосы. Последние часто используются для получения клеевых эмульсий. Оборудование должно быть способно приготовить эмульсию с размером частиц в интервале обычно от около 0,01 до около 10 микрон. Предпочтительный размер частиц составляет от около 0,5 до 3 микрон. Эмульсионный размер здесь обозначает средний диаметр распределения об.%, полученный с помощью оборудования лазерной дифракции Malvern Mastersizer (доступного от Malvern Instruments, Ltd, Malvern, UK). Среднее значение определяют как диаметр, при котором 50% частиц имеют значение большее, чем эта величина, а 50% меньшее, чем эта величина. Размер эмульсии может контролироваться количеством энергии и добавляемого стабилизатора. Обычно, эмульсии могут быть получены из смеси клея, полимерного стабилизатора и достаточного количества воды для достижения желаемого разбавления. Как отмечено, например, в патентах US 4,657,946 и 7,455,751, поверхностно-активные вещества определенных здесь типов могут добавляться для повышения эмульгирования.

Соотношение ASA к катионным полимерным стабилизатором обычно находится в диапазоне от 1:1 до 20:1, предпочтительно от около 2:1 до около 15:1, и наиболее предпочтительно это отношение составляет от около 2,5:1 до около 10:1. Соотношения даны по массе активных ингредиентов. Клей может затем подаваться на бумагу или картон в виде эмульсии, содержащей твердое содержимое в водной фазе в интервале от около 0,1 до около 10 масс.%, при этом содержание твердых веществ имеет соотношения клея к катионному полимеру, приведенное выше. Готовую клеевую эмульсию обычно подают во влажную часть бумагоделательной машины, которая может включать разбавленное сырье, густое сырье или отбеливающие водные системы. Наиболее типично клей подают в линию ввода разбавленного сырья в напорный ящик, который также включает отбеливающую водную систему (например, насос привода вентилятора). Хотя добавление во влажную часть клеевой эмульсии является нормой, любая точка добавления, в которой можно вводить клей до получения конечного

бумажного листа, пригодна для получения проклеенного листа и может использоваться при осуществлении способа по изобретению в различных вариантах осуществления. Примеры раскрыты в патентах US 4,657,946 и 7,455,751.

В другом варианте осуществления смесительная камера используется для введения клеевой эмульсии в бумагоделательном процессе. Примеры таких смесительных камер описаны в заявке на патент US 11/339,169, "Method and Arrangement for Feeding Chemicals into a Process Stream" (доступный от компании Nalco Company in Naperville, IL) и Ultra Turax, модель UTI-25 (доступный от IKA® Works, Inc. in Wilmington, NC). Предполагается, что любой подходящий реактор или перемешивающее устройство/камера могут использоваться в способе согласно изобретению.

Вышеизложенное раскрыто более ясно путем приведения следующих примеров, которые предназначены для иллюстративных целей и не предназначены для ограничения объема настоящего изобретения.

#### Пример 1

В этом примере варианта осуществления изобретения 5 мол.% DADMAC (хлорид диаллилдиметиламмония)/AcAm полимер, глиоксилированный 0,8 мольным соотношением глиоксаля к AcAm, используют в качестве стабилизатора эмульсии (полимер 1) и сравнивают с 10 мол.% DMAEM\*MCQ (диметиламмонийэтилметилакрилатный метилхлорид, четвертичное соединение)/AcAm (акриламид) стабилизатором эмульсии (полимер 2). ASA, используемый в испытании, является коммерчески доступным составом, полученным из смеси C<sub>16</sub> и C<sub>18</sub> алкенильных цепей (доступный как N7540 от компании Nalco Company, Naperville, Illinois) в концентрации 100% (обычно ASA доступен в чистом виде), который используют в следующем методе тестирования.

Испытания проводят на машине для производства картона Fourdrinier с двумя напорными ящиками с производительностью около 600 т/сутки облицовочного картона, используя 100% рециклизуемое волокно, полученное из старых коробок гофрированного картона. Метод тестирования включает замену полимером 1 полимера 2 в качестве стабилизатора эмульсии для применения в качестве внутреннего клея. Соотношение полимера 1 к полимеру 2 медленно повышают, с соотношением 1:1 для барабана №5 до 1:0 для барабана №8. Для барабана №11 соотношение изменяют на 0:1 (т.е. возврат к 100% полимеру 2). Добавляют полимеры в различных соотношениях к клеевой турбине на раме эмульгирования во влажной части бумагоделательной машины, где густоту варьируют в диапазоне 0,35-0,90%. Эмульсии вводят только после того, как защита давления на входе приближается к напорному ящику. Результаты показаны в таблице 1.

