



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2002113774/04, 02.11.2000

(24) Дата начала действия патента: 02.11.2000

(30) Приоритет: 08.11.1999 (пп.1-10) US 60/164,231

(43) Дата публикации заявки: 20.08.2004

(45) Опубликовано: 27.02.2005 Бюл. № 6

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

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

(86) Заявка РСТ:  
EP 00/10819 (02.11.2000)

(87) Публикация РСТ:  
WO 01/34907 (17.05.2001)

Адрес для переписки:  
101000, Москва, М.Златоустинский пер., 10,  
кв.15, "ЕВРОМАРКПАТ", пат.пов.  
М.В.Колесниковой, рег.№ 527

(72) Автор(ы):

Майкл Барри ХЭРД (US),  
Гордон Чэн И. ЧЭНЬ (US)

(73) Патентообладатель(ли):

ЦИБА СПЕШАЛТИ КЕМИКЭЛЗ УОТЕР  
ТРИТМЕНТС ЛИМИТЕД (GB)

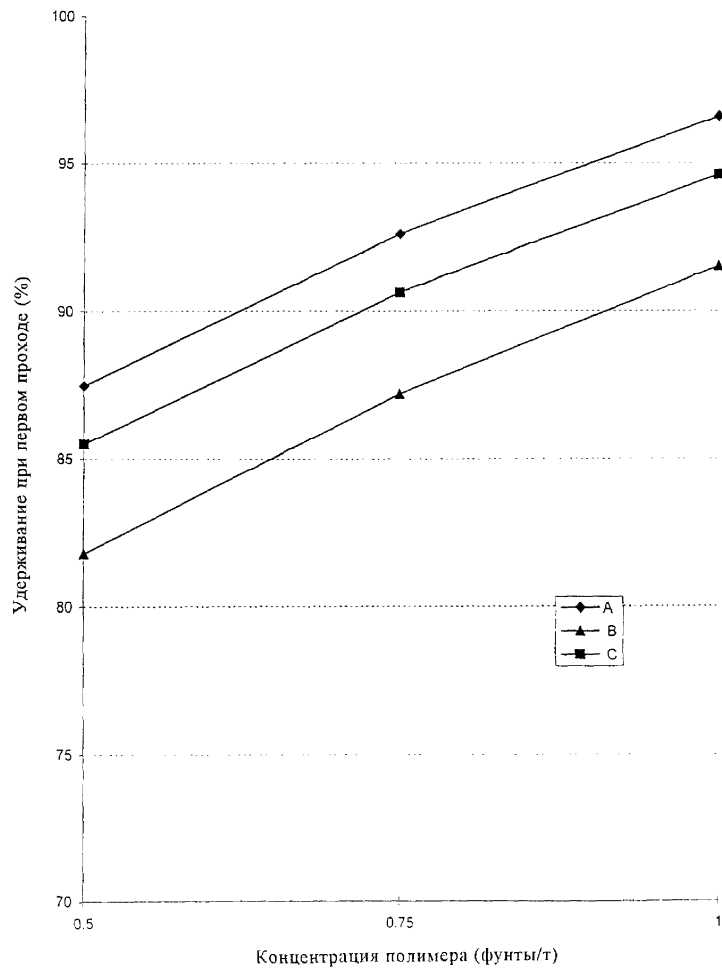
## (54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ БУМАГИ И КАРТОНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии изготовления бумаги или картона. Способ включает приготовление целлюлозной суспензии, флокуляцию этой суспензии, механическую обработку суспензии сдвиговым усилием и повторную флокуляцию суспензии, дренирование суспензии на сетке с отливкой листа и последующую сушку этого листа. Суспензию

флокулируют введением водорастворимого полимера с характеристической вязкостью свыше 3 дл/г в суспензию. Водорастворимый полимер проявляет реологическое осцилляционное значение тангенса дельта при 0,005 Гц больше 1,1. Изобретение обеспечивает улучшенное удерживание и дренирование на подвижной сетке. Улучшается процесс формования бумаги или картона. 9 з.п. ф-лы, 4 табл., 1 ил.

Оценка удерживания при первом проходе



RU 2247185 C2

RU 2247185 C2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2002113774/04, 02.11.2000

(24) Effective date for property rights: 02.11.2000

(30) Priority: 08.11.1999 (cl.1-10) US 60/164,231

(43) Application published: 20.08.2004

(45) Date of publication: 27.02.2005 Bull. 6

(85) Commencement of national phase: 10.06.2002

(86) PCT application:  
EP 00/10819 (02.11.2000)(87) PCT publication:  
WO 01/34907 (17.05.2001)

Mail address:

101000, Moskva, M.Zlatoustinskij per., 10, kv.15,  
"EVROMARKPAT", pat.pov. M.V.Kolesnikovoj,  
reg.No 527

(72) Inventor(s):

Majkl Barri KhEhRD (US),  
Gordon Chehn I. ChEhN' (US)

(73) Proprietor(s):

TsIBA SPESHALTI KEMIKEhLZ UOTER  
TRITMENTS LIMITED (GB)

