

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202392015** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2023.10.30

(51) Int. Cl. **B27N 3/00** (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C08F 283/00 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2022.01.18

(54) **ОБРАБОТАННЫЕ ПОДЛОЖКИ И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ**

(31) **63/138,882; 17/647,861**

(32) **2021.01.19; 2022.01.13**

(33) **US**

(86) **PCT/US2022/070216**

(87) **WO 2022/159931 2022.07.28**

(71) Заявитель:
**СОЛЕНИС ТЕКНОЛОДЖИЗ
КЕЙМЭН, Л.П. (KY)**

(72) Изобретатель:

Пелтон Роберт, Чжан Хунфэн (US)

(74) Представитель:

**Веселицкий М.Б., Кузенкова Н.В.,
Каксис Р.А., Белоусов Ю.В., Куликов
А.В., Кузнецова Е.В., Соколов Р.А.,
Кузнецова Т.В. (RU)**

(57) В изобретении описаны обработанные подложки и способы их получения. В типичном варианте осуществления обработанная подложка включает лигноцеллюлозу и полимер, закрепленный на лигноцеллюлозе, при этом образуется обработанная подложка. Полимер содержит сукцинатный фрагмент, который может обратимо меняться с переходом от фрагмента янтарного ангидрида к фрагменту янтарной кислоты и в обратном направлении. Обработанная подложка обладает индексом прочности при растяжении во влажном состоянии, равным примерно 3 Н·м/г или менее.

A1

202392015

202392015

A1

ОБРАБОТАННЫЕ ПОДЛОЖКИ И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

5 ПРИТЯЗАНИЕ НА ПРИОРИТЕТ

По настоящей заявке испрашивается преимущество по непредварительной заявке U.S. № 17/647861, поданной 13 января 2022 г., и предварительной заявке U.S. № 63/138882, поданной 19 января 2021 г., которые включены в настоящее изобретение в качестве ссылки.

10 ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Настоящее изобретение относится к обработанным подложкам и способам их получения, и, точнее, оно относится к подложкам на основе лигноцеллюлозы, использующимся в целлюлозно-бумажной промышленности, которые обработаны полимерными соединениями.

15 УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Уже на ранних этапах развития современной целлюлозно-бумажной промышленности были предприняты попытки расширения диапазона характеристик волокон древесной массы путем присоединения ионизируемых карбоксигрупп к наружным поверхностям волокон. Эти попытки были основаны на понимании того, что наличие ионизированных карбоксигрупп обеспечивает увеличение набухания и гибкости целлюлозных волокон, уменьшение степени ороговения, увеличение ионообменной способности и увеличение адсорбционной способности и прочности во время изготовления бумаги. Полученная бумага может являться лучшим абсорбентом и обладать более высокой прочностью во влажном и сухом состоянии.

Чистая целлюлоза по определению не содержит карбоксигруппы. В отличие от этого, волокна древесной массы содержат некоторое количество ионизированных групп (обычно карбоксигрупп) вследствие наличия гемицеллюлозы и лигнина. Полное количество зарядов в волокне обычно выражают в количестве эквивалентов титруемых групп в пересчете на массу сухого волокна, оно обычно представляет собой положительное число, хотя в большинстве случаев заряды являются отрицательными. Ионизируемые карбоксигруппы являются титруемыми, поэтому можно определить их

количество. Беленая крафт-целлюлоза обладает низким количеством зарядов, равным порядка 0,01 миллиэквивалента в пересчете на 1 грамм сухого волокна (мэкв./г). Небеленая и "химико-термомеханическая" массы (ХТММ) обычно содержат титруемые заряды, количество которых на порядок больше.

5 Топохимическое распределение зарядов в целлюлозных волокнах обычно характеризуется двумя значениями, "полным зарядом" и "поверхностным зарядом". Полный заряд можно определить с помощью кондуктометрического титрования или на основании исследования адсорбции обладающих чрезвычайно

10 низкой молекулярной массой катионогенных полимеров. Поверхностный заряд определяют на основании исследования адсорбции обладающих высокой

молекулярной массой катионогенных полимеров, которые не могут проникнуть в небольшие поры, расположенные на стенках целлюлозных волокон.

Двумя обычными путями включения карбоксигрупп на поверхность и

15 внутри целлюлозных волокон являются следующие: 1) окисление с образованием карбоксигрупп; и 2) ковалентная прививка заряженных молекул.

Карбоксиметилирование целлюлозы с использованием монохлоруксусной кислоты в изопропиловом спирте является хорошим примером ковалентного

20 присоединения небольших заряженных молекул, который часто описывают в литературе. Окисление и прививка небольших молекул не являются

подходящими для использования на обычной целлюлозной фабрике, поскольку проведение этих процедур включает использование потенциально загрязняющих и дорогостоящих обладающих низкой молекулярной массой растворителей и/или

реагентов.

Альтернативным подходом для увеличения поверхностного заряда волокна

25 является присоединение заряженных полимеров. Хотя можно обеспечить рост полимерной цепи в направлении от поверхностей волокон по методике, называемой "прививка в направлении от поверхности", этот подход также включает использование реакций органического синтеза с участием небольших молекул и он является неподходящим для использования на бумажной фабрике.

30 Увеличение поверхностного заряда может обеспечить более прочные соединения волокно/волокно, увеличение ионообменной способности, увеличение абсорбции воды и увеличение количества функциональных групп, предназначенных для последующей модификации поверхности. Несмотря на эти возможные

преимущества имеющаяся в продаже крафт-целлюлоза, обладающая
улучшенными характеристиками поверхности, не находит широкого
потребления, поскольку волокна беленой целлюлозы редко используются,
обладают сравнительно нереакционноспособными поверхностями, которые
5 затруднительно химически модифицировать при условиях водной среды,
использующихся на целлюлозной фабрике.

Для использования в способе изготовления бумаги необходима улучшенная
целлюлозная масса с модифицированной поверхностью. Необходимо, чтобы
кипы имеющихся в продаже сухих целлюлозных масс при добавлении к воде
10 легко диспергировались с образованием отдельных волокон, в бумажной
промышленности эта процедура называется репульпированием. В случае
обработанных целлюлозных масс улучшенное с помощью полимера сцепление
волокно/волокно может увеличивать прочность высушенной целлюлозной массы
во влажном состоянии, это препятствует быстрому репульпированию на
15 бумажной фабрике. Так, например, сообщали, что содержащие малеиновый
ангидрид сополимеры придают высокую прочность во влажном состоянии, как
это описано в патенте (Jewell, R. A. Method of Increasing the Wet Strength of a
Fibrous Sheet, патент US 6579415 B2, 17 июня, 2003 г.) и в научной литературе
(Xu, G. G.; Yang, C. Q.; Deng, Y. Effects of Poly(vinyl Alcohol) on the Strength of
20 Kraft Paper Crosslinked by a Polycarboxylic Acid. J. Pulp Paper Sci. 2001, 27, 14-17;
Yang, C. Q.; Xu, Y.; Wang, D. FT-IR Spectroscopy Study of the Polycarboxylic
Acids Used for Paper Wet Strength Improvement. Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35,
4037-4042). В этих публикациях описано, что такая обработка приводит к
получению продуктов, которые невозможно с легкостью репульпировать.
25 Целлюлозную массу, обладающую индексом прочности при растяжении во
влажном состоянии, равным примерно 3 Н·м/г или более, затруднительно
репульпировать, тогда как целлюлозные массы, обладающие более низкими
индексами прочности при растяжении во влажном состоянии, легче поддаются
быстрому диспергированию в дефибражах, до их использования в способе
30 изготовления бумаги. Термин "целлюлозная масса" может означать и
высушенный продукт, и влажную суспензию, которая не обладает индексом
прочности при растяжении во влажном состоянии. Листы целлюлозы,

изготовленные лабораторным способом изготовления бумаги, обладают, индексом прочности при растяжении во влажном состоянии.

Соответственно, необходимы обработанные подложки и способы обработки таких подложек, предназначенные для получения лигноцеллюлозы, обладающей 5 увеличенным поверхностным зарядом. Кроме того, в способе изготовления бумаги необходимы обработанные подложки, обладающие индексом прочности при растяжении во влажном состоянии, равным примерно 3 Н·м/г или менее. Кроме того, другие необходимые особенности и характеристики станут понятны из последующего подробного описания изобретения и прилагаемой формулы 10 изобретения, рассмотренными вместе с прилагаемыми чертежами и приведенным в настоящем изобретении описанием уровня техники.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к обработанным подложкам и способам их получения. В типичном варианте осуществления обработанная подложка 15 включает лигноцеллюлозу и полимер, закрепленный на лигноцеллюлозе, при этом образуется обработанная подложка. Полимер содержит сукцинатный фрагмент, который может обратимо меняться с переходом от фрагмента янтарного ангидрида к фрагменту янтарной кислоты и в обратном направлении. Обработанная подложка обладает индексом прочности при растяжении во 20 влажном состоянии, равным примерно 3 Н·м/г или менее.

В другом варианте осуществления обработанная подложка включает лигноцеллюлозу и полимер, закрепленный на лигноцеллюлозе, при этом 25 образуется обработанная подложка. Полимер включает сополимер этилена с малеиновой кислотой обработанная подложка обладает индексом прочности при растяжении во влажном состоянии, равным примерно 3 Н·м/г или менее. Обработанная подложка характеризуется параметром гамма для закрепленного количества (Γ_f), который означает количество полимера, закрепленного на 30 обработанной подложке, выраженное в количестве миллиэквивалентов титруемых карбоксигрупп, содержащихся в полимере, в пересчете на 1 г сухой обработанной подложки. Значение параметра гамма для закрепленного количества равно примерно 0,001 мэquiv. или более в пересчете на 1 г сухой обработанной подложки.

В еще одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к способу получения обработанной подложки. Способ включает нанесение полимерного компонента на необработанную подложку с получением комбинации полимер-подложка. Необработанная подложка включает лигноцеллюлозу и полимерный компонент включает полимер, содержащий сукцинатный фрагмент, который может обратимо меняться с переходом от фрагмента янтарного ангидрида к фрагменту янтарной кислоты и в обратном направлении. Полимер закрепляют на необработанной подложке путем нагревания комбинации полимер-подложка при температуре отверждения, равной примерно 100°C или выше, в течение некоторого времени отверждения с получением обработанной подложки. Нагревание комбинации полимер-подложка прекращают, когда обработанная подложка обладает индексом прочности при растяжении во влажном состоянии, равным примерно 3 Н·м/г или менее, и когда значение параметра гамма для закрепленного количества для обработанной подложки равно примерно 0,001 мэкв. или более в пересчете на 1 г сухой обработанной подложки. Параметр гамма для закрепленного количества означает количество полимера, закрепленного на обработанной подложке, выраженное в количестве миллиэквивалентов титруемых карбоксигрупп, содержащихся в полимере, в пересчете на 1 г сухой обработанной подложки.

20 КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Ниже настоящее изобретение описано совместно с приведенными ниже чертежами, на которых одинаковые элементы обозначены одинаковыми номерами, и:
на фиг. 1 и 2 представлены схемы различных вариантов осуществления способа получения обработанной подложки, и обработанная подложка; и
на фиг. 3-11 представлены диаграммы, иллюстрирующие экспериментальные результаты исследований влияния различных характеристик и факторов на результаты, полученные в настоящем изобретении.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

30 Приведенное ниже подробное описание по существу является лишь иллюстративным и не предназначено для ограничения практического осуществления или применения описанных вариантов осуществления. Кроме того, не следует ограничиваться никакими теоретическими соображениями,

приведенными в предшествующих описаниях области техники, к которой относится изобретение, уровня техники, краткого изложения сущности изобретения или в последующем подробном описании настоящего изобретения.