Таблица 1													
№ барабана	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Верх 10 мин. Cobb	115	110	95	92	96	92	83	64	103	111	106	110	103
Низ 10 мин. Cobb	110	106	94	84	88	83	73	54	93	105	95	100	97

Исходя из результатов таблицы 1, наблюдалось значительное неожиданное улучшение проклеивания при 100% полимера 1 (барабан №10). Кроме того, влажная линия, как оказалось, перемещается по направлению к слою, даже когда лист в рулоне становился более сухим, и ориентацию волокон методом Tensile Stiffness Orientation ("TSO") осуществляли таким образом, чтобы вызвать необходимость корректировки бумагоделательной машины (например, напряжение растяжения, показывая значительное повышение скорости дренажа). Частичное замещение полимера 1 (барабан

№5) не приводит ни к одному из наблюдаемых эффектов.

#### Пример 2

Испытания проводят на машине для производства картона Fourdrinier с двумя напорными ящиками с производительностью около 600 т/сутки облицовочного картона, используя 100% рециклизуемое волокно, полученное из старых коробок гофрированного картона. В этом примере полимер 1 и полимер 2 используют и сравнивают качество стабилизатора эмульсии, как в примере 1. На фиг.1 графически показана влажность барабана и давление пара в зависимости от времени.

Несколько неожиданные наблюдения были сделаны из данных, приведенных на фиг.1. Влажность листа на барабане резко сократилось с 7,6 до 6,1 масс.% в течение нескольких минут после замены полимера 1 на полимер 2. Снижение влажности листа затем восстанавливают автоматически с помощью снижения пара с 160 до 153 фунтов на кв. дюйм. Наблюдались также повышения уровней верхнего слоя вакуумного уплотнения, что указывает на более эффективное вакуумное обезвоживание, и избыток отбеливающего потока нижнего слоя повышается при наблюдении в течение нескольких минут, что свидетельствует о повышении обезвоживания на стадии формирования. Когда в испытании снова использовали эмульсию полимера 1, наблюдают почти немедленное изменение этих преимуществ. Кроме того, тесты CSF (т.е. степень измельчения целлюлозы) не выявляют заметного увеличения скорости обезвоживания при добавлении клеевой эмульсии полимера 2, показывая, что это обычное измерение дренажа не меняется.

#### Пример 3

Испытания проводят на машине для производства картона Fourdrinier с двумя напорными ящиками с производительностью около 600 т/сутки облицовочного картона, используя 100% рециклизуемое волокно, полученное из старых коробок гофрированного картона. Отмечается, что использование 5 мол.% основы DADMAC/AcAm, используемой для получения полимера 2 для эмульгирования ASA, приводит к снижению проклеивания, показывая, что простые катионные сополимеры без альдегид-функционализации снижают производительность и указывают на необходимость такой функционализации в этом применении.

#### Пример 4

Испытания проводят на машине для производства картона Fourdrinier с двумя напорными ящиками с производительностью около 600 т/сутки облицовочного картона, используя 100% рециклизуемое волокно, полученное из старых коробок гофрированного картона. Отмечается, что добавление полимера 2 (отдельно без эмульгирования с клеевой добавкой ASA) во влажную часть бумагоделательной машины (например, разбавленный слой) фактически приводит к меньшему проклеиванию (как измерено повышением значения Cobb), показывая, что полимер по изобретению должен добавляться как часть клеевой добавки ASA для достижения демонстрируемых полезных клеевых эффектов.

#### Пример 5

Известно, что эмульсии, полученные с меньшим размером частиц и узким распределением, позволяют улучшить проклейку (например, патент US 4,657,946; J.C. Roberts, "Neutral and Alkaline Sizing" in Paper Chemistry, под ред. J.C. Roberts, Chapman and Hall: New York, 1991). На фиг.2 показано распределение Malvern Mastersizer (об.% частиц эмульсии с заданным диаметром) для эмульсий ASA, полученных с существующими полимерными эмульгаторами, содержащими около 1 масс.% поверхностно-активного вещества (например, этоксилированный алкилфосфатный эфир) и с альдегид-



функционализированными полимерами по изобретению. Как показано на фиг.2, средний диаметр частиц эмульсии, полученной с глиоксальвым DADMAC/АсАм (10/90 мас. соотношение) с соотношением 0,8 глиоксаля к АсАм (полимер 1) на 78% больше по сравнению с лучшим стандартным эмульгатором (состоящим из 19,8 масс.%