## (54) PAPER AND CARDBOARD MANUFACTURE PROCESS

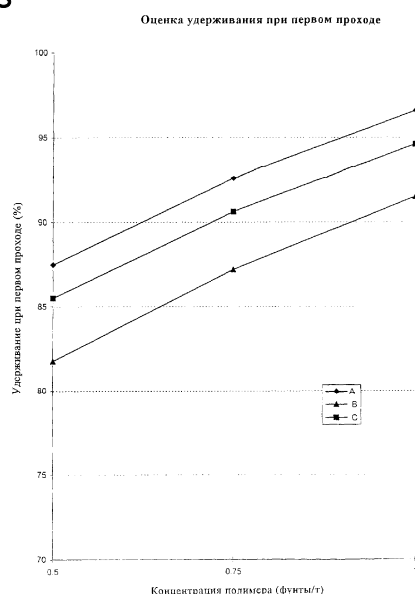
(57) Abstract:

FIELD: paper-and-pulp industry.

SUBSTANCE: : process comprises preparation of paper pulp, flocculation of pulp, shear force-involving mechanical treatment of pulp, second flocculation of pulp, drainage of pulp on the screen to form sheet, and subsequent drying of sheet. Flocculation is carried out by adding water-soluble optionally having intrinsic viscosity above 3 dl/g. Polymer is further characterized by oscillation delta tangent value at 0.005 Hz above 1.1.

EFFECT: improved drainage and retention on moving screen, and formation process.

10 cl, 1 dwg, 4 tbl, 4 ex



Настоящее изобретение относится к способам изготовления бумаги и картона из целлюлозной волокнистой массы с использованием в качестве флокулянтов новых водорастворимых полимеров, а также к новым полимерам, применяемым при их осуществлении.

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

10 Для увеличения выработки бумаги многие современные бумагоделательные машины эксплуатируют с более высокими скоростями. Вследствие более высоких скоростей работы машины много внимания уделяют системам дренирования и удерживания, которые обеспечивают усиленное дренирование, одновременно с тем сохраняя оптимальные условия для удерживания и формования. Достижение оптимального баланса удерживания,  
15 дренирования, сушки и формования путем добавления единственной полимерной добавки, содействующей удерживанию, сопряжено с затруднениями технологического порядка, поэтому обычной практикой является последовательное добавление двух отдельных материалов.

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

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

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

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

В WO 9S/29604 описан способ изготовления бумаги, в котором в целлюлозную суспензию для образования хлопьев добавляют катионоактивную полимерную добавку, содействующую удерживанию, эти хлопья подвергают механическому разрушению, а затем  
45 проводят повторную флокуляцию суспензии добавлением раствора второй анионоактивной полимерной добавки, содействующей удерживанию. Эта анионоактивная полимерная добавка, содействующая удерживанию, представляет собой разветвленный полимер, который характеризуется как обладающий реологическим осцилляционным значением тангенса дельта при 0,005 Гц больше 0,7 или обладающий приведенной вязкостью по ВПУ  
50 (стеклянный вискозиметр с подвешенным уровнем) в деионизированной воде, которая по меньшей мере в три раза превышает приведенную вязкость по ВПУ в солевом растворе соответствующего полимера, полученного в отсутствие агента образования ответвлений. Обычно этот разветвленный анионоактивный водорастворимый полимер получают

полимеризацией водорастворимого анионоактивного мономера или мономерной смеси в присутствии агента образования ответвлений в низкой концентрации. В сравнении со способами, ранее разработанными в данной области техники, осуществление этого способа обуславливает заметные улучшения удерживания.

5 В EP-A 308752 описан способ изготовления бумаги, в котором в композицию бумаги добавляют низкомолекулярный катионоактивный органический полимер, а затем коллоидный диоксид кремния и высокомолекулярный заряженный акриламидный сополимер с молекулярной массой по меньшей мере 500000. Из описания явствует указание на то, что наибольший диапазон молекулярных масс, которых достигают при  
10 получении низкомолекулярного катионоактивного полимера, добавляемого в композицию бумаги первым, составляет от 1000 до 500000. От таких низкомолекулярных полимеров ожидают неперемного проявления характеристической вязкости до примерно 2 дл/г.

Однако существует потребность в дальнейшем усовершенствовании способов изготовления бумаги благодаря улучшению удерживания и сохранению или улучшению  
15 процесса формования.

Таким образом, первым объектом настоящего изобретения является способ изготовления бумаги, включающий приготовление целлюлозной суспензии, флокуляцию этой суспензии, механическую обработку суспензии сдвиговым усилием и необязательную повторную флокуляцию суспензии, дренирование суспензии на сетке с отливкой листа и  
20 последующую сушку этого листа, в котором суспензию флокулируют и/или повторно флокулируют введением водорастворимого полимера с характеристической вязкостью свыше 3 дл/г в суспензию, характеризующийся тем, что этот водорастворимый полимер проявляет реологическое осцилляционное значение тангенса дельта при 0,005 Гц больше 1,1.

