

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202490086 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.03.25

(51) Int. Cl. *D21H 17/56* (2006.01)
D21H 17/37 (2006.01)
C08F 226/06 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2022.06.29

(54) СОДЕРЖАЩИЕ N-ВИНИЛЛАКТАМ ПОЛИМЕРЫ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫЕ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ БУМАГИ

(31) 63/202,903; 17/809,275

(32) 2021.06.29; 2022.06.28

(33) US

(86) PCT/US2022/073245

(87) WO 2023/279015 2023.01.05

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

(72) Изобретатель:

Гу Цюймин, Абдаллах Субох, Боркар
Сачин (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 содержащие N-виниллактамы полимеры на основе поливиниламина, способы получения содержащих N-виниллактамы полимеров на основе поливиниламина и способы изготовления бумаги. Типичный способ получения содержащего N-виниллактамы полимера на основе поливиниламина включает проведение реакции радикальной полимеризации виниламидного мономера, винилового мономера, содержащего амидную функциональную группу, и необязательно винилового мономера, который содержит карбоксигруппу, с получением преполимера. Кроме того, способ включает гидролиз преполимера при условиях щелочной среды с получением содержащего N-виниллактамы полимера на основе поливиниламина.

202490086
A1

202490086
A1

СОДЕРЖАЩИЕ N-ВИНИЛЛАКТАМ ПОЛИМЕРЫ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫЕ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ БУМАГИ

5

ПЕРЕКРЕСТНАЯ ССЫЛКА НА РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

По настоящей заявке испрашивается преимущество по предварительной заявке U.S. № 62/022903, поданной 29 июня 2021 г., и непредварительной заявке U.S. № 17/809275, поданной 28 июня 2022 г., которые во всей их полноте
10 включены в настоящее изобретение в качестве ссылки.

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Варианты осуществления, описанные в настоящем изобретении, относятся к способам получения содержащих N-виниллактам полимеров на основе поливиниламина, таких как амфотерные тройные сополимеры на основе
15 поливиниламина, и к способам изготовления бумаги, проводимым с применением полученных полимеров на основе виниламина в качестве добавок, придающих прочность в сухом состоянии, добавок, придающих прочность во влажном состоянии, удерживающих средств, обезвоживающих средства и/или агентов для подавления образования отложений смолы и липких материалов.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Поливиниламин использовали во многих отраслях промышленности и в фармацевтике. В бумажной промышленности продукты на основе поли(виниламина) использовали в качестве добавок для повышения прочности в
25 сухом и во влажном состоянии для улучшения прочности бумаги и картона и в качестве удерживающих/обезвоживающих средств с целью улучшения нормальной работы и производительности бумагоделательной машины. Поливиниламин обычно является линейным гомополимером и он обычно содержит свободные аминогруппу и формамидную группу, если преполимер - поливинилформамид не является полностью гидролизированным.

30 Существуют известные способы изготовления бумаги с использованием полимерных флокулянтов, включая катионогенный полимер на основе поливиниламина, включающий структуру амидина. Кроме того, существуют известные способы изготовления бумаги, в которых используют полимеры,

содержащие лактамную функциональную группу, которые получают по реакции свободнорадикальной полимеризации N-винилформамида (NVF) и акрилонитрила с последующим гидролизом с использованием концентрированной хлористоводородной кислоты и нагреванием с получением циклизованного амида. Также существуют известные способы получения полимеров на основе поливиниламина, включающих в качестве структурных звеньев 5-членные лактамы, содержащих более 20 мол.% лактамных функциональных групп, проводимые путем реакции свободнорадикальной полимеризации NVF и акриламида и последующего гидролиза в кислой среде.

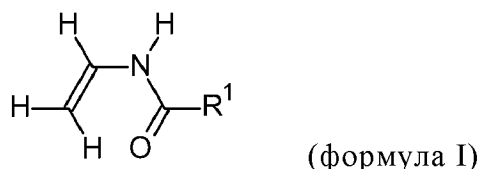
10 Кроме того, хотя известно, что карбоксигруппы полиакриловой кислоты могут вступать в реакцию с соседними аминогруппами с образованием лактамного кольца, недостаточная степень превращения при проведении реакции приводит к образованию низкого количества включающих кольца лактамов, обладающих известными необходимыми физическими характеристиками.

15 Кроме того, хотя существуют известные способы получения полимеров, содержащих пять разных функциональных групп, проводимые с использованием алкилакрилата в качестве сомономера для проведения полимеризации с NVF и акриловой кислотой по реакции свободнорадикальной полимеризации, в таких способах используют обладающие короткой цепью акрилаты, которые являются летучими и необходимы осторожное обращение с ними, их транспортировка и хранение.

20 Соответственно, желательно разработать способ получения полимеров на основе поливиниламина, которые включают в качестве структурных звеньев 5-членные виниллактамы, содержащие более 10 мол.% N-виниллактама, который являются подходящим с технической точки зрения, и представляет собой экономичную альтернативу существующим в настоящее время способам. Кроме того, желательно разработать способ получения полимеров на основе поливиниламина, которые включают в качестве структурных звеньев 5-членные виниллактамы, путем проведения реакции свободнорадикальной полимеризации винилформамида и акриламида и последующего щелочного гидролиза.