5 Необработанную подложку на основе целлюлозы обрабатывают полимером, содержащим сукцинатные фрагменты, с получением расположенных на поверхности карбоксильных фрагментов, которые могут обладать зарядом. Полимерный компонент наносят на необработанную подложку и полимер закрепляют на лигноцеллюлозе путем нагревания и получают обработанную подложку. Обработанную подложку, включающую закрепленный полимер, по 10 меньшей мере частично сушат по время проведения процедуры отверждения. Полимер закреплен на лигноцеллюлозе, при этом полимер может быть ковалентно связан с помощью сложноэфирной связи или он может быть физическим образом присоединен к лигноцеллюлозе, так что полимер остается присоединенным к лигноцеллюлозе при проведении последующей обработки и 15 обеспечивает увеличение прочности бумаги, изготовленной из обработанной подложки. Однако обработанная подложка на основе целлюлозы обладает высоким индексом прочности при растяжении во влажном состоянии, это делает затруднительным повторное превращение высушенной обработанной подложки в целлюлозную массу. Если не ограничиваться теоретическими соображениями, 20 то можно предположить, что условия проведения способа, при которых полимер закрепляют на обработанной подложке, также способствуют превращению сукцинатных фрагментов с переходом от формы, соответствующей фрагментам янтарной кислоты, к форме, соответствующей фрагментам янтарного ангидрида, или сшивке закрепленного полимера с образованием между волокнами сшитой 25 сетки в положениях соприкосновения волокон друг с другом. Согласно изобретению было обнаружено, что полимер можно закрепить на лигноцеллюлозе и при этом ограничить увеличение индекса прочности при растяжении во влажном состоянии, если процедуру отверждения регулируют таким образом, что предотвращено протекающее в существенной степени 30 превращение фрагментов с переходом от формы, соответствующей фрагментам янтарной кислоты, к форме, соответствующей фрагментам янтарного ангидрида. В различных вариантах осуществления можно использовать многочисленные различные конфигурации оборудования, предназначенного для закрепления

полимера на подложке, при этом определен измеряемый параметр, указывающий на условия проведения процедуры отверждения, подходящие для обеспечения высокой степени закрепления и значений индекса прочности при растяжении во влажном состоянии, которые все же являются приемлемо низкими. Этим

5 измеряемым параметром является произведение "параметра бета и параметра гамма" для обработанной подложки ($\beta\Gamma_a$), который более подробно определен в приведенном ниже описании.

В соответствии с фиг. 1 необработанная подложка 10 содержит лигноцеллюлозу, где лигноцеллюлоза может включать целлюлозу,

10 гемицеллюлозу, лигнин и другие материалы. Лигноцеллюлоза представляет собой биомассу растений. В типичном варианте осуществления необработанная подложка 10 в основном содержит древесную массу и в некоторых вариантах осуществления она может содержать крафт-целлюлозу. При использовании в настоящем изобретении термин "в основном содержит" означает, что

15 содержание указанного компонента в указанном материале составляет примерно 50 мас.% или более в пересчете на количество указанного материала. В типичном варианте осуществления необработанная подложка 10 представляет собой сырье для изготовления бумаги и может быть получена из древесины, хлопка или других волокнистых культур, или других материалов, известных, как

20 предназначенные для получения целлюлозной массы, подходящей для использования в способах изготовления бумаги. В типичном варианте осуществления необработанная подложка 10 может содержать от примерно 25 до примерно 100 мас.% лигноцеллюлозы, в пересчете на полную массу высушенной необработанной подложки 10. В различных вариантах осуществления

25 необработанная подложка 10 также может содержать другие материалы.

В типичном варианте осуществления полимерный компонент 12 и необработанную подложку 10 объединяют путем проведения методики 20 нанесения полимера и получают комбинацию полимер-подложка 8. Полимерный компонент 12 можно наносить на необработанную подложку 10 по сухой

30 методике, как это показано в типичном варианте осуществления, представленном на фиг. 2, или по мокрой методике, как это показано в типичном варианте осуществления, представленном на фиг. 1, при этом сохраняется описание фиг. 2. При проведении сухой методики ограниченное количество

полимерного компонента 12 добавляют к необработанной подложке 10 таким образом, что содержание воды остается низким, таким как менее примерно 75% влаги в пересчете на массу сухой необработанной подложки. Некоторые варианты осуществления, в которых можно использовать методику сухой обработки, включают методику нанесения покрытия, методику нанесения в прессе для проклеивания или методику распыления.

В альтернативных вариантах осуществления полимерный компонент 12 добавляют к необработанной подложке 10 путем проведения мокрой методики и получают комбинацию полимер-подложка 8, где необработанная подложка 10 и полимерный компонент 12 содержат существенные количества воды. Некоторые варианты осуществления, в которых можно использовать мокрую методику, включают добавление полимера в напорный ящик пресспата, в массный бассейн или в поток целлюлозной массы, перемещающийся по трубопроводу. Количество воды, содержащееся в комбинации полимер-подложка 8 во время проведения процедуры нанесения полимера 20, обычно может меняться от равного примерно 0% до равного примерно 99,9% в пересчете на массу комбинации полимер-подложка 8 (включая всю воду, содержащуюся в комбинации полимер-подложка 8). Количество воды, содержащейся в комбинации полимер-подложка 8, не является критически важным.

Полимерный компонент 12 содержит полимер и в различных вариантах осуществления может содержать воду и другие материалы. При проведении мокрой методики до проведения обработки можно провести обезвоживание необработанной подложки 10, например, путем фильтрования или центрифугирования. Полимерный компонент 12 можно добавить к необработанной подложке 10 в виде раствора, в котором содержится вода, однако, в альтернативных вариантах осуществления его также можно добавить в виде твердого или обладающего высокой концентрацией полимера. Значение pH комбинации полимер-подложка 8 регулируют с помощью подходящих кислоты (кислот) и/или основания (оснований), таких как хлористоводородная кислота, серная кислота и/или гидроксид натрия. В некоторых вариантах осуществления кислоту (кислоты) и/или основание (основания) можно добавить к полимерному компоненту 12 или, в альтернативных вариантах осуществления, кислоту (кислоты) и/или основание (основания) можно добавить к необработанной

подложке 10, или их можно другим образом добавить к комбинации полимер-
подложка 8. В типичном варианте осуществления полимерный компонент 12
содержит примерно 2 мас.% полимера в пересчете на полную массу полимерного
компонента 12, где вода является содержащимся в преобладающем количестве
5 ингредиентом полимерного компонента (т. е. ее содержание составляет более
примерно 50 мас.% в пересчете на массу полимерного компонента 12). Однако в
альтернативных вариантах осуществления можно использовать самые разные
концентрации полимера в полимерном компоненте 12, при условии, что
содержится по меньшей мере некоторое количество полимера. Так, например, в
10 различных вариантах осуществления полимерный компонент 12 может
содержать от примерно 0,1 до примерно 100 мас.% полимера или от примерно
0,3 до примерно 50 мас.% полимера, или он может обладать другими
концентрациями полимера. Также можно использовать растворители,
отличающиеся от воды, или их можно использовать в дополнение к воде,
15 например ацетон, этанол, метанол или самые разные другие растворители.
Полимер, содержащийся в комбинации полимер-подложка 8, может быть
гидролизован, как это более подробно разъяснено ниже.

Полимер, содержащийся в полимерном компоненте 12, содержит
сукцинатный фрагмент, который может обратимо меняться с переходом от
20 фрагмента янтарного ангидрида к фрагменту янтарной кислоты и в обратном
направлении. Фрагмент янтарной кислоты (часто называющийся "кислотой")
содержит два карбоксильных фрагмента, которые вступают в реакцию друг с
другом с образованием ангидрида. Два карбоксильных фрагмента отделены друг
от друга с помощью двух атомов, содержащихся во фрагменте янтарной
25 кислоты, где двумя атомами являются атомы углерода. Ангидрид обладает



следующей структурой , и каждый карбоксильный фрагмент,
содержащийся во фрагменте янтарной кислоты, представляет собой $C(=O)OX$,
где X обозначает атом водорода или соединение, связанное с группой $C(=O)O$
ионной связью, такое как хлорид-ион, сульфат-ион, ион калия или другие
30 катионы. Термин "фрагмент янтарной кислоты" и "карбоксильный фрагмент",
как таковой, включает кислотную форму, где X обозначает атом водорода, а

также включает соли карбоновой кислоты, где X обозначает катион, отличающийся от водорода. Сукцинатный фрагмент включает титруемые карбоксигруппы, где фрагмент янтарного ангидрида или фрагмент янтарной кислоты содержит две титруемые карбоксигруппы и карбоксильный фрагмент содержит одну титруемую карбоксигруппу. Поэтому, полное количество титруемых карбоксигрупп, содержащихся в полимере, включает сумму (i) двух карбоксильных фрагментов, содержащихся во фрагменте янтарного ангидрида, (ii) двух карбоксильных фрагментов, содержащихся во фрагменте янтарной кислоты, и (iii) любых титруемых карбоксильных фрагментов, содержащихся в полимере, которые не являются частью фрагмента янтарного ангидрида или фрагмента янтарной кислоты.

В некоторых вариантах осуществления полимер может обладать среднемассовой молекулярной массой, равной от примерно 1 до примерно 100000 кДа или более. В типичном варианте осуществления полимер обладает среднемассовой молекулярной массой, равной от примерно 2 до примерно 10000 кДа, однако в альтернативном варианте осуществления полимер обладает среднемассовой молекулярной массой, равной от примерно 20 до примерно 100 кДа. Однако в альтернативных вариантах осуществления можно использовать другие среднемассовые молекулярные массы.

В типичном варианте осуществления полимер представляет собой сополимер, образованный из малеинового ангидрида или малеиновой кислоты и другого соединения, которое полимеризуется с малеиновым ангидридом или малеиновой кислотой. Другое соединение может содержать двойную связь, например, представляет собой алкен, или оно может содержать другие функциональные группы, например, представляет собой акриловые, метакриловые или другие соединения. Так, например, полимер представляет собой сополимер малеинового ангидрида, малеиновой кислоты или их комбинаций с мономером, выбранным из группы, состоящей из следующих: акриловая кислота, метакриловая кислота, стиролсульфоновая кислота, винилсульфоновая кислоты, акриламидометилпропансульфоновая кислота, соль диаллилдиметиламмония, соль акрилоилэтилтриметиламмония, акрилоилэтилдиметиламин, соль этакрилоилэтилтриметиламмония, этакрилоилэтилдиметиламин, соль метакрилоилэтилтриметиламмония,

метакрилоилэтилдиметиламин, соль акриламидопропилтриметиламмония, акриламидопропилдиметиламин, соль метакриламидопропилтриметиламмония, метакриламидопропилдиметиламин, винилформамид, виниламин, акриламид, метакриламид, N-алкилакриламид, винилформамид, этилен, метилвиниловый эфир, октадецен, стирол, изобутилен и их смеси.

В типичном варианте осуществления полимер включает сополимеры этилена с малеиновой кислотой, где термин "малеиновая кислота" при использовании в названии полимера означает фрагмент, который может обратимо меняться с переходом от фрагмента янтарной кислоты к фрагменту янтарного ангидрида и в обратном направлении. Малеиновая группа может обеспечить наличие в полимере сукцинатных фрагментов, таких как фрагменты янтарного ангидрида и/или янтарной кислоты, и другие сомомеры необязательно также могут обеспечить наличие в полимере сукцинатных фрагментов и/или карбоксильных фрагментов. В типичном варианте осуществления полимер включает сополимер этилена с малеиновой кислотой, сополимер бутадиена с малеиновой кислотой и их комбинации. В альтернативном варианте осуществления сополимер включает сополимер этилена с малеиновой кислотой.