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

Значение тангенса дельта представляет собой соотношение между модулем потерь (вязких)  $G''$  и динамическим модулем упругости (модулем накопления)  $G'$  внутри системы.

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

45 Было установлено, что полимеры, которые проявляют реологическое осцилляционное значение тангенса дельта при 0,005 Гц больше 1,1, сообщают улучшенные рабочие характеристики в том, что касается улучшенного удерживания, при одновременном тем не менее сохранении хороших эксплуатационных свойств дренирования и формования. При создании настоящего изобретения было установлено также, что полимеры с высоким  
50 тангенсом дельта обеспечивают более эффективную флокуляцию целлюлозных волокон и других компонентов целлюлозной волокнистой массы для изготовления бумаги, обуславливая таким образом улучшенное удерживание.

В предпочтительной форме такой водорастворимый полимер проявляет реологическое

осцилляционное значение тангенса дельта при 0,005 Гц больше 1,2 или 1,3. Более предпочтительный полимер обладает характеристической вязкостью больше 4 дл/г и значением тангенса дельта при 0,005 Гц больше 1,4 или 1,5. В некоторых случаях тангенс дельта может достигать значения 1,7 или 1,8 и даже 2,0 или больше. Таким образом, такой полимер проявляет высокое значение тангенса дельта.

Обладающий высоким значением тангенса дельта водорастворимый полимер может быть анионоактивным, неионогенным или амфотерным, а предпочтительно катионоактивным. Этот полимер получают полимеризацией водорастворимого мономера или водорастворимой мономерной смеси. Под водорастворимостью подразумевают то, что водорастворимый мономер или водорастворимая мономерная смесь характеризуется растворимостью в воде по меньшей мере 5 г в 100 мл воды. Полимер может быть эффективно получен по любому подходящему известному методу полимеризации, например полимеризацией в растворе, с образованием водного геля, который разрезают, сушат и измельчают с приготовлением порошка, или полимеризацией с обращенной фазой, как это представлено в EP-A 150933, EP-A 102760 или EP-A 126528.

Обладающий высоким значением тангенса дельта водорастворимый полимер может быть получен из водорастворимого мономера или мономерной смеси, включающей по меньшей мере один катионоактивный мономер и по крайней мере 2 мас.част./млн, предпочтительно от 5 до 200 мас.част./млн, в частности от 10 до 50 мас.част./млн, регулятора степени полимеризации.

В процессе изготовления бумаги в соответствии с изобретением водорастворимый полимер можно вводить в волокнистую массу для изготовления бумаги в качестве отдельного агента для обработки в процессе изготовления бумаги, хотя в предпочтительном варианте этот полимер можно добавлять в виде части многокомпонентной флокулянтной системы, с помощью которой целлюлозную суспензию флокулируют, а затем повторно флокулируют.

По одному варианту выполнения изобретения целлюлозную суспензию флокулируют водорастворимым полимером с тангенсом дельта при 0,005 Гц больше 1,1, а затем целлюлозную суспензию повторно флокулируют дополнительным добавлением водорастворимого полимера или, по другому варианту, другого флокулянтного материала. Перед повторной флокуляцией образовавшиеся хлопья необязательно разрушают, например, механической обработкой сдвиговым усилием. Этого можно добиться, например, пропусканием флокулированной целлюлозной суспензии через одно или несколько средств обработки со сдвиговым усилием, таких как центробежная сортировка, лопастный насос и т.д.

В другом варианте выполнения изобретения целлюлозную суспензию флокулируют введением флокулянтного материала и целлюлозную суспензию повторно флокулируют введением водорастворимого полимера со значением тангенса дельта при 0,005 Гц больше 1,1. Перед повторной флокуляцией хлопья необязательно разрушают.

Целлюлозную суспензию можно флокулировать введением флокулянта в суспензию в любой подходящей для добавления точке. Это может быть сделано, например, перед одной из стадий перекачки, перед центробежной сортировкой или даже после центробежной сортировки. Далее целлюлозную суспензию можно повторно флокулировать в любой приемлемой точке после ее флокуляции. Флокулянт и агент для повторной флокуляции можно добавлять в точках, находящихся в непосредственной близости, например, без какой-либо стадии обработки со сдвиговым усилием между точками введения. В предпочтительном варианте предусмотрена по меньшей мере одна стадия обработки со сдвиговым усилием (выбранная из стадий очистки, перекачки и смешения), разделяющая точки добавления флокулянта и агента для повторной флокуляции. Когда флокулянт добавляют перед стадией обработки со сдвиговым усилием, например перед лопастным насосом или центробежной сортировкой, флокулянт для повторной флокуляции необходимо и можно добавлять после этой стадии обработки со сдвиговым усилием. Это можно делать сразу же после стадии обработки со сдвиговым усилием или, что более

обычно, дальше, после нее. Следовательно, флокулянт можно добавлять перед лопастным насосом, а агент для повторной флокуляции можно добавлять после центробежной сортировки. Таким образом, полимер с высоким значением тангенса дельта добавляют как флокулянт и/или как агент для повторной флокуляции.