5 DMAЕМ\*МСQ (метилхлорид диметиламиноэтилметакрилата, четвертичное соединение) /АсАм (акриламид) (10/90 мольное соотношение) + 1 масс.% поверхностно-активного вещества фосфатного эфира этоксилированного тридецилового спирта (полимер 2). Кроме того, размер эмульсии диаметром более 2 мкм существенно больше для эмульсии, полученной с глиоксальвым полимером. Распределение размеров глиоксалевого  
10 полимера полученной эмульсии также оказывается гораздо шире. На фиг.2 также показано, что глиоксальвый полимер приводит к получению более плохой эмульсии, о чем можно судить по свойствам размера частиц.

Несмотря на то, что распределение размера частиц эмульсии АСА, полученной с глиоксальвым полимером, является более плохим по сравнению с эмульсией, полученной  
15 со стандартным эмульгатором, на фиг.3 показано, что проклеивающее действие на лабораторных полученных листах, измеренное методом HST, было неожиданно лучшим для глиоксальной полимерной эмульсии, что противоречит принятым знаниям специалистов в данной области техники о том, что чем лучше текучесть эмульсии, тем лучше проклейка. Сырьем, используемым в тестировании на фиг.3, было рециклизуемая  
20 паркетная доска. С помощью теста HST оценивают проклейку (проникновение воды в лист) путем оптического измерения времени для проникновения раствора красителя в лист. В проводимом тесте HST раствор красителя также содержит 1 масс.% муравьиной кислоты, на фиг.3 показано улучшение проклейки, полученной с помощью эмульсии АСА, полученной с распределением размера частиц эмульсии АСА, полученной с  
25 глиоксальвым полимером, даже если распределение размера эмульсии является более плохим по сравнению со сравнительной эмульсией.

Все композиции и способы, описанные и заявленные здесь, могут быть выполнены и осуществлены без излишних экспериментов в свете настоящего описания. Хотя настоящее изобретение может быть воплощено во многих различных формах, подробно  
30 описаны конкретные предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения. Настоящее изобретение является иллюстрацией принципов изобретения и не предназначено для ограничения изобретения проиллюстрированными конкретными вариантами осуществления. Кроме того, если специально указано иное, использование неопределенной формы предназначено для включения “по крайней мере один” или  
35 “один или несколько”. Например, “устройство” предназначено для включения “по меньшей мере одного устройства” или “одного или нескольких устройств”.

Любые диапазоны, приведенные либо в абсолютных значениях, либо в приближительных значениях, предназначены для обозначения обоих указанных и любых других используемых здесь определений, предназначены для разъяснения, а не для  
40 ограничения. Несмотря на то, что численные диапазоны и параметры, представляющие широкий объем изобретения, являются приближительными, числовые значения, изложенные в конкретных примерах, приведены настолько точно, насколько это возможно. Любое численное значение, однако, по сути содержит определенные ошибки, неизбежно вытекающие из стандартного отклонения, обнаруживаемого в их  
45 соответствующих тестовых измерениях. Кроме того, все описанные здесь диапазоны следует понимать как охватывающие любые и все поддиапазоны (включая все дробные и целые значения), входящие в указанный диапазон.

Кроме того, изобретение охватывает любые и все возможные комбинации некоторых

или всех описанных здесь различных вариантов осуществления. Любые и все патенты, заявки на патенты, научные статьи и другие ссылки, приведенные в данной заявке, а также любые приведенные в них ссылки включены в данное описание полностью в качестве ссылки. Следует также понимать, что различные изменения и модификации описанных здесь предпочтительных настоящих вариантов осуществления будут очевидны специалисту в данной области техники. Такие изменения и модификации могут быть сделаны без отступления от сущности и объема изобретения, а также не снижая присущих ему преимуществ, следовательно, подразумевается, что такие изменения и модификации охватываются прилагаемой формулой изобретения.

#### Формула изобретения

1. Композиция для улучшения проклейки бумаги и картона при их производстве, включающая клеевую эмульсию с клеевой добавкой, содержащую один или несколько альдегид-функционализированных полимеров в стабилизирующем количестве, имеющих по крайней мере один вид альдегид-реакционно-способного мономера, присутствующий в указанном альдегид-функционализированном полимере, причем указанный вид мономера выбран из неионных мономеров, катионных мономеров, анионных мономеров, цвиттерионных мономеров, а также любой комбинации указанных веществ, где один или несколько альдегид-функционализированных полимеров имеют среднюю молекулярную массу по меньшей мере 50000 г/моль.