В типичном варианте осуществления значение рН комбинации полимер-подложка 8 устанавливают равным примерно 4. В различных типичных вариантах осуществления значение рН комбинации полимер-подложка 8 можно установить равным от примерно 2 до примерно 5 или значение рН можно установить равным от примерно 3 до примерно 4,5, или значение рН можно установить равным от примерно 3,5 до примерно 4,5. Низкое значение рН (равное менее примерно 5) обеспечивает то, что некоторое количество сукцинатных фрагментов представляют собой фрагменты янтарной кислоты, это может способствовать протеканию реакции с гидроксильным фрагментом, содержащимся в лигноцеллюлозе, с образованием сложноэфирной связи. В некоторых вариантах осуществления значение рН комбинации полимер-подложка 8 регулируют путем изменения значения рН полимерного компонента 12, где полимерный компонент 12 наносят в виде водного раствора. В некоторых вариантах осуществления комбинация полимер-подложка 8 не содержит катализатор. Так, например, могут не содержаться (т. е. могут быть исключены)

конкретные катализаторы, включающие, но не ограничивающиеся только ими, гипофосфиты и фосфиты щелочных металлов (т. е. MH_2PO_2 , MH_2PO_3 и M_2HPO_3 , где М обозначает щелочной металл); полифосфат щелочного металла; дигидрофосфат лития; дигидрофосфат натрия; дигидрофосфат калия; гипофосфит натрия; дихлорацетат натрия; п-толуолсульфоновую кислоту; 1,4-диметиламинопиридин; 1-метилимидазол и их комбинации. При использовании в настоящем изобретении термин "не содержится" означает, что указанный компонент содержится при концентрации, равной 0,01 мас.% или менее в пересчете на полную массу указанной композиции (т. е. комбинации полимер-подложка 8).

Продолжая описание фиг. 1 и 2, следует отметить, что полимер закрепляют на необработанной подложки 10 путем проведения процедуры отверждения 22 и получают обработанной подложку 14. Если не ограничиваться теоретическими соображениями, то можно предположить, что в типичном варианте осуществления по меньшей мере некоторое количество полимера образует сложноэфирную связь с лигноцеллюлозой, где содержащийся в полимере фрагмент янтарного ангидрида вступает в реакцию с содержащейся в лигноцеллюлозе гидроксигруппой с образованием сложноэфирной связи. Некоторое количество полимера также может быть физическим образом закреплено на обработанной подложке 14 без образования ковалентных связей. Закрепленный физическим образом полимер не смывается с обработанной подложки 14 в водных растворах, даже после встряхивания и выдерживания в течение двух дней. По существу, любой полимер, закрепленный на обработанной подложке 14 физическим образом, который, однако, может не быть связан с ней ковалентными связями, остается на обработанной подложке 14 во время проведения последующей обработки, таким образом, благоприятные характеристики полимера проявляются в бумаге, изготовленной из обработанной подложки 14. Если не ограничиваться теоретическими соображениями, то можно предположить, что в основном все количество полимера связано с обработанной подложкой 14 с помощью ковалентных связей, и закрепление физическим образом может являться несущественным фактором. Количество содержащегося полимера может быть выражено, как количество "добавленного полимера", которое включает полное количество полимера, добавленного к необработанной

подложке 10, и которое может называться параметром гамма для добавленного количества (Γ_a). Количество "закрепленного полимера", которое означает количество полимера, закрепленного на необработанной подложке 14, может называться параметром гамма для закрепленного количества (Γ_f). Количество закрепленного полимера, деленное на количество добавленного полимера (Γ_f/Γ_a)

5 означает степень закрепления при проведении процедуры отверждения 22.

Процедура отверждения 22 включает нагревание необработанной подложки 10, смоченной полимерным компонентом 12. В типичном варианте осуществления необработанную подложку 10 и полимерный компонент 12

10 нагревают при температуре отверждения 16, равной не ниже примерно 100°C ($^\circ\text{C}$) в течение некоторого времени отверждения 18. В альтернативных вариантах осуществления необработанную подложку 10 и полимерный компонент 12 нагревают при температуре отверждения 16, равной от примерно 120 до

15 примерно 500°C , или при температуре, равной от примерно 150 до примерно 400°C , или равной от примерно 180 до примерно 300°C . Необработанную подложку 10 и полимерный компонент 12 обрабатывают при температуре отверждения 16 в течение некоторого времени отверждения 18, достаточного для закрепления полимера на обработанной подложке 14, однако при этом время отверждения 18 является достаточно небольшим для того, чтобы значение

20 индекса прочности при растяжении во влажном состоянии оставалось ниже необходимого значения, как это более подробно описано ниже. В некоторых вариантах осуществления процедура отверждения 22 может представлять собой многостадийную процедуру отверждения 22, которая включает две или большее количество отдельных процедур нагревания (не показано на чертеже), где на

25 первой стадии необработанную подложку 10 и полимерный компонент 12 нагревают и затем на последующей стадии (стадиях) их нагревают повторно.

В настоящем изобретении "индекс прочности при растяжении во влажном состоянии" для обработанной подложки 14 означает индекс прочности при растяжении во влажном состоянии для листа бумаги ручного отлива,

30 изготовленного из обработанной подложки 14, где сухой листа бумаги ручного отлива содержит не менее примерно 90 мас.% обработанной подложки 14, количество указано в пересчете на массу сухой обработанной подложки 14. Значение индекса прочности при растяжении во влажном состоянии при

использовании в настоящем изобретении определено, как значение индекса прочности при растяжении во влажном состоянии для листа бумаги ручного отлива, при этом непосредственное исследование обработанной подложки 14, находящейся в другом виде, не применимо. Изготовление листа бумаги ручного отлива можно провести с помощью целого ряда методик, где типичная методика описана в приведенном ниже разделе "ПРИМЕРЫ". По существу, термин "индекс прочности при растяжении во влажном состоянии" для обработанной подложки 14 сопоставим с термином "индекс прочности при растяжении во влажном состоянии" для листа бумаги ручного отлива, изготовленного из обработанной подложки 14.

Произведение значений параметров бета и гамма для обработанной подложки ($\beta\Gamma_a$) может являться полезным для определения подходящего времени отверждения 18, однако необходимое значение $\beta\Gamma_a$ меняется при использовании необработанных подложек 10 разных типов и полимеров разных типов. Помимо типа необработанной подложки 10 и полимера на время отверждения 18 могут влиять многие другие факторы, включая, но не ограничиваясь только ими, толщину необработанной подложки 10, которую обрабатывают при температуре отверждения 16, количество воды, адсорбированной необработанной подложкой 10, количество воды, свободно смешанной с необработанной подложкой 10, скорость, с которой повышают температуру до соответствующей температуре отверждения 16, тип используемого оборудования и другие переменные. Время отверждения 18 является ограниченным, поскольку, чем больше продолжительность обработки, тем больше индекс прочности при растяжении во влажном состоянии и тем больше произведение значений параметров бета и гамма.

Типичное время отверждения 18 может быть равно от примерно 30 с до примерно 2 ч или от примерно 30 с до примерно 1 ч, или от примерно 1 мин до примерно 30 мин, или от примерно 1 мин до примерно 15 мин, или от примерно 1 мин до примерно 10 мин. В случае проведения многостадийной процедуры отверждения 22 время отверждения 18 включает сумму всех периодов времени нагревания, соответствующих каждой процедуре нагревания. После извлечения обработанной подложки 14 из источника тепла остаточное тепло может способствовать дополнительному отверждению и это остаточное тепло

необходимо учитывать при расчете произведения $\beta\Gamma_a$. В типичном варианте осуществления, применимом к промышленному способу изготовления бумаги, время отверждения 18 может представлять собой время пребывания влажной целлюлозной массы в секции сушки пресспата. Полимерный компонент 12 можно наносить на необработанную подложку 10 до, в или после секции сушки пресспата. Время пребывания и/или температуру в секции сушки можно регулировать для обеспечения приемлемой степени закрепления и удовлетворительного индекса прочности при растяжении во влажном состоянии. Производство значений параметров бета и гамма, соответствующее индексу прочности при растяжении во влажном состоянии для обработанной подложки, равному $3 \text{ Н}\cdot\text{м}/\text{г}$ ($\beta\Gamma_{a3}$), более подробно описанному ниже, для целлюлозной массы необходимого типа и необходимого полимера можно определить в лаборатории, где значение $\beta\Gamma_{a3}$ можно использовать для определения времени пребывания и температуры в секции сушки. В дополнение к обработке в секции сушки или вместо нее процедура обработки может включать другие методики, где необработанную подложку 10 можно обработать в инфракрасных сушилках, сушильных шкафах или с помощью других методик нагревания необработанной подложки 10 и полимерного компонента 12.

Если не ограничиваться теоретическими соображениями, то можно предположить, что сукцинатный фрагмент превращается во фрагмент янтарного ангидрида в течение времени отверждения 18, поэтому более длительная обработка приводит к тому, что более существенное количество фрагментов янтарной кислоты превращается во фрагменты янтарного ангидрида. Также возможно, что при более длительном времени отверждения 18 образуется более существенное количество ковалентных связей, закрепляющих полимер, или протекают превращения по другим механизмам. В любом случае необходимое значение индекса прочности при растяжении во влажном состоянии обеспечено, если процедуру отверждения 22 регулируют и прекращают то того, как индекс прочности при растяжении во влажном состоянии чрезмерно возрастает до такого значения, как превышающее примерно $3 \text{ Н}\cdot\text{м}/\text{г}$.

Значение параметра гамма для закрепленного количества (Γ_f) означает количество полимера, закрепленного обработанной подложке 14, и его указывают в количестве миллиэквивалентов титруемых карбоксигрупп,

содержащихся в полимере, в пересчете на 1 грамм сухой обработанной подложки (мэкв./г). Все карбоновые кислоты и ангидриды карбоновых кислот являются титруемыми, где при обработке водой фрагменты янтарного ангидрида склонны превращаться во фрагменты янтарной кислоты. Время жизни ангидридов в воде является небольшим, поскольку они быстро превращаются в кислоты, поэтому во время титрования определяют количество всех карбоксильных и ангидридных групп, как это отмечено выше. Обработанную подложку 14 титруют для определения количества титруемых карбоксигрупп, поэтому результат исходного титрования включает титруемые карбоксигруппы, содержащиеся в полимере, а также любые титруемые карбоксигруппы, содержащиеся в необработанной подложке 10. До начала проведения процедуры обработки определяют количество титруемых карбоксигрупп, содержащихся в необработанной подложке 10, и это значение вычитают из количества титруемых карбоксигрупп, полученного после проведения процедуры, и определяют количество полимера, закрепленного на обработанной подложке 14, выраженное в количестве миллиэквивалентов титруемых карбоксигрупп, содержащихся в полимере, в пересчете на 1 г сухой обработанной подложки 14. Количество миллиэквивалентов титруемых карбоксигрупп можно определить с помощью кондуктометрического титрования. До проведения титрования обработанную подложку 14 можно промыть для удаления какого-либо количества полимера, оставшегося в обработанной подложке 14, который не закреплен.

Для превращения выраженного в мэкв./г полимера в массу типичного полимера, например, в выраженное в граммах количество сополимера этилена с малеиновым ангидридом (ПЭМА) в пересчете на 1 г сухой целлюлозной массы, необходимо умножить выраженное в мэкв./г количество на эквивалентную массу содержащихся в полимере карбонильных групп, которая в случае ПЭМА равна 63,05 Да. Для получения необходимых доступных карбоксигрупп необходимо, чтобы обработанная подложка 14 содержала определенное минимальное количество закрепленного на ней полимера. Поэтому значение параметра гамма для закрепленного количества (Γ_f) должно быть равно не менее примерно 0,001 мэкв./г, например, значение Γ_f должно быть равно от примерно 0,001 до примерно 4 мэкв./г. В альтернативном варианте осуществления значение Γ_f для

обработанной подложки 14 равно от примерно 0,001 до примерно 1 мэkv./г или примерно 0,005 до примерно 0,5 мэkv./г.