5 Водорастворимый полимер с высоким значением тангенса дельта необходимо и можно добавлять в волокнистую массу в концентрации от 0,01 до 10 фунтов/т (от 5 до 5000 част./млн) в пересчете на сухую суспензию. В предпочтительном варианте полимер добавляют с расходом от 0,1 до 5 фунтов/т (от 50 до 2500 част./млн), преимущественно от 0,4 до 2 фунтов/т (от 100 до 1000 част./млн).

10 Когда обладающий высоким значением тангенса дельта водорастворимый полимер используют в процессе изготовления бумаги как часть многокомпонентной флокулянтной системы, его можно добавлять в форме флокулянтной системы и/или системы для повторного флокулирования. В соответствии с одним предпочтительным объектом изобретения такая многокомпонентная флокулянтная система включает обладающий  
15 высоким значением тангенса дельта водорастворимый полимер и другой флокулянтный материал. Этим флокулянтным материалом может служить любой из ряда, включающего водорастворимые полимеры, нерастворимый в воде полимерный микробисер, порошкообразные не подвергнутые варке полисахариды и неорганические материалы. Подходящие флокулянтные материалы включают неорганические материалы, такие как  
20 кремнийсодержащие материалы, квасцы, полиалюминийхлорид, алюминийхлоридрат.

Когда флокулянтным материалом служит водорастворимый полимер, он может представлять собой любой приемлемый водорастворимый полимер, например биополимеры, такие как неионогенные, анионоактивные, амфотерные и катионоактивные крахмалы или другие полисахариды. Флокулянтным материалом может также являться  
25 любой приемлемый анионоактивный, катионоактивный, амфотерный или неионогенный синтетический водорастворимый полимер.

Флокулянтным материалом может быть кремнийсодержащий материал, который находится в форме анионоактивной композиции микрочастиц. К кремнийсодержащим материалам относятся частицы на кремнийдиоксидной основе, кремнийдиоксидные  
30 микрогели, коллоидный диоксид кремния, коллоидные растворы кремнекислоты, силикагели, полисиликаты, алюмосиликаты, полиалюмосиликаты, борсиликаты, полиборсиликаты, цеолиты и глины. Предпочтительными глинами являются набухающие глины; как правило, ими служат, например, глины типа бентонита. Предпочтительны набухающие в воде глины, к ним относятся глины, которые в воде подвергаются  
35 естественному набуханию, или глины, которые могут быть модифицированы, например, ионообменом для придания им набухаемости в воде. Подходящие набухающие в воде глины включают, хотя ими их список не ограничен, глины, часто упоминаемые как гекторит, смектиты, монтмориллониты, нонтрониты, сапонит, соконит, гормиты, аттапульгиты и сепиолиты. В качестве флокулянтного материала может быть использован бентонит, как  
40 это изложено в EP-A 235895 и EP-A 335575.

В другом варианте флокулянтным материалом служит коллоидный кремнезем, выбранный из полисиликатов и полиалюмосиликатов. К ним относятся полимикрочастицы поликремниевых микрогелей с удельной площадью поверхности больше 1000 м<sup>2</sup>/г, например водорастворимые полимикрочастицы полиалюмосиликатных микрогелей,  
45 которые описаны в US 5482693, или алюминированная поликремниевая кислота, которая описана в US 5176891 или WO-A 98/30753. Кроме того, в качестве флокулянтного материала может быть использована коллоидная кремниевая кислота, которая описана в US 4388150, или коллоидный кремнезем, который описан в WO 86/00100.

Флокулянтным материалом может также служить коллоидный борсиликат, например  
50 такой, как описанный в WO-A 99/16708. Коллоидный борсиликат можно приготовить введением разбавленного водного раствора силиката щелочного металла в контакт с катионообменной смолой с получением кремниевой кислоты, а затем получением целевого продукта смешением разбавленного водного раствора бората щелочного металла с

гидроксидом щелочного металла, в результате чего образуется водный раствор, содержащий от 0,01 до 30%  $B_2O_3$ , значение pH которого составляет от 7 до 10,5.

По одному из вариантов выполнения изобретения предлагается способ изготовления бумаги из суспензии целлюлозной волокнистой массы, включающей наполнитель. В качестве наполнителя может быть использован любой из традиционно применяемых наполнительных материалов. Так, например, наполнителем может быть глина, такая как каолин, или наполнителем может быть карбонат кальция, которым мог бы служить измельченный карбонат кальция или, в частности, осажденный карбонат кальция, или может оказаться предпочтительным применение в качестве наполнительного материала диоксида титана. Примеры других наполнительных материалов включают также синтетические полимерные наполнители. Обычно целлюлозную волокнистую массу, включающую существенные количества наполнителя, труднее флокулировать. Это особенно верно в случаях наполнителей из частиц очень малого размера, таких как осажденный карбонат кальция. Таким образом, в соответствии с предпочтительным вариантом выполнения настоящего изобретения предлагается способ изготовления бумаги с наполнителем. Волокнистая масса для изготовления бумаги может включать любое подходящее количество наполнителя. Обычно целлюлозная суспензия включает по меньшей мере 5 мас.% наполнительного материала. Как правило, количество наполнителя составляет до 40% или больше, предпочтительно находится в пределах от 10 до 40%. Осуществление такого способа является путем изготовления бумаги, включающей большие количества наполнителя, например до 40% наполнителя, в сухом листе.