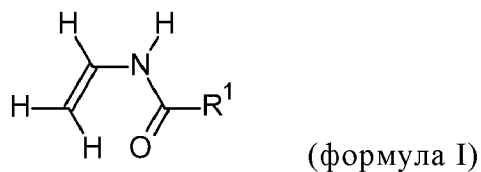
КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к содержащим N-виниллактамам полимерам на основе поливиниламина, способам получения содержащих N-виниллактамм полимеров на основе поливиниламина и к способам изготовления бумаги. Типичный способ получения содержащего N-виниллактамм полимера на основе поливиниламина включает проведение реакции радикальной полимеризации (i) первого мономера формулы I,



в которой R¹ обозначает H или C₁-C₆-алкил, и (ii) второго мономера, которым является виниловый мономер, содержащий амидную функциональную группу; и необязательно (iii) третьего мономера - моноэтиленовоненасыщенной карбоновой кислоты, моноэтиленовоненасыщенной сульфоновой кислоты или моноэтиленовоненасыщенной фосфоновой кислоты, или их солевых форм с получением преполимера. Типичный способ дополнительно включает гидролиз преполимера при условиях щелочной среды с получением содержащего N-виниллактамм полимера на основе поливиниламина.

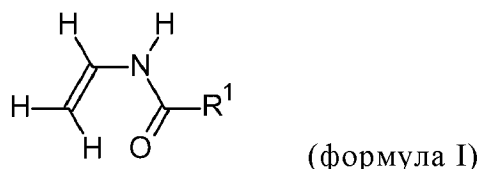
В другом варианте осуществления раскрыт способ изготовления бумаги. Способ включает предоставление содержащего N-виниллактамм полимера на основе поливиниламина, полученного путем проведения реакции радикальной полимеризации: (i) первого мономера формулы I,



в которой R¹ обозначает H или C₁-C₆-алкил, и (ii) второго мономера, которым является виниловый мономер, содержащий амидную функциональную группу, и необязательно (iii) третьего мономера - моноэтиленовоненасыщенной карбоновой кислоты, моноэтиленовоненасыщенной сульфоновой кислоты или моноэтиленовоненасыщенной фосфоновой кислоты, или их солевых форм с получением преполимера. Способ дополнительно включает гидролиз преполимера при условиях щелочной среды с получением содержащего N-виниллактамм полимера на основе поливиниламина. Способ также включает

добавление к целлюлозным волокнам содержащего N-виниллактама полимера на основе поливиниламина в эффективном количестве для ускорения обезвоживания целлюлозных волокон и для увеличения удерживания целлюлозными волокнами мелкодисперсных частиц и наполнителей.

5 В еще одном варианте осуществления типичный содержащий N-виниллактама полимер на основе поливиниламина получают путем проведения реакции радикальной полимеризации (i) первого мономера формулы I,



10 в которой R¹ обозначает H или C₁-C₆-алкил, и (ii) второго мономера, которым является виниловый мономер, содержащий амидную функциональную группу, и необязательно (iii) третьего мономера - моноэтиленовоненасыщенной карбоновой кислоты, моноэтиленовоненасыщенной сульфоновой кислоты или моноэтиленовоненасыщенной фосфоновой кислоты, или их солевых форм с получением преполимера; и гидролиза преполимера при условиях щелочной
15 среды с получением содержащего N-виниллактама полимера на основе поливиниламина.

Настоящее краткое изложение предназначено для введения в упрощенной форме некоторых понятий, которые дополнительно описаны ниже в подробном описании изобретения. Настоящее краткое изложение не предназначено для
20 установления необходимых или важных признаков заявленного объекта, оно также не предназначено для использования для определения объема заявленного объекта.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

25 Приведенное ниже подробное описание по существу является лишь иллюстративным и не предназначено для ограничения вариантов осуществления заявленного объекта или практического осуществления и применения таких вариантов осуществления. При использовании в настоящем изобретении термин "типичный" означает "использующийся в качестве примера частного случая или иллюстрации". Любое воплощение, описанное в настоящем изобретении, как
30 типичное, необязательно является более предпочтительным или благоприятным, чем другие воплощения. Кроме того, не следует ограничиваться никакими

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

5 При использовании в настоящем изобретении термины в единственном числе или термины во множественном числе означают один или большее количество, если не указано иное. Термин "или" может являться объединяющим или разъединяющим. Открытые термины, такие как "включать", "включающий", "содержать", "содержащий" и т. п. означают "включающий". Термин "примерно"

10 при использовании применительно к числовому значению в настоящем описании и формуле изобретения означает интервал точности, известный и приемлемый для специалиста в данной области техники. Обычно такой интервал точности составляет $\pm 10\%$. Таким образом, "примерно 10" означает от 9 до 11. В настоящем описании все числовые значения, указывающие количества,

15 отношения количеств материалов, физические характеристики материалов и/или применение, следует понимать, как модифицированные термином "примерно", если явно не указано иное. При использовании в настоящем изобретении "%", описанные в настоящем изобретении, означают массовые проценты, если не

20 указано иное.