Определяют индекс прочности при растяжении во влажном состоянии для обработанной подложки 14. В типичном варианте осуществления индекс прочности при растяжении во влажном состоянии определяют в соответствии со стандартной методикой испытания TAPPI (техническое общество целлюлозно-бумажной промышленности) для определения индекса прочности при растяжении во влажном состоянии, такой как методики TAPPI T456 om-10 и/или T494 om-96. В альтернативных вариантах осуществления также можно использовать другие методики определения индекса прочности при растяжении во влажном состоянии, такие как модифицированные методики TAPPI, в которых изменяют такие параметры, как размер исследуемой полоски и количество испытаний. В типичном варианте осуществления индекс прочности обработанной подложки 14 при растяжении во влажном состоянии равен от примерно 0 до примерно 3 Ньютон·метр/грамм (Н·м/г). Как отмечено выше индекс прочности обработанной подложки 14 при растяжении во влажном состоянии означает индекс прочности при растяжении во влажном состоянии для листа бумаги ручного отлива, изготовленного из обработанной подложки 14. Результаты исследований показывают, что обработанную подложку 14 можно репульпировать без приложения чрезмерных усилий, если индекс прочности при растяжении во влажном состоянии равен примерно 3 Н·м/г или менее, однако репульпирование становится невозможным, если индекс прочности при растяжении во влажном состоянии превышает примерно 3 Н·м/г. Однако обработанную подложку 14 легче репульпировать, если индекс прочности при растяжении во влажном состоянии равен примерно 2,5 Н·м/г или менее, и ее еще легче репульпировать, если индекс прочности при растяжении во влажном состоянии равен примерно 2 Н·м/г или менее. Поэтому в альтернативных вариантах осуществления обработанная подложка 14 может обладать индексом прочности при растяжении во влажном состоянии, равным от примерно 0,5 до примерно 2,5 Н·м/г, или от примерно 0,5 до примерно 2,2 Н·м/г или менее, или от примерно 0,5 до примерно 2 Н·м/г. Более легкое репульпирование обработанной подложки 14 может обеспечить уменьшение

затрат при изготовлении бумаги, поскольку для репульпирования необходимо меньшее количество усилий и времени.

5 Параметр бета (β) означает долю фрагментов янтарной кислоты, которые превратились во фрагменты янтарного ангидрида, это превращение может происходить во время отверждения. Полагают, что параметр β является единственным приемлемым параметром для определения протекания отверждения во время процедуры обработки. Значение параметра β является безразмерным дробным значением, находящимся в диапазоне от 0 до 1. Методики определения значения параметра β описаны в приведенном ниже разделе "ПРИМЕРЫ". Фактическое определение отношения количества фрагментов янтарного ангидрида к полному количеству сукцинатных фрагментов является затруднительным. Значение параметра β оценивают с помощью модели для результатов, представленных в настоящем изобретении, как это разъяснено в приведенном ниже разделе "ПРИМЕРЫ", где используют расчеты скорости протекания реакции. Значение параметра β означает только количество сукцинатных фрагментов, превращенных в форму, соответствующую фрагментам янтарного ангидрида, и не включает какие-либо карбоксильные фрагменты, содержащиеся в обработанной подложке 14, которые не являются частью сукцинатных фрагментов, такие как любые карбоксильные фрагменты, содержащиеся в гемицеллюлозе, или другим образом содержащиеся в необработанной подложке 10, или любые карбоксильные фрагменты, содержащиеся в полимере, которые не являются частью сукцинатных фрагментов. Они включают карбоксильные фрагменты, содержащиеся в полимере в случае использования акрилового полимера. Количество любых карбоксильных фрагментов, содержащихся в обработанной подложке 14, которые не являются частью сукцинатных фрагментов, вычитают или исключают при расчете значения параметра.

Показано, что индекс прочности при растяжении во влажном состоянии связан с произведением значений параметров бета и гамма обработанной подложки ($\beta\Gamma_a$), где $\beta\Gamma_a$ является результатом умножения значения параметра β (a представляет собой безразмерную величину) на значение параметра Γ_a , где значение Γ_a выражают в мэкв./г, как это описано выше. Это значение $\beta\Gamma_a$ может находиться в соответствии с прочностью обработанной подложки 14 во влажном

состоянии, обусловленной вкладом следующих факторов: (i) количество добавленного полимера и (ii) степень отверждения полимера и обработанной подложки 14. Прочность обработанной подложки 14 во влажном состоянии определяют и описывают в настоящем изобретении, как индекс прочности при 5 растяжении во влажном состоянии. Если произведение $\beta\Gamma_a$ становится чрезмерно высоким, то индекс прочности при растяжении во влажном состоянии возрастает и обработанную подложку 14 становится затруднительно репульпировать. В приведенном ниже разделе "ПРИМЕРЫ" индекс прочности при растяжении во влажном состоянии определяют с использованием обработанной в сухом 10 состоянии целлюлозной массы, однако результаты применимы для обработанной во влажном состоянии целлюлозной массы, поэтому значение произведения $\beta\Gamma_a$ указывает на возможность репульпирования целлюлозной массы независимо от методики обработки. Для проведения процедуры отверждения 22 необходимо нагревание, поэтому после завершения процедуры отверждения 22 обработанная 15 подложка 14 является в некоторой степени высушенной, поскольку вода выпаривается и/или испаряется. Значение $\beta\Gamma_a$, указанное в описанных выше единицах, можно определить в лаборатории и это может упростить определение переменных, используемых при проведении процедуры отверждения 22, при которых получают обработанную подложку 14, обладающую достаточно низким 20 индексом прочности при растяжении во влажном состоянии.

В типичном варианте осуществления значение произведения $\beta\Gamma_a$ определяют для ряда условий проведения отверждения и произведение значений параметров бета и гамма, соответствующее индексу прочности обработанной подложки при растяжении во влажном состоянии, равному 3 Н·м/г ($\beta\Gamma_{a3}$), можно 25 определить путем определения выраженного в мэкв./г значения $\beta\Gamma_a$, соответствующего индексу прочности обработанной подложки 14, находящейся в форме изготовленного в лаборатории обработанного листа бумаги ручного отлива, при растяжении во влажном состоянии, равному 3 Н·м/г, как это описано выше. Поэтому на основании значения $\beta\Gamma_{a3}$ можно предсказать условия 30 проведения процедуры отверждения 22, которые обеспечат индекс прочности при растяжении во влажном состоянии, равный 3 Н·м/г. Альтернативно, произведение значений параметров бета и гамма можно определить для других необходимых максимальных значений индекса, таких как индекс прочности при

растяжении во влажном состоянии, в альтернативных вариантах осуществления равный 2 Н·м/г. Определение значения $\beta\Gamma_{a3}$ (или любого другого произведения значений параметров бета и гамма для альтернативного необходимого индекса прочности при растяжении во влажном состоянии) в лаборатории можно

5 провести для всех различных комбинаций целлюлозной массы и полимера.

Использование комбинаций прочных необработанных подложек 10 и обладающих высокими молекулярными массами полимеров обеспечивает высокую степень закрепления, поэтому регулирование времени отверждения 18

10 и температуры отверждения 16 для ограничения значения параметра β

способствует обеспечению значения индекса прочности при растяжении во влажном состоянии и соответствующего значения $\beta\Gamma_a$, находящихся ниже необходимого значения. В случае обладающих низкой молекулярной массой полимеров степени закрепления являются низкими, поэтому регулирование

15 времени отверждения 18 и температуры отверждения 16 способствует

увеличению степени закрепления. Определение значения произведения $\beta\Gamma_a$ является эффективным подходом для преодоления затруднений, связанных с использованием обладающих различными молекулярными массами полимеров.

Приведенные ниже экспериментальные результаты предназначены для более подробной иллюстрации настоящего изобретения. Приведенные на фиг. 3 -

20 12 зависимости следует рассматривать с учетом фиг. 1 и 2.

ПРИМЕРЫ

Материалы. Сополимер этилена с малеиновым ангидридом (ПЭМА, M_w (среднемассовая молекулярная масса) = 100-500 кДа) приобретали у фирмы Sigma-Aldrich®. ZeMac® E60 (ПЭМА, M_w = 60 кДа) приобретали у фирмы

25 Vertellus®, US. Беленую никогда не подвергавшуюся сушке мягкую древесину северных пород приобретали у фирмы ®, Canada. Соответствующую стандарту TAPPI промокательную бумагу приобретали у фирмы Labtech Instruments™ Inc., Canada. Все другие химические вещества приобретали у фирмы Sigma-Aldrich®.

Исследование значения pH полимерного компонента 12 во время

30 проведения обработки необработанной подложки 10 показало, что значение pH оказывает существенное влияние на удерживание полимера в обработанной подложке 14.

Гидролиз полиангирида. Содержащие полиангидрид сополимеры подвергали гидролизу с получением соответствующих поликислот. В типичном эксперименте для исследования гидролиза 1 г порошкообразного сополимера этилена с малеиновым ангидридом, в настоящем изобретении иногда

5 называющегося ПЭМА, диспергировали в 49 граммах (г) обладающего концентрацией 1 миллимоль (мМ) раствора хлорида натрия (NaCl). Большинство экспериментов проводили с использованием разбавленного раствора соли для регулирования ионной силы. Через 2 дня раствор сополимера этилена с малеиновой кислотой (ПЭМАК) становился прозрачным.

10 Изготовление листов бумаги ручного отлива. Для проведения обработки полимером изготавливали листы целлюлозы (75 грамм/метр²) (г/м²). Листы целлюлозы изготавливали из никогда не подвергавшейся сушке беленой целлюлозной массы (15 г, масса сухого материала), массу разбавляли деионизированной водой до обеспечения объема, равного 2 литра (л), и

15 размалывали с помощью английской мельницы (Labtech® Instruments Inc., model 500-1) при скорости, равной 15000 оборотов. В полуавтоматическое устройство для изготовления листа (Labtech® Instruments Inc., model 300-1) помещали 200 миллилитров (мл) 0,75% целлюлозной массы и до проведения обезвоживания целлюлозную массу дополнительно разбавляли деионизированной водой до

20 обеспечения концентрации, равной 0,019%. Влажные листы бумаги ручного отлива прессовали (стандартный настольный пресс Auto CH, Carver®, Inc., US) между двумя слоями промокатальной бумаги при давлении, равном 635 килопаскалей (кПа) при комнатной температуре (примерно 23°C) в течение 5 минут (мин). Прессованные листы помещали в циркуляционную сушилку и

25 сушили при 23°C и при относительной влажности, равной 50%, в течение ночи.

Обработка целлюлозной массы. В типичном эксперименте для проведения обработки 3 мл 2 мас.% раствора ПЭМАК, обладающего необходимым значением pH, в течение примерно 2 мин по каплям распределяли на

30 поверхности листа целлюлозы (~ 1,5 г, 75 г/м²). Затем влажный лист целлюлозы помещали между двумя листами промокатальной бумаги и каландровали путем проведения двух проходов с использованием соответствующего стандарту технического общества целлюлозно-бумажной промышленности (TAPPI) латунного гауч-вала (диаметром 102 миллиметров (мм) и массой 13 килограмм

(кг)) для удаления избытка полимерного компонента 12. Лист взвешивали до обработки и после прессования для обеспечения возможности расчета массы нанесенного полимера. Обработанный лист, находящийся между двумя листами промокательной бумаги, отверждали с использованием скоростной сушилки (Labtech® Instruments Inc.) при температуре отверждения 16 в течение времени отверждения 18, например, при 120°C в течении 10 мин.