В качестве флокулянтного материала в сочетании с обладающим высоким значением тангенса дельта водорастворимым полимером может быть использован анионоактивный, неионогенный, катионоактивный или амфотерный разветвленный водорастворимый полимер, который получен из водорастворимого этиленово-ненасыщенного мономера или мономерной смеси и агента образования ответвлений. Так, например, этот разветвленный водорастворимый полимер может проявлять а) характеристическую вязкость свыше 1,5 дл/г и/или вязкость по Брукфилду в солевом растворе свыше примерно 2,0 мПа·с и б) реологическое осцилляционное значение тангенса дельта при 0,005 Гц больше 0,7. В предпочтительном варианте в качестве полимера может быть использован водорастворимый разветвленный анионоактивный полимер, который обладает характеристической вязкостью свыше 4 дл/г и значением тангенса дельта при 0,005 Гц больше 0,7, например такой, который описан в WO 98/29604.

По другому варианту флокулянтный материал, используемый в сочетании с обладающим высоким значением тангенса дельта водорастворимым полимером, включает сшитые анионоактивные или амфотерные полимерные микрочастицы, например так, как изложено в EP-A 462365 или EP-A 484617.

В особенно предпочтительном способе используют многокомпонентную флокулянтную систему, включающую катионоактивный с высоким значением тангенса дельта (т.е. с реологическим осцилляционным значением тангенса дельта по меньшей мере 1,1) водорастворимый полимерный флокулянт, а затем в качестве агента для повторной флокуляции анионоактивный флокулянтный материал. Анионоактивный флокулянт включает кремнийсодержащие материалы, такие как кремнеземы в форме микрочастиц, полисиликаты, анионоактивный полимерный микробисер и водорастворимые анионоактивные полимеры, включая как линейные, так и разветвленные водорастворимые полимеры.

Особенно предпочтительные обладающие высоким значением тангенса дельта водорастворимые полимеры для использования в процессе изготовления бумаги включают катионоактивные полимеры с характеристической вязкостью по меньшей мере 6 дл/г, например в пределах от 7 до 30 дл/г, более предпочтительно от 8 до 20 дл/г, в частности в интервале от 9 до 18 дл/г. Необходимо, чтобы эти полимеры проявляли реологическое осцилляционное значение тангенса дельта при 0,005 Гц в пределах от 1,3 до 2,0, предпочтительно в пределах от 1,5 до 1,8.



Наиболее предпочтительными катионоактивными полимерами являются сополимеры акриламида с метилхлоридной четвертичной аммониевой солью диметиламиноэтилакрилата. Вторым объектом изобретения является водорастворимый полимер с характеристической вязкостью по меньшей мере 3 дл/г, который получен из водорастворимого мономера или водорастворимой мономерной смеси, характеризующийся тем, что этот катионоактивный полимер проявляет реологическое осцилляционное значение тангенса дельта при 0,005 Гц больше 1,1, предпочтительно больше 1,2 или 1,3. Более предпочтительный полимер обладает характеристической вязкостью больше 4 дл/г и значением тангенса дельта при 0,005 Гц больше 1,4 или 1,5. В некоторых примерах значение тангенса дельта может достигать 1,7 или 1,8 и даже 2,0 или больше.

Такой полимер может быть анионоактивным, неионогенным или амфотерным, а предпочтительно катионоактивным. Этот полимер получают полимеризацией водорастворимого мономера или водорастворимой мономерной смеси. Под водорастворимостью подразумевают то, что водорастворимый мономер или водорастворимая мономерная смесь характеризуется растворимостью в воде по меньшей мере 5 г в 100 мл воды. Полимер может быть эффективно получен по любому подходящему методу полимеризации.

Когда водорастворимый полимер является неионогенным, этот полимер может быть получен с использованием одного или нескольких водорастворимых этиленово-ненасыщенных неионогенных мономеров, например из акриламида, метакриламида, гидроксипропилакрилата, N-винилпирролидона. Предпочтительный полимер получают из акриламида.

Когда водорастворимый полимер является анионоактивным, этот полимер получают с использованием одного или нескольких этиленово-ненасыщенных анионоактивных мономеров или смеси одного или нескольких анионоактивных мономеров с одним или несколькими неионогенными вышеупомянутыми мономерами. Анионоактивными мономерами являются, например, акриловая кислота, метакриловая кислота, малеиновая кислота, кротоновая кислота, итаконовая кислота, винилсульфоновая кислота, аллилсульфоновая кислота, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота и ее соли. Предпочтительным полимером является сополимер акрилата натрия с акриламидом.