2. Композиция по п.1, в которой один или несколько альдегид-функционализированных полимеров стабильно присутствуют в количестве от 2 до 33 мас.% от общей массы композиции.

3. Композиция по п.1, в которой один или несколько альдегид-функционализированных полимеров получают из одного или нескольких предшественников полимеров, имеющих альдегид-реакционно-способные группы, выбранные из группы, состоящей из аминов, амидов, гидроксидов и любых их комбинаций.

4. Композиция по п.1, в которой один или несколько альдегид-функционализированных полимеров состоит(ят) из сополимера, образованного из мономеров хлорида диаллилдиметиламмония и мономеров акриламида в массовом соотношении 10/90 соответственно.

5. Композиция по п.1, в которой один или несколько альдегид-функционализированных полимеров получают реакцией одного или нескольких предшественников полимеров, имеющих альдегидные реакционно-способные группы, с одним или несколькими видами монофункциональных и/или полифункциональных альдегидов в молярном соотношении от 0,05 до 1,5 соответственно.

6. Композиция по п.1, в которой один или несколько альдегид-функционализированных полимеров получают реакцией предварительно полученного полимера, имеющего одну или несколько альдегид-реакционно-способных групп, с одним или несколькими альдегидами, выбранными из группы, состоящей из формальдегида, параформальдегида, глиоксаля, глутарового альдегида и их комбинаций.

7. Композиция по п.1, в которой альдегид-функционализированные полимеры имеют среднюю молекулярную массу по меньшей мере 300000 г/моль.

8. Композиция по п.1, в которой клеевая добавка включает канифольные клеи, алкиленкетеновые димеры, ангидриды алкенилянтарной кислоты и их комбинации.

9. Композиция по п.1, дополнительно включающая твердое вещество в диапазоне от 0,1 до 10 мас.% в водной фазе.

10. Способ улучшения проклейки бумаги и картона при их производстве, который включает добавление композиции по п.1, включающей клеевую эмульсию с клеевой добавкой в эффективном количестве в бумагоделательную машину.

5 11. Способ по п.10, дополнительно включающий добавление указанной композиции в (i) точку влажной части, используя в качестве добавок для влажной части, и/или (ii) в системы для отбеливания воды.

12. Способ по п.10, дополнительно включающий добавление указанной композиции к разбавленному сырью в процессе изготовления бумаги и/или добавление указанной композиции к густому сырью в процессе изготовления бумаги.

10 13. Способ получения среды с целлюлозными волокнами, включающий добавление композиции по п.1 в среду в любой момент процесса изготовления бумаги, причем среда необязательно содержит минеральное волокно (волокна).

14. Способ по п.13, в котором композицию добавляют в точку, выбранной из группы, состоящей из влажной части, включая разбавленное сырье и/или густое сырье,  
15 непосредственно на лист бумаги, а также любой их комбинации.

15. Способ по п.13, в котором указанная композиция имеет соотношение от 1:1 до 20:1 клеевой добавки к одному или нескольким альдегид-функционализированным полимерам соответственно.