Для определения количества полимера, закрепленного на волокнах, определяли количество полимера, которое можно смыть с целлюлозной массы. Точнее, лист целлюлозы помещали в стакан объемом 250 мл, содержащий 200 мл 1 мМ раствора NaCl. Если не ограничиваться теоретическими соображениями, то можно предположить, что содержащаяся в полимере карбоксигруппа вступает в реакцию с содержащейся в сложном эфире гидроксигруппой с образованием ковалентной сложноэфирной связи между полимером и обработанной подложкой 14. Некоторое количество полимера также может быть физическим образом закреплено на обработанной подложке 14, при этом отсутствует ковалентная химическая связь между полимером и обработанной подложкой 14, однако полимер может быть соединен или другим образом физически связан с обработанной подложкой 14 без образования ковалентной связи. После перемешивания с использованием стержня для магнитной мешалки в течение 30 мин целлюлозную массу фильтровали для отделения волокон и с помощью кондуктометрического титрования определяли содержание полимера в промывочном растворе. Процедуру промывки повторяли до обеспечения того, что во втором промывочном растворе не содержался полимер.

Промывка для определения степени закрепления. Для определения количества полимера, оставшегося закрепленным на волокнах, определяли количество полимера, которое можно смыть с целлюлозной массы. Точнее, лист целлюлозы разрывали на кусочки и их помещали в стакан объемом 250 мл, содержащий 200 мл 1 мМ раствора NaCl. После перемешивания с использованием стержня для магнитной мешалки в течение 30 мин целлюлозную массу фильтровали для отделения волокон. Процедуру промывки повторяли. Определяли содержание полимера в промывочных растворах для определения степени закрепления ПЭМАК на основании результатов, полученных для промывочного раствора. Содержание ПЭМАК в волокнах также

непосредственно определяли с помощью кондуктометрического титрования. В случаях, если прочность во влажном состоянии являлась высокой, листы целлюлозы репульпировали с использованием смесителя NutriBullet® Baby Bullet® и затем стандартной мельницы (30000 оборотов (об)) для разделения целлюлозы на отдельные волокна.

5 Титрование полиэлектролита. Количество ПЭМАК, закрепленного на наружной поверхности волокон, определяли путем титрования электролита. К 40 мл поли(диаллилдиметиламмонийхлорида) (ПДАДМАХ) (1,177 мэкв./л) в 1мМ растворе NaCl добавляли промытую влажную целлюлозную массу с привитым ПЭМАК в количестве, равном примерно 0,1 г в пересчете на сухое вещество. Суспензию перемешивали с использованием стержня для магнитной мешалки при pH = 10 в течение 30 мин для облегчения адсорбции ПДАДМАХ. Затем суспензию фильтровали на воронке Бюхнера диаметром 4,7 см, снабженной качественной фильтровальной бумагой Whatman® 5. Концентрацию неабсорбированного ПДАДМАХ в фильтрате определяли путем титрования поливинилсульфатом калия (ПВСК) (1 мэкв./л). Конечную точку определяли с использованием детектора заряда частиц Mütek® PCD-03. Для определения количества закрепленного ПЭМАК вычитали заряд исходной целлюлозной подложки.

20 Определение прочности во влажном состоянии. Из листов кондиционированной бумаги вырезали образцы бумаги (1,5 см×14 см) и затем до исследования их выдерживали в 1 мМ растворе NaCl в течение 5 мин. Избыток воды удаляли путем осторожного прессования между двумя листами промокательной бумаги. Прочность при растяжении определяли с использованием универсальной системы для проведения испытаний Instron® 4411, снабженной динамометрическим датчиком на 50 Н (Instron® Corporation, Canton, MA), обычно в соответствии с методиками TAPPI T46 om-10 и T494 om-96. Скорость направляющей головки составляла 25 миллиметров в минуту (мм/мин). Исследование бумаги каждого типа повторяли не менее трех раз.

30 Определение количества ПЭМАК. Для определения концентраций ПЭМАК в растворах и на поверхности волокон целлюлозной массы использовали кондуктометрическое титрование. К образцу влажной целлюлозной массы (0,2 г сухого вещества) добавляли 90 мл 4 мМ раствора NaCl. Исходное значение pH

устанавливали равным менее 3,0 путем добавления 1 М раствора хлористоводородной кислоты (HCl). Добавляли 0,1 М раствор NaOH при скорости, равной 0,05 мл/мин, до установления значения pH, равного 11,5, с использованием автоматического титратора (MANTECH, Benchtop Titrator Model, MT-10). Титрование повторяли с использованием свежеприготовленных образцов не менее трех раз. Объем основания, израсходованного на слабые карбоксигруппы, определяли по точкам пересечения трех соответствующих тенденции линий, проходящих через линейные участки кривой титрования, как это показано в качестве примера на фиг. 3.

10 На фиг. 4 и 5 представлены зависимости степени закрепления от значения pH используемого для обработки полимерного компонента 12, температуры отверждения 16 и молекулярной массы ПЭМАК. В-ПЭМАК означает обладающий высокой молекулярной массой сополимер этилена с малеиновой кислотой, где молекулярная масса равна от примерно 100 до примерно 500 килодальтон (кДа), и Н-ПЭМАК означает обладающий низкой молекулярной массой сополимер этилена с малеиновой кислотой, где молекулярная масса равна примерно 60 кДа. На фиг. 4 представлена зависимость степени закрепления от значения pH используемого для обработки раствора и молекулярной массы ПЭМАК для листов целлюлозы, отвержденных при 23 °С в 15 течении более 12 ч. При этой температуре не ожидается превращение фрагментов янтарной кислоты во фрагменты янтарного ангидрида. Единственным действующим механизмом является закрепление физическим образом. Степень закрепления В-ПЭМАК (100-500 кДа) составляет примерно 50% в диапазоне значения pH, составляющем от 2 до 11, при этом максимальная 20 степень закрепления, равная примерно 70%, наблюдается при значении pH, равном 4. На экспериментальных зависимостях результаты для В-ПЭМАК представлены с помощью квадратиков и результаты для Н-ПЭМАК представлены с помощью кружков. На фиг. 5 представлены соответствующие результаты для целлюлозных масс, отвержденных при 120 °С в течение примерно 25 10 мин. Следует отметить, что обладающие высокой степенью закрепления образцы невозможно репульпировать для проведения титрования, поэтому степени закрепления определяли на основании результатов, полученных для промывочных растворов. Если используемый для обработки раствор является

кислым, то степени закрепления являются высокими и не зависят от молекулярной массы ПЭМАК, это указывает на химическое закрепление. При использовании щелочных растворов степень закрепления В-ПЭМАК составляет ~ 0,4 вследствие закрепления физическим образом, при этом в промытой

5 целлюлозной массе не остается Н-ПЭМАК.

Влияние времени отверждения и температуры. На фиг. 6 и 7 представлено влияние времени отверждения 18, температуры отверждения 16 и молекулярной массы ПЭМАК на содержание ПЭМАК в промытых волокнах. На фиг. 6

10 представлены результаты для одинаковой температуры отверждения 16, равной примерно 120°C, при этом время отверждения 18 указано по оси X, и на фиг. 7 представлены результаты для одинакового времени отверждения 18, равного 10

15 мин, при этом температура отверждения 16 указана по оси X. Результаты отверждения В-ПЭМАК представлены на фиг. 6 и 7, где результаты для полимерного компонента 12, обладающего значением рН, равным 4,

20 представлены с помощью заштрихованных квадратиков и результаты для полимерного компонента 12, обладающего значением рН, равным 8, представлены с помощью незаштрихованных квадратиков. В случае обработки при значении рН, равном 4, через 10 мин после отверждения при 120°C было

25 закреплено наиболее существенная часть добавленного полимера, поэтому увеличение времени отверждения 18 или температуры отверждения 16 оказывало незначительное воздействие. Использование Н-ПЭМАК обеспечивало более низкое содержание полимера, чем использование В-ПЭМАК. При

30 использовании Н-ПЭМАК закрепление физическим образом являлось существенно менее эффективным.

На фиг. 8 представлено влияние температуры отверждения 16 на прочность во влажном состоянии. Заштрихованные квадратiki означают использование полимерного компонента 12, обладающего значением рН, равным 4, и незаштрихованные квадратiki означают использование полимерного

35 компонента 12, обладающего значением рН, равным 6,, при этом время отверждения 18 составляло 10 мин и разные температуры отверждения 16 указаны по оси X. Прочность во влажном состоянии увеличивается при

40 повышении температуры отверждения 16. Численные значения, указанные рядом

с экспериментальными точками, означают соответствующие степени закрепления.

На фиг. 9 представлена зависимость прочности во влажном состоянии для отвержденных листов целлюлозы, обработанных при значении рН, равном 4, от соответствующей степени закрепления. На фиг. 9 разброс экспериментальных точек не является помехой или ошибкой эксперимента, а означает влияние использования различных времени отверждения 18, температуры отверждения 16, дозы ПЭМАК и молекулярной массы ПЭМАК. Как отмечено выше, указанные с помощью кружков результаты соответствуют использованию Н-ПЭМАК и указанные с помощью квадратиков результаты соответствуют использованию В-ПЭМАК. Идеальным результатом является отсутствие прочности во влажном состоянии и степень закрепления, равная 1 (соответствуют правому нижнему углу на фиг. 9). Листы целлюлозы, обладающие ИПВ (индекс прочности при растяжении во влажном состоянии), равном менее примерно 2 Н·м/г, легко поддавались репульпированию в стандартной лабораторной мельнице, тогда как для листов целлюлозы, обладающих ИПВ, равным 3 Н·м/г, необходимо диспергирование в более жестких условиях. В случае использования обладающего высокой молекулярной массой полимера, В-ПЭМАК, во всех случаях, кроме одного, степени закрепления являлись высокими. Основным затруднением при использовании В-ПЭМАК являлось поддержание низкого значения ИПВ и, таким образом, обеспечение репульпируемости. В отличие от этого, при использовании Н-ПЭМАК значения ИПВ являлись низкими, однако во многих случаях степени закрепления являлись слишком низкими. При попытках обеспечения степеней закрепления, равных более 0,8, и значений ИПВ < 3 Н·м/г, обнаружено, что можно обеспечить высокие степени закрепления и низкие прочности во влажном состоянии. Однако результаты, представленные на фиг. 9, не указывают на количества добавленного полимера, температуры отверждения 16 или время отверждения 18.

Экспериментальные результаты, представленные на фиг. 9, показывают, что существуют условия проведения отверждения, обеспечивающие высокие степени закрепления и низкие значения ИПВ (т. е. хорошую репульпируемость). Однако при проведении исследования процедуры обработки существует

множество регулируемых параметров, включая молекулярную массу полимера, количество полимера, нанесенного на необработанную подложку 10, значение рН полимерного компонента 12, наносимого на необработанную подложку 10, время отверждения 18 и температуру отверждения 16. Если не ограничиваться теоретическими соображениями, то можно предположить, что одной возможной причиной увеличения значения ИПВ во время проведения отверждения является превращение фрагментов янтарной кислоты в соответствующие фрагменты янтарного ангидрида. Степень превращения при образовании фрагментов янтарного ангидрида из соответствующих фрагментов янтарной кислоты в настоящем изобретении определена с помощью безразмерного параметра бета, значение которого находится в диапазоне от 1 до 0. Параметр бета означает долю фрагментов янтарной кислоты, которые превращены во фрагменты янтарного ангидрида, это превращение может происходить во время проведения отверждения. Полагают, что параметр бета является единственным приемлемым параметром для определения протекания отверждения во время нагревания обработанной целлюлозной массы.