Предпочтительный водорастворимый полимер является катионоактивным, его получают с использованием одного или нескольких этиленово-ненасыщенных катионоактивных мономеров необязательно вместе с одним или несколькими упомянутыми в настоящем описании неионогенными мономерами. Катионоактивный полимер может быть также амфотерным при условии, что он включает больше катионных групп, чем анионных групп. Катионоактивные мономеры включают диалкиламиноалкил(мет)акрилаты, диалкиламиноалкил(мет)акриламиды, включая их кислотнo-аддитивные и четвертичные аммониевые соли, диаллилдиметиламмонийхлорид. Предпочтительные катионоактивные мономеры включают метилхлоридные четвертичные аммониевые соли диметиламиноэтилакрилата и диметиламиноэтилметакрилата. Особенно предпочтительный полимер включает сополимер акриламида с метилхлоридными четвертичными аммониевыми солями диметиламиноэтилакрилата.

Этот полимер необходимо и можно готовить полимеризацией в эмульсии с обращенной фазой с необязательным последующим азеотропным обезвоживанием с получением дисперсии полимерных частиц в масле. По другому варианту полимер может быть получен в форме бисера полимеризацией в суспензии с обращенной фазой или в форме порошка полимеризацией в водном растворе с последующими дроблением, сушкой, а затем измельчением.

Водорастворимый полимер может быть получен из водорастворимого мономера или мономерной смеси, включающей по меньшей мере один катионоактивный мономер и регулятор степени полимеризации в количестве по меньшей мере 2 мас.част./млн, часто по крайней мере 5 мас.част./млн. Содержание регулятора степени полимеризации может

достигать 10000 мас.част./млн, но обычно оно не превышает 2500 или 3000 мас.част./млн. Необходимое количество регулятора степени полимеризации может быть равным от 5 до 200 мас.част./млн, в частности содержание регулятора степени полимеризации может составлять от 10 до 50 мас.част./млн в пересчете на массу мономера.

5 В качестве регулятора степени полимеризации может быть использован любой приемлемый регулятор степени полимеризации, например гипофосфиты щелочных металлов, меркаптаны, такие как 2-меркаптоэтанол, яблочная кислота или тиогликолевая кислота. Обычно количества используемого регулятора степени полимеризации зависят, по-видимому, от эффективности конкретно используемого регулятора степени  
10 полимеризации. Так, например, целевые результаты могут быть достигнуты с применением от примерно 5 до 25 мас.част./млн тиогликолевой кислоты, от 10 до 50 мас.част./млн гипофосфита щелочного металла или от 500 до 2500 мас.част./млн яблочной кислоты.

Возможно включение вместе с мономером и регулятором степени полимеризации некоторого количества агента образования ответвлений. Однако, когда включают агент  
15 образования ответвлений, получение полимеров с целевыми реологическими свойствами сопряжено с увеличением затруднений технологического порядка. Следовательно, в предпочтительном варианте агент образования ответвлений, если его используют, включают в очень небольших количествах. Особенно предпочтительны водорастворимые полимеры, полученные практически в отсутствие агента образования ответвлений и  
20 сшивающего агента.

Особенно предпочтительные для использования в способе по изобретению полимеры включают катионоактивные полимеры с характеристической вязкостью в пределах от 6 до 18 дл/г, предпочтительно от 8 до 13 дл/г. Необходимо, чтобы такие полимеры проявляли реологическое осцилляционное значение тангенса дельта при 0,005 Гц в пределах от 1,3  
25 до 2,0, предпочтительно в пределах от 1,5 до 1,8. Наиболее предпочтительными катионоактивными полимерами являются сополимеры акриламида и метилхлоридной четвертичной аммониевой соли диметиламиноэтилакрилата.

Отличительной особенностью настоящего изобретения является то, что полимеры с высоким значением тангенса дельта обладают также относительно высокими  
30 молекулярными массами, на что указывают высокие значения характеристической вязкости. Одним из путей получения такого водорастворимого полимера является полимеризация в растворе с использованием водного раствора мономеров. Обычно концентрация водного мономерного раствора должна находиться в пределах от 20 до 40%, предпочтительно от примерно 30 до 35%. Такой мономерный раствор должен также  
35 включать регулятор степени полимеризации, например гипофосфит натрия. Необходимо предпринять меры предосторожности для того, чтобы регулятор степени полимеризации использовать в целесообразных количествах, соответствующих условиям полимеризации. Если регулятор степени полимеризации применять в слишком большом количестве, молекулярная масса полимера и, следовательно, характеристическая вязкость обычно  
40 проявляют тенденцию становиться чрезмерно низкими. В случае недостаточного количества регулятора степени полимеризации достижение высоких значений тангенса дельта может быть сопряжено с затруднениями технологического порядка.

Если в качестве регулятора степени полимеризации используют гипофосфит натрия, его количество может достигать 200 мас.част./млн, а предпочтительно в интервале от 10 до  
45 100 мас.част./млн, в частности от 10 до 50 мас.част./млн. В процесс вводят приемлемую инициаторную систему, например водный персульфат аммония, метабисульфит натрия или третичный бутилгидропероксид, необязательно с другими инициаторами. Когда гелеобразные полимеры готовят полимеризацией в растворе, инициаторы обычно вводят в мономерный раствор. В процесс можно, но необязательно, вводить термическую  
50 инициаторную систему. Термический инициатор, как правило, включает любое приемлемое инициаторное соединение, которое при повышенной температуре образует радикалы, например азосоединения, такие как азобисизобутиронитрил.