20 Как описано в настоящем изобретении, настоящее изобретение относится к способам получения полимера на основе виниламина, такого как амфотерный тройной сополимер на основе поливиниламина, например, содержащий N-виниллактам полимер на основе поливиниламина. С помощью типичного

25 способа получают содержащий N-виниллактам тройной сополимер на основе поливиниламина, который содержит по меньшей мере пять функциональных групп, которые включают аминогруппу, лактамную, амидиновую, формамидную и карбоксилатную группу. В типичном способе используют две стадии: 1)

30 реакцию свободнорадикальной полимеризации винилформамида, винилового мономера, который содержит амидную группу, и необязательно винилового мономера, который содержит карбоксигруппу; и 2) щелочной гидролиз преполимера с получением растворимого в воде полимера на основе

виниламина.

В типичных вариантах осуществления способ обеспечивает преимущества по сравнению с существующими способами получения содержащего N-виниллактама полимера, в которых используют этилакрилат. В способе, описанном в настоящем изобретении, вместо этилакрилата используют виниловый мономер, который содержит амидную группу, такой как акриламид. Кроме того, с помощью способа, описанного в настоящем изобретении, получают продукт, обладающий таким же составом, как полученный существующими способами, несмотря на то, что не используют этилакрилат. Поэтому с помощью способа, описанного в настоящем изобретении, получают продукт, обладающий такими же характеристиками при использовании для изготовления бумаги, как полученный существующими способами, однако исключены недостатки, связанные с использованием алкилакрилата.

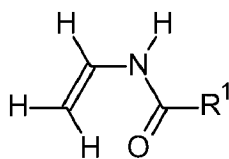
Кроме того, в типичных вариантах осуществления с помощью способа, описанного в настоящем изобретении, с использованием подходящего количества винилового мономера, который содержит амидную функциональную группу, получают содержащие N-виниллактама полимеры различных типов. Это отличается от существующих способов, в которых при производстве в промышленном масштабе используют летучий алкилакрилат.

В типичных вариантах осуществления настоящее изобретение относится к простому способу получения содержащих N-виниллактама полимеров, обладающих высокой чистотой. В типичном способе отсутствуют побочные реакции и образуется нежелательный побочный продукт.

Как это описано, в способе проводят реакцию свободнорадикальной полимеризации двух или трех мономеров: первого мономера, второго мономера и необязательно третьего мономера.

ПЕРВЫЙ МОНОМЕР

Первым мономером обычно может являться виниламидный мономер. В типичных вариантах осуществления первым мономером является мономер формулы I:



(формула I)

в которой R^1 обозначает H или C_1 - C_6 -алкил. Типичным первым мономером является виниламидный мономер. В типичных вариантах осуществления первым мономером может являться, но не ограничивается только ими, N-винилформамид, N-винилацетамид, N-метил-N-винилформамид и/или N-метил-N-винилацетамид. В некоторых типичных вариантах осуществления виниламидным мономером, используемым в способе, является N-винилформамид или N-винилацетамид. В конкретном типичном варианте осуществления виниламидным мономером, используемым в способе, является N-винилформамид.

10 В отношении формулы I примерами первого мономера формулы I являются N-винилформамид ($R^1 = H$), N-винилацетамид ($R^1 = C_1$ -алкил), N-винилпропионамид ($R^1 = C_2$ -алкил) и N-винилбутирамид ($R^1 = C_3$ -алкил). C_3 - C_6 -Алкилы могут являться линейными или разветвленными. Примером C_1 - C_6 -алкила является метил, этил, n-пропил, 1-метилэтил, n-бутил, 2-метилпропил, 3-метилпропил, 1,1-диметилэтил, n-пентил, 2-метилбутил, 3-метилбутил, 2,2-диметилпропил или n-гексил. В типичных вариантах осуществления R^1 обозначает H или C_1 - C_4 -алкил, например, H или C_1 - C_2 -алкил, например, H или C_1 -алкил, например, H, т. е. первым мономером является N-винилформамид.

20 В настоящем изобретении предусматривается, что первый мономер может включать смесь первых мономеров. В типичных вариантах осуществления доля первого мономера, в котором $R^1 = H$, в полном количестве всех первых мономеров формулы I составляет от 50 до 100%, например, от 70 до 100%, например, от 85 до 100% или от 95 до 100%.

ВТОРОЙ МОНОМЕР

25 В типичных вариантах осуществления вторым мономером является мономер, который содержит амидную группу. Так, например, вторым мономером может являться виниловый мономер, который содержит амидную функциональную группу. Такие виниловые мономеры включают, но не ограничиваются только ими, акриламид, метакриламид, трет-бутилакриламид, N-алкилакриламид, N-алкилметакриламид и N-этилакриламид. В некоторых вариантах осуществления вторым мономером является акриламид.

30 В настоящем изобретении предусматривается, что