Поскольку отсутствует возможность точного определения значения параметра бета для отвержденных листов целлюлозы, предлагаемых в настоящем изобретении, для оценки значений параметра бета, соответствующих различным условиям проведения отверждения, использовали приведенные ниже уравнения 1 и 2. Реакция образования янтарного ангидрида из янтарной кислоты является мономолекулярной реакцией первого порядка. Поэтому значение параметра бета зависит от времени отверждения 18 и температуры отверждения 16, но не зависит от массовой доли ПЭМАК (или другого полимера) в листе целлюлозы. Выражение для параметра бета, как функции от времени отверждения 18, t , представлено с помощью уравнения 1, где k_f обозначает константу скорости реакции образования ангидрида. Зависимость константы скорости от температуры представлено с помощью уравнения Аррениуса, представленного, как уравнение 2. Для использования уравнения 1 температуру целлюлозной массы можно определить в виде функции от время отверждения 18, поэтому в уравнении 1 k_f можно выразить, как функцию от времени. Если при проведении отверждения отсутствуют подробные результаты для температуры/времени отверждения, то предполагают протекание

изотермической реакции отверждения и значение параметра бета оценивают с использованием уравнения 3. Два других предположения, которые использовали, заключались в том, что реакция являлась необратимой и скорость переноса воды при ее удалении из целлюлозной массы не определяла скорость протекания реакции. Эти два предположения являются разумными, поскольку при проведении экспериментов значения параметра бета являлись низкими (в большинстве случаев намного менее 0,2) и слой нанесенного на поверхность подложки полимера являлся тонким.

Уравнение 1.
$$\beta = 1 - \exp\left(-\int_0^t k_p t\right)$$

10 Уравнение 2.
$$k_p = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Уравнение 3.
$$\beta = 1 - \exp(-k_p t)$$

В случае пленок ПЭМАК (при отсутствии целлюлозы), полученных путем сушки растворов, обладающих значением рН, равным 4, использовавшаяся энергия активации была равна $E_a = 50$ кДж/моль, и предэкспоненциальный множитель был равен $A = 1,24 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$. Указанное в литературе значение энергии активации для ПЭМА равно 56 кДж/моль и для чередующегося сополимера простого винилметилового эфира с малеиновым ангидридом оно равно 78,7 кДж/моль. Параметр бета является подходящим параметром для описания степени отверждения, поскольку он учитывает и время отверждения 18, и температуру отверждения 16. Однако в экспериментальных результатах, приведенных в настоящем изобретении, вместо фактического исследования кинетики реакции образования ангидрида для оценки кинетики реакции образования ангидрида используют параметр бета. Полагают, что индекс прочности при растяжении во влажном состоянии для обработанной с помощью ПЭМАК листа целлюлозы увеличивается с увеличением произведения количества нанесенного полимера, значения параметра гамма для закрепленного количества (выраженного в мэкв./г), параметра гамма для нанесенного количества и степени отверждения, параметра бета.

30 На фиг. 10 представлен график с логарифмическими координатами на обеих осях, показывающий зависимость полученных в эксперименте индексов прочности при растяжении во влажном состоянии для обработанной с помощью В-ПЭМАК целлюлозной массы от произведения значений параметров бета и

гамма. Значения параметра гамма для нанесенного количества (Γ_a) определяли на основании количества добавленного полимера, а не количества закрепленного полимера, значения параметра бета получали путем подставления в уравнение 3, приведенное выше, использующихся в экспериментах времени отверждения 18 и температуры отверждения 16. С помощью незаштрихованных квадратиков 5 представлены результаты экспериментов, где количества нанесенного полимера являлись чрезвычайно высокими, где Γ_a было равно $> 0,4$ мэkv./г или соответствовало > 25 кг добавленного ПЭМА в пересчете на одну метрическую тонну сухой целлюлозной массы. С помощью заштрихованных квадратиков 10 представлены результаты экспериментов, где количества нанесенного полимера являлись значение Γ_a было меньше или равно $0,4$ мэkv./г. Прямая пунктирная линия, соответствующая аппроксимации экспериментальных точек на фиг. 10, указывает на степенную зависимость индекса прочности при растяжении во влажном состоянии от произведения значений параметров бета и гамма.

15 Эмпирическую аппроксимирующую функцию рассчитывали с помощью уравнения 4, приведенного ниже, где ИПВ означает индекс прочности при растяжении во влажном состоянии, где $b = 0,6$ и $a = 70$ Н·м/г. Горизонтальная линия, представленная на фиг. 10, соответствует ИПВ = 3 Н·м/г. Большинство результатов, полученных с использованием высокой дозы (т. е. незаштрихованные квадратик), находятся ниже линии степенной зависимости. 20 Представленная на фиг. 10 линия степенной зависимости соответствует зависимости индексов прочности при растяжении во влажном состоянии от произведения значений параметров бета и гамма при условиях, когда степень закрепления является чрезвычайно высокой и где $\Gamma < 0,4$ мэkv./г. На фиг. 10 25 степень закрепления $\beta\Gamma_{a3} = 0,052$ мэkv./г соответствует индексу прочности при растяжении во влажном состоянии, равному 3 Н·м/г, это соответствует точке пересечения горизонтальной линии, соответствующей ИПВ = 3 Н·м/г, с линией степенной зависимости. Это значение $\beta\Gamma_{a3}$ можно использовать в качестве средства для выбора условий проведения отверждения при проведении 30 обработки в более крупном масштабе. Соответствующее значение $\beta\Gamma_{a2}$ равно $0,0027$ мэkv./г, оно означает более консервативные условия, где $\beta\Gamma_{a2}$ означает значение $\beta\Gamma_a$, соответствующее индексу прочности при растяжении во влажном состоянии, равному 2 Н·м/г.

$$ИПВ = a \cdot \frac{\beta\Gamma}{\text{мэкв./г}}^b$$

Уравнение 4.

На фиг. 11 представлено сопоставление зависимостей индекса прочности при растяжении во влажном состоянии от значения $\beta\Gamma_a$ для трех случаев: жесткая целлюлоза с добавлением обладающего высокой молекулярной массой полимера (пунктирная линия, расположенная вблизи оси Y, беленая целлюлоза из древесины мягких пород + В-ПЭМАК), жесткая целлюлоза с добавлением обладающего более низкой молекулярной массой полимера (кружки, беленая целлюлоза из древесины мягких пород + Н-ПЭМАК) и более мягкая целлюлоза с добавлением обладающего высокой молекулярной массой полимера (ромбы, беленая целлюлоза из древесины жестких пород + В-ПЭМАК). Для всех трех комбинаций наблюдается степенная зависимость, коэффициент наклона каждой равен 0,6. Однако в случае менее прочных комбинаций зависимости смещены вправо, это дает более высокие значения $\beta\Gamma_{a2}$ и $\beta\Gamma_{a3}$. Рекомендуется проводить лабораторные исследования листов бумаги ручного отлива с получением зависимостей, соответствующих представленным на фиг. 10 и 11, для каждой комбинации полимера и подложки, чтобы можно было определить значения $\beta\Gamma_{a2}$ и/или $\beta\Gamma_{a3}$ для каждой конкретной комбинации полимера и подложки. В приведенной ниже таблице приведены результаты, представленные на фиг. 11.

Таблица 1

Полимер	Целлюлозная масса	a (Н·м/г)	b	$\beta\Gamma_2$ (мэкв./г)	$\beta\Gamma_3$ (мэкв./г)
В-ПЭМАК	древесина мягких пород	70	0,6	0,0027	0,0052
Н-ПЭМАК	древесина мягких пород	45	0,6	0,0056	0,011
В-ПЭМАК	древесина твердых пород	30	0,6	0,011	0,022

На основании степенных зависимостей, представленных на фиг. 11, получали коэффициенты степенной зависимости для уравнения 4 и соответствующие предельные значения для репульпирования, значение $\beta\Gamma_{a2}$, обеспечивающее индекс прочности при растяжении во влажном состоянии, равный 2 Н·м/г, и значение $\beta\Gamma_{a3}$, обеспечивающее индекс прочности при растяжении во влажном состоянии, равный 3 Н·м/г.

Хотя настоящее изобретение описано со ссылкой на конкретные варианты его осуществления, предполагается, что для специалистов в данной области техники очевидны многочисленные другие формы и модификации.

Подразумевается, что способы и продукты, описанные в настоящей заявке, включают все такие очевидные формы и модификации, которые соответствуют истинному объему настоящего изобретения.

ПЕРВОНАЧАЛЬНАЯ ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Обработанная подложка, включающая:

лигноцеллюлозу;

5 полимер, закрепленный на лигноцеллюлозе, при этом образуется обработанная подложка, где полимер содержит сукцинатный фрагмент, который может обратимо меняться с переходом от фрагмента янтарного ангидрида к фрагменту янтарной кислоты и в обратном направлении, где обработанная подложка обладает индексом прочности при растяжении во влажном состоянии, равным
10 примерно 3 Ньютон·метр/грамм (Н·м/г) или менее.

2. Обработанная подложка по п. 1, где:

полимер содержит сополимер малеинового ангидрида, малеиновой кислоты или их комбинаций с мономером, выбранным из группы следующих: акриловая
15 кислота, метакриловая кислота, стиролсульфоновая кислота, винилсульфоновая кислоты, акриламидометилпропансульфоновая кислота, соль диаллилдиметиламмония, соль акрилоилэтилтриметиламмония, акрилоилэтилдиметиламин, соль этакрилоилэтилтриметиламмония, этакрилоилэтилдиметиламин, соль метакрилоилэтилтриметиламмония,
20 метакрилоилэтилдиметиламин, соль акриламидопропилтриметиламмония, акриламидопропилдиметиламин, соль метакриламидопропилтриметиламмония, метакриламидопропилдиметиламин, винилформамид, виниламин, акриламид, метакриламид, N-алкилакриламид, винилформамид, этилен, метилвиниловый эфир, октадецен, стирол, изобутилен и их смеси.

25

3. Обработанная подложка по п. 1, где:

полимер выбран из числа следующих: сополимер этилена с малеиновой кислотой, сополимер бутадиена с малеиновой кислотой и их комбинации.

30 4. Обработанная подложка по п. 1, где полимером является гомополимер, образованный из малеиновой кислоты или малеинового ангидрида.

5. Обработанная подложка по любому из п.п. 1-4, где:
параметр гамма для закрепленного количества (Γ_f) означает количество
полимера, закрепленного на обработанной подложке, выраженное в количестве
миллиэквивалентов титруемых карбоксигрупп, содержащихся в полимере, в
5 пересчете на 1 г сухой обработанной подложки (мэкв./г), и где значение Γ_f равно
не менее примерно 0,001 мэкв. в пересчете на 1 г сухой обработанной подложки.

6. Обработанная подложка по любому из п.п. 1-4, где:
обработанная подложка включает древесную массу.

10

7. Обработанная подложка по любому из п.п. 1-4, где:
обработанная подложка включает крафт-целлюлозу.

8. Обработанная подложка по любому из п.п. 1-4, где полимер обладает
15 среднемассовой молекулярной массой, равной от примерно 2 до примерно 10000
кДа.

9. Обработанная подложка по любому из п.п. 1-4, где обработанная
подложка обладает индексом прочности при растяжении во влажном состоянии,
20 равным примерно 2 Н·м/г или менее.

10. Способ получения обработанной подложки, способ включает стадии:
нанесения полимерного компонента на необработанную подложку с получением
комбинации полимер-подложка, где необработанная подложка включает
25 лигноцеллюлозу, полимерный компонент включает полимер, и где полимер
содержит сукцинатный фрагмент, который может обратимо меняться с
переходом от фрагмента янтарного ангидрида к фрагменту янтарной кислоты и в
обратном направлении;
закрепления полимера на необработанной подложке путем нагревания
30 комбинации полимер-подложка при температуре отверждения, равной примерно
100°C или выше, в течение некоторого времени отверждения с получением
обработанной подложки; и

прекращения нагревания комбинации полимер-подложка, когда обработанная подложка обладает индексом прочности при растяжении во влажном состоянии, равным примерно $3 \text{ Н}\cdot\text{м}/\text{г}$ или менее, и когда значение параметра гамма для закрепленного количества (Γ_f) для обработанной подложки равно примерно 0,001 мэкв. или более в пересчете на 1 г сухой обработанной подложки, где параметр Γ_f означает количество полимера, закрепленного на обработанной подложке, выраженное в количестве миллиэквивалентов титруемых карбоксигрупп, содержащихся в полимере, в пересчете на 1 г сухой обработанной подложки.