После того как полимеризация завершается, полимерному гелю дают возможность

достаточно остыть для того, чтобы этот гель можно было перерабатывать обычным путем, т.е. вначале дроблением геля на небольшие кусочки, сушкой до практически обезвоженного полимера с последующим измельчением до порошкообразного состояния.

По другому варианту полимеры получают в виде бисера суспензионной полимеризацией или эмульсионной полимеризацией в эмульсии или дисперсии воды в масле, например, в соответствии с методом, который представлен в EP-A 150933, EP-A 102760 или EP-A 126528.

Сущность изобретения иллюстрируют следующие примеры.

Пример 1

10 Получение полимера А

В 100 мас.част. воды готовят водную мономерную смесь, включающую 21 мас.част. метилхлоридной четвертичной аммониевой соли диметиламиноэтилакрилата, 79 мас.част. акриламида, 1750 мас.част. мономерной диэтилентриаминпентауксусной кислоты, 3 мас.% мономерной адипиновой кислоты и 50 мас.част. гипофосфита натрия (регулятор степени

15 полимеризации).

Эту водную мономерную смесь эмульгируют в 100 мас.част. углеводородной жидкости Exxsol D40, содержащей 2,4% сорбитанмоноолеата в пересчете на массу мономера и 1,25% полимерного стабилизатора EL 1599A (технически доступен на фирме Uniqema).

20 Соответствующее количество как третичного бутилгидропероксида (трет-БГП), так и метабисульфита натрия медленно вводят с расходом, достаточным для того, чтобы обусловить рост температуры со скоростью 2°C/мин. Как правило, расход мономера находится в пределах от 5 до 15 мас.част./млн.

После завершения полимеризации на стадии обезвоживания, осуществляемой при повышенной температуре и под пониженным давлением, из дисперсной фазы удаляют

25 существенное количество воды и летучий растворитель.

Получение полимеров Б и В

Полимеры Б и В получают так же, как и полимер А, за исключением использования соответственно 0 и 20 мас.част./млн гипофосфита натрия.

Характеристика полимеров от А до В

30 У полимеров от А до В определяют реологическое осцилляционное значение тангенса дельта при 0,005 Гц и характеристическую вязкость. Реологические осцилляционные значения определяют в 2%-ных водных растворах с помощью вискозиметра AR 1000N. Характеристическую вязкость определяют приготовлением растворов полимеров разных концентраций в 1 н. NaCl при 25°C в соответствии со стандартным промышленным

35 методом.

Результаты сведены в таблицу 1.

Полимер	част./млн гипофосфита натрия	тангенс $\delta$ при 0,005 Гц	Характеристическая вязкость (дл/г)
А	50	1,82	8,5
Б	0	0,94	14,7
В	20	1,21	10,9

40

Пример 2

В ходе проведения серии испытаний на лабораторной волокнистой массе для высокосортной бумаги с применением полимеров А, Б и В определяют значения

45 удерживания при первом проходе. В каждом испытании 0,2%-ный раствор полимера вводят в количестве 0,5, 0,75 и 1 фунт/т волокнистой массы. Далее волокнистую массу обрабатывают сдвиговым усилием с помощью механической мешалки с последующим добавлением шлама активированного бентонита в концентрации 4 фунта/т.

50 Средние значения удерживания (%) при первом проходе представлены в процентах в таблице 2 и на фиг.1.

Полимер	Концентрация (фунты на тонну)
---------	-------------------------------

	0,5	0,75	1,0
А	87,50	92,60	96,60
Б	81,80	87,20	91,50
В	85,50	90,70	94,60

5 Совершенно очевидно, что полимеры А и В со значениями тангенса дельта соответственно 1,82 и 1,21 обуславливают более эффективное удерживание при первом проходе, чем полимер Б со значением тангенса дельта 0,94. Полимер А обеспечивает достижение наилучших показателей удерживания при первом проходе.

Пример 3

10 Аналогично примеру 1 готовят ряд полимеров, из которых три полимера получают с использованием 0 част./млн гипофосфита натрия как регулятора степени полимеризации, три полимера получают с использованием 20 част./млн гипофосфита натрия и три полимера получают с использованием 50 част./млн гипофосфита натрия как регулятора степени полимеризации. Для каждого полимера определяют характеристическую вязкость и реологические осцилляционные значения. С применением полимеров этого ряда  
15 повторяют пример 2 и определяют значения удерживания при первом проходе.

В таблице 3 представлены средние результаты для полимеров каждой группы, полученных при данном содержании гипофосфита натрия.