20

25

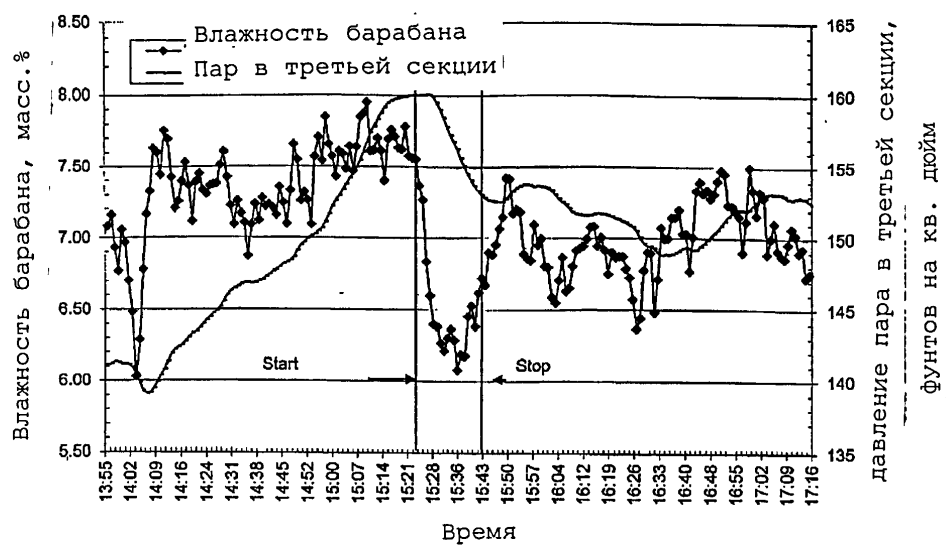
30

35

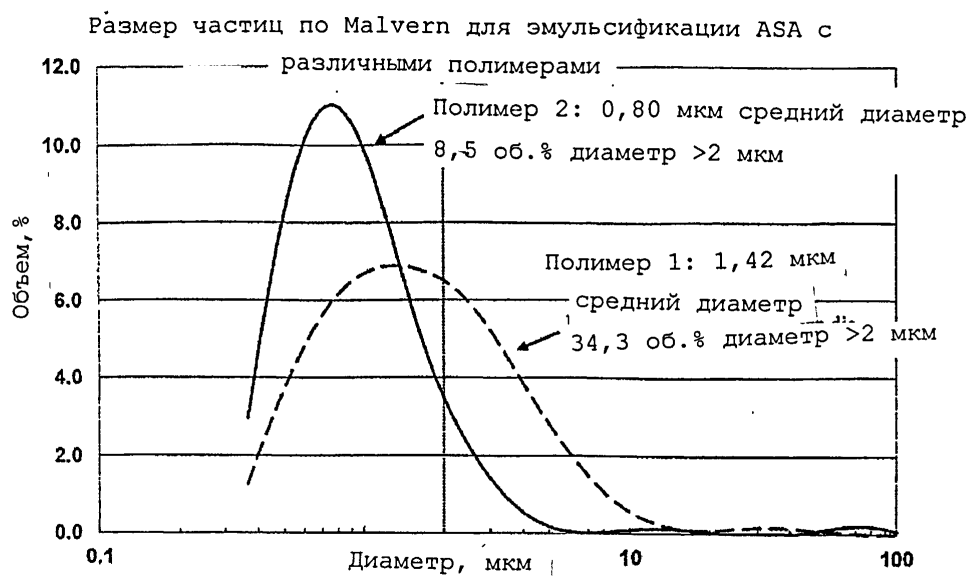
40

45

Влажность барабана и давление пара в третьей секции в зависимости от времени

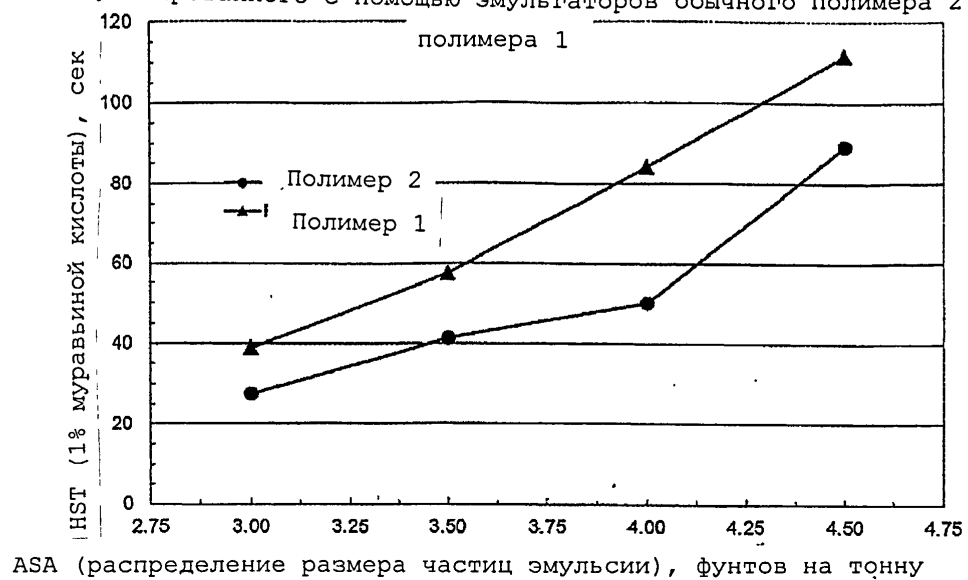


ФИГ.1



ФИГ.2

Проклейка, измеренная HST, в зависимости от дозы ASA,  
эмульгированного с помощью эмульгаторов обычного полимера 2 и



ФИГ.3