10

11. Способ по п. 10, дополнительно включающий:

установление значения рН комбинации полимер-подложка равным от примерно 2 до примерно 5, и

15 где закрепление полимера на необработанной подложке включает нагревание полимерного компонента и необработанной подложки при температуре отверждения, где температура отверждения равна примерно 150°C или выше.

12. Способ по п. 10, где:

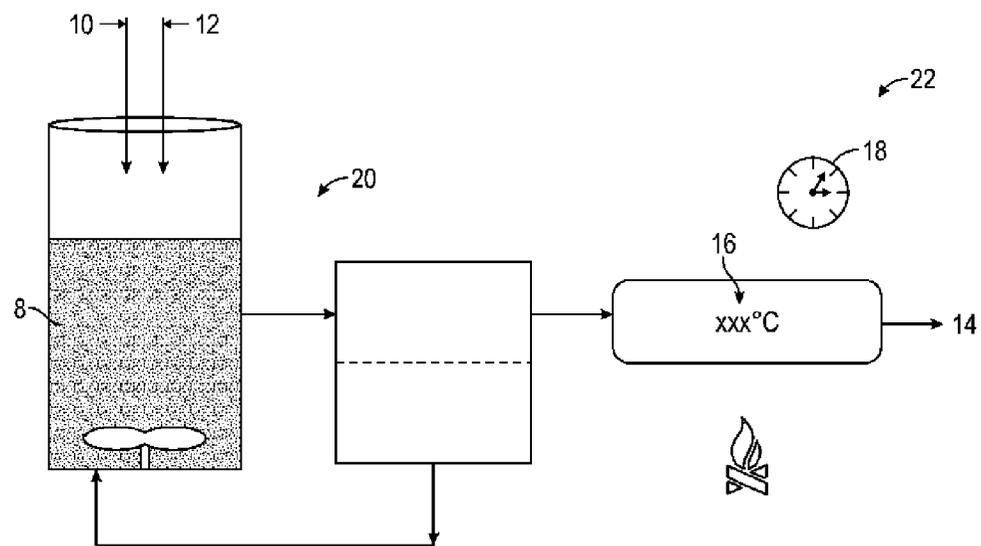
20 нагревание обработанной подложки прекращают, когда произведение значений параметров бета и гамма обработанной подложки ($\beta\Gamma_a$) меньше или равно произведению значений параметров бета и гамма, соответствующих индексу прочности обработанной подложки при растяжении во влажном состоянии, равном $3 \text{ Н}\cdot\text{м}/\text{г}$ ($\beta\Gamma_{a3}$), где параметр бета (β) означает полное количество фрагментов янтарного ангидрида, содержащихся в полимере, делённое на

25 полное количество сукцинатных фрагментов, содержащихся в полимере, и параметр гамма для нанесенного количества (Γ_a) для обработанной подложки означает количество полимера, добавленное к необработанной подложке, выраженное в количестве миллиэквивалентов в пересчете на 1 г сухой обработанной подложки.

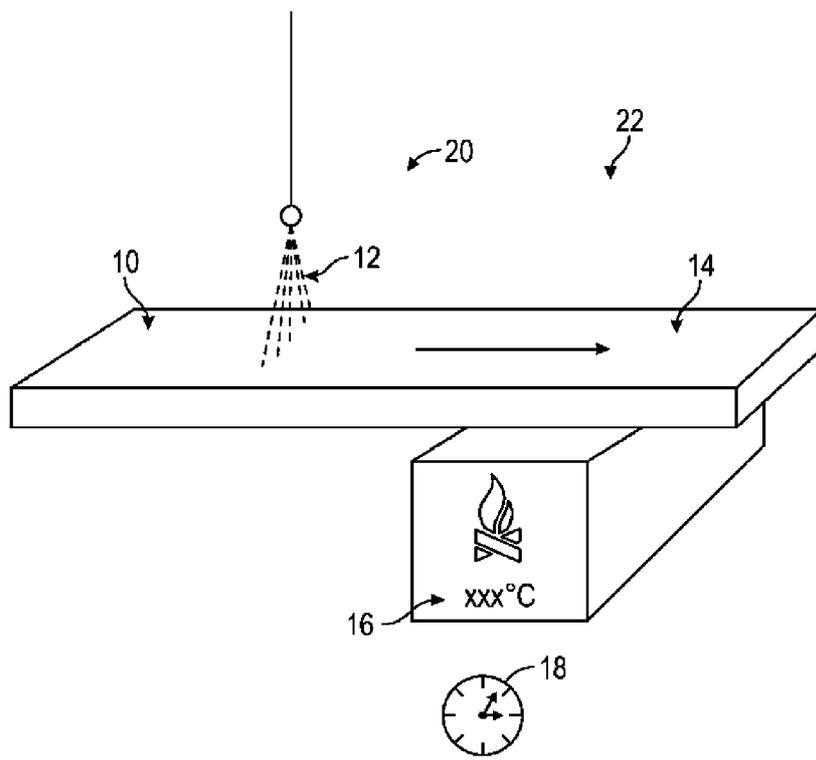
30

13. Способ по п. 10, где:

прекращение нагревания включает получение обработанной подложки, где обработанная подложка обладает индексом прочности при растяжении во влажном состоянии, равным примерно 2 Н·м/г или менее.