20

Гипофосфит Na, част./млн	Средняя характеристическая вязкость	Среднее значение тангенса $\delta$ при 0,005 Гц	Среднее удерживание за первый проход при концентрации 0,5 фунта/т	Среднее удерживание за первый проход при концентрации 0,75 фунта/т	Среднее удерживание за первый проход при концентрации 1 фунт/т
0	13,90	0,92	83,10	88,70	93,50
20	12,90	1,12	85,60	90,80	94,30
50	10,50	1,40	87,40	92,70	95,60

25

Можно четко видеть, что с повышением концентрации регулятора степени полимеризации проявляется тенденция к росту у полимеров эффективности удерживания. Полимеры, получаемые при более высокой концентрации регулятора степени  
30 полимеризации, проявляют повышенные значения тангенса дельта.

Пример 4

Пример 3 повторяют, но с использованием при получении ряда полимеров 0, 50, 100 и 150 част./млн гипофосфита натрия. В таблице 4 представлены средние показатели удерживания при первом проходе.

35

Гипофосфит Na, част./млн	Средняя характеристическая вязкость	Среднее удерживание за первый проход при концентрации 0,5 фунта/т	Среднее удерживание за первый проход при концентрации 0,75 фунта/т
0	16,9	80,7	87,8
50	10,6	85,4	91,7
100	11,6	85,6	90,45
150	8,8	84,2	90,9

40

Эти результаты показывают, что полимеры, полученные в присутствии 50 и 150 част./млн регулятора степени полимеризации, проявляют заметно улучшенный показатель удерживания при первом проходе в сравнении с полимером, полученным в отсутствие  
45 регулятора степени полимеризации.

#### Формула изобретения

1. Способ изготовления бумаги или картона, включающий приготовление целлюлозной суспензии, флокуляцию этой суспензии, механическую обработку суспензии сдвиговым усилием и повторную флокуляцию суспензии, дренирование суспензии на сетке с отливкой  
50 листа и последующую сушку этого листа, в котором суспензию флокулируют введением водорастворимого полимера с характеристической вязкостью свыше 3 дл/г в суспензии, отличающийся тем, что этот водорастворимый полимер представляет собой

катионоактивный полимер, который получен из водорастворимого мономера или мономерной смеси, содержащей по меньшей мере один катионоактивный мономер, где указанный полимер проявляет реологическое осцилляционное значение тангенса дельта при 0,005 Гц больше 1,1, рассчитанное в 1,5 мас.% водном растворе полимера, в котором  
5 целлюлозную суспензию повторно флокулируют введением флокулянтного материала, выбранного из группы, включающей кремнийсодержащий материал, который находится в форме анионоактивной композиции микрочастиц, анионоактивные полисахариды, анионоактивный синтетический водорастворимый полимер и сшитые анионоактивные полимерные микрочастицы, и в котором механическую обработку осуществляют  
10 пропусканием флокулированной целлюлозной суспензии через одно или несколько средств обработки со сдвиговым усилием, выбранных из таких средств, как центробежная сортировка и лопастной насос.

2. Способ по п.1, в котором водорастворимый катионоактивный полимер проявляет реологическое осцилляционное значение тангенса дельта при 0,005 Гц больше 1,2,  
15 рассчитанное в 1,5 мас.% водном растворе полимера.

3. Способ по п.1 или 2, в котором водорастворимый катионоактивный полимер проявляет характеристическую вязкость больше 4 дл/г и значение тангенса дельта при 0,005 Гц в пределах от 1,3 до 2,0, рассчитанное в 1,5 мас.% водном растворе полимера.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором водорастворимый катионоактивный полимер  
20 проявляет характеристическую вязкость по крайней мере 6 дл/г.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором водорастворимый мономер или мономерная смесь включает по меньшей мере один катионоактивный мономер и по крайней мере 2 мас.ч./млн регулятора степени полимеризации.

6. Способ по п.5, в котором регулятор степени полимеризации содержится в пределах от  
25 5 до 200 мас.ч./млн.

7. Способ по п.5, в котором регулятор степени полимеризации содержится в пределах от 10 до 50 мас.ч./млн.

8. Способ по любому из пп.1-7, в котором флокулянтный материал представляет собой кремнийсодержащий материал, выбранный из группы, включающей частицы на кремнийдиоксидной основе, кремнийдиоксидные микрогели, коллоидный диоксид кремния, коллоидные растворы кремнекислоты, силикагели, полисиликаты, алюмосиликаты, полиалюмосиликаты, борсиликаты, полиборсиликаты, цеолиты и глины.  
30

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором флокулянтным материалом является кремнийсодержащий материал, который представляет собой набухающую в воде глину, выбранную из группы, включающей гекторит, смектиты, монтмориллониты, нонтрониты, сапонит, соконит, гормиты, аттапульгиты и сепиолиты.  
35

10. Способ по любому из пп.1-7, в котором флокулянтный материал представляет собой анионоактивный разветвленный водорастворимый полимер, который получают с использованием водорастворимого этиленово-ненасыщенного анионоактивного мономера или мономерной смеси и агента образования ответвлений, и в котором полимер обладает характеристической вязкостью выше 4 дл/г и проявляет значение тангенса дельта при 0,005 Гц больше 0,7, рассчитанное в 1,5 мас.% водного раствора полимера.  
40

45

50