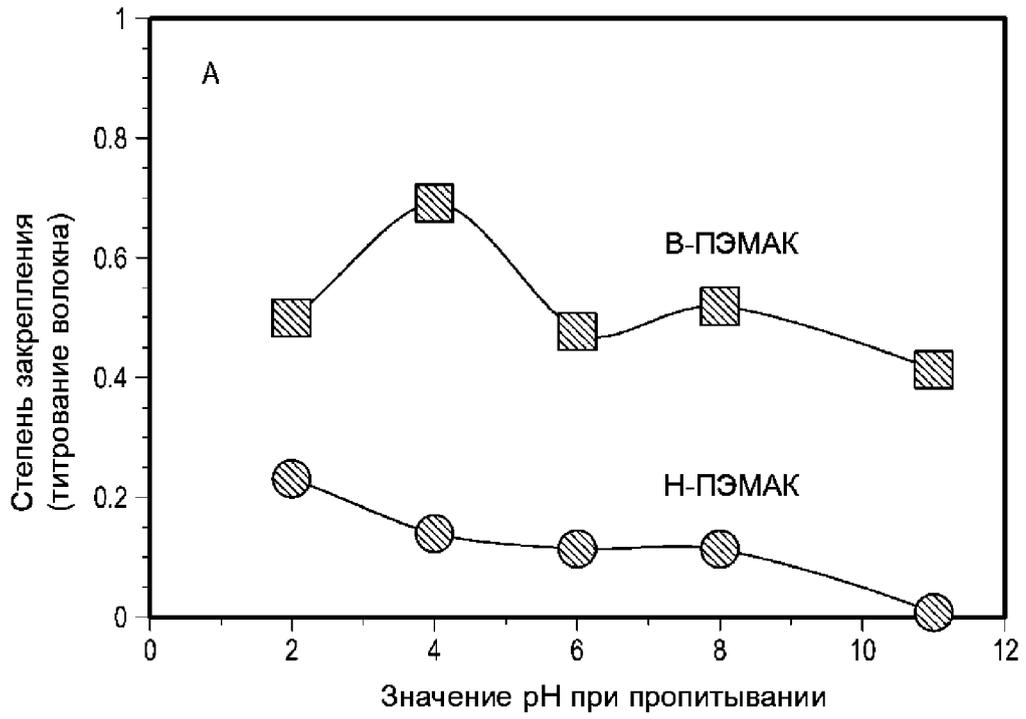
Фиг. 1



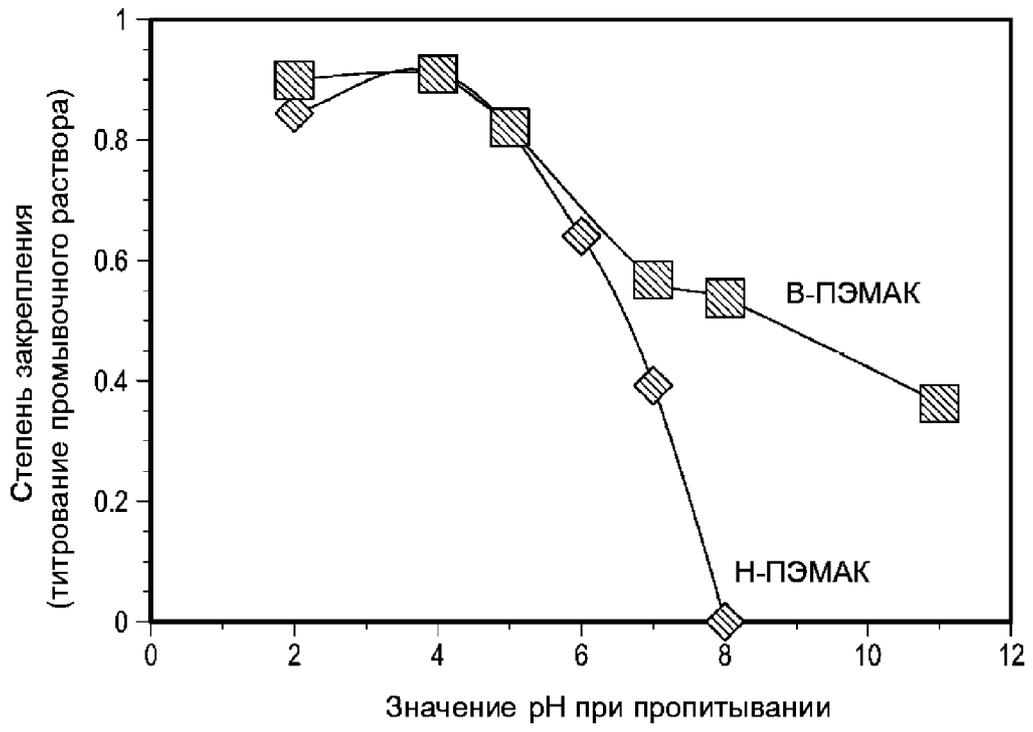
Фиг. 2



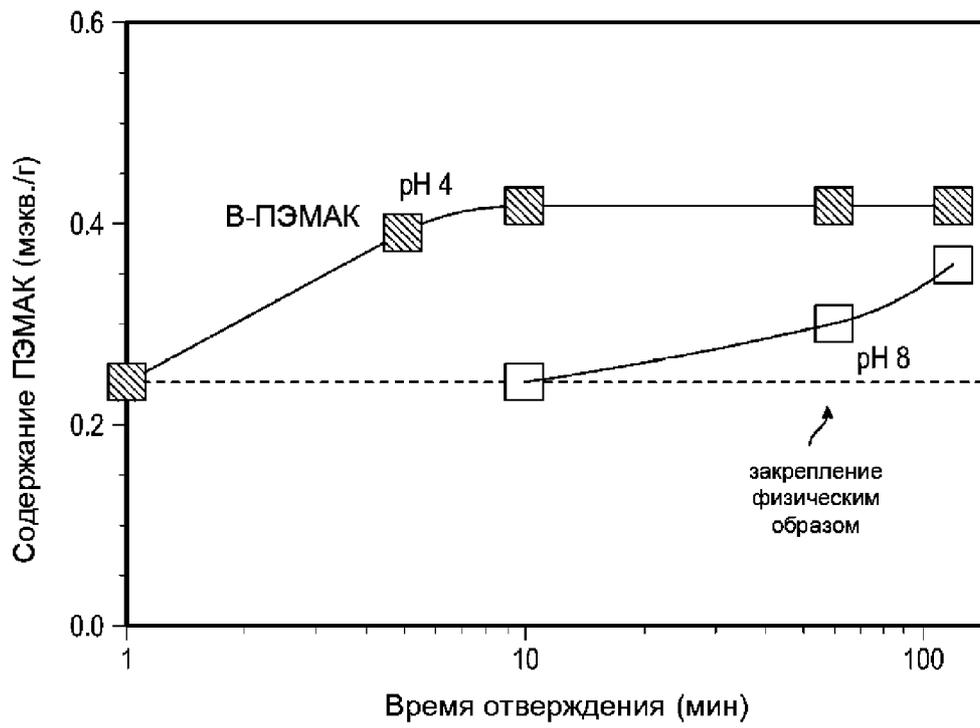
Фиг. 3



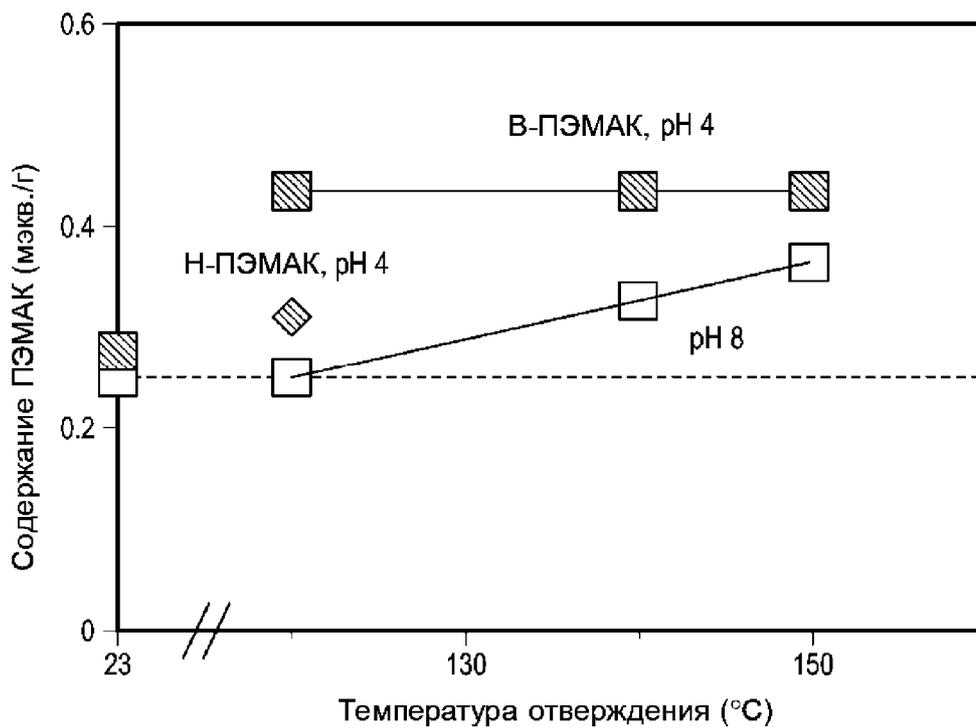
Фиг. 4



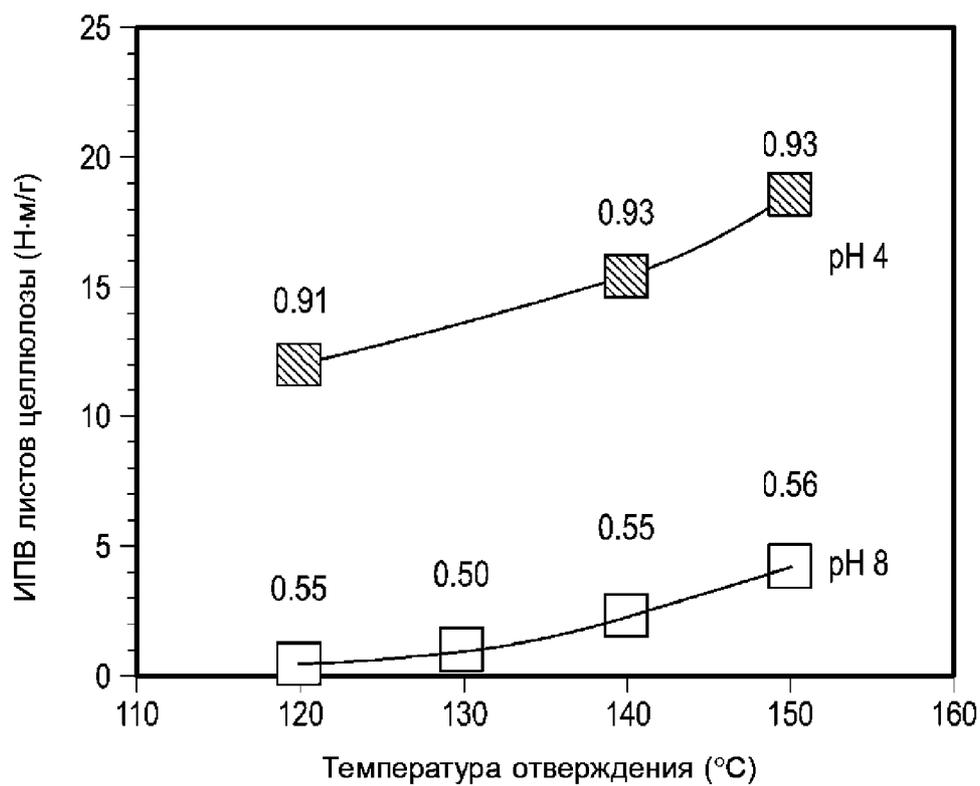
Фиг. 5



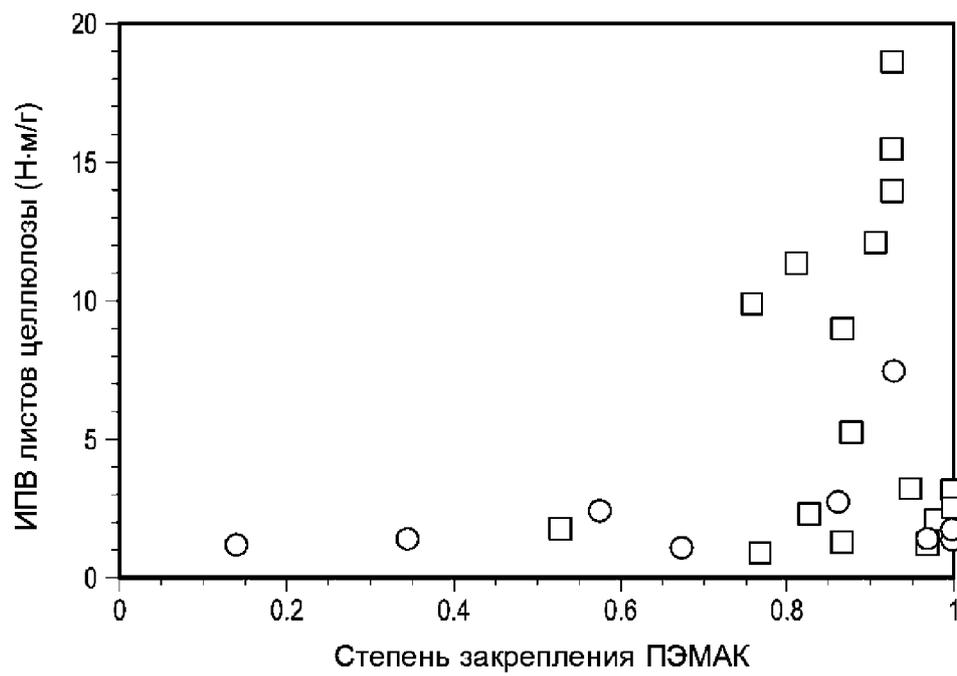
Фиг. 6



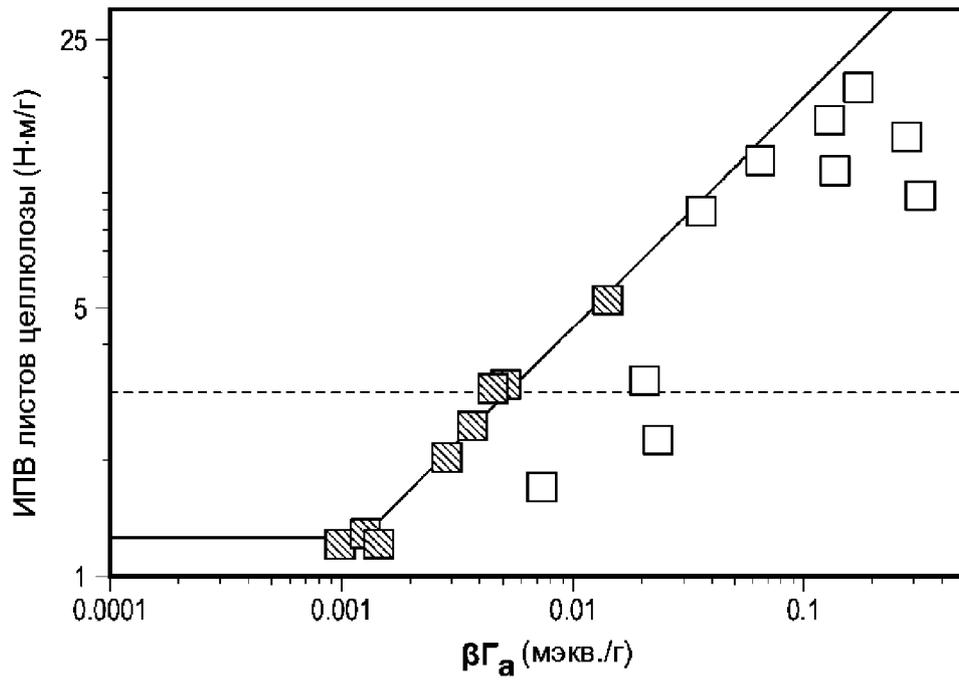
Фиг. 7



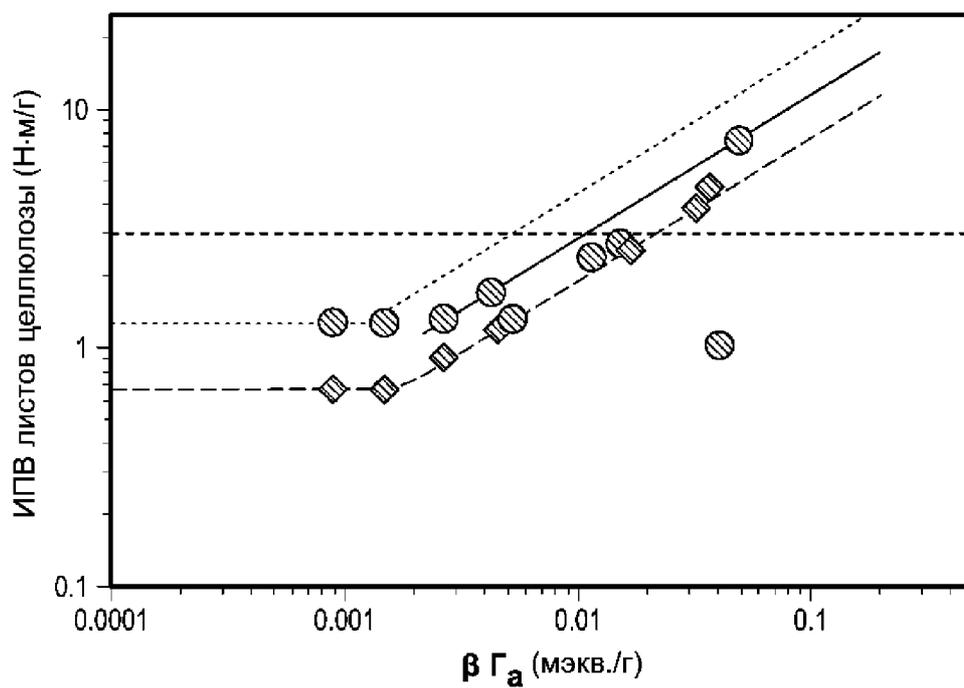
Фиг. 8



Фиг. 9



Фиг. 10



Фиг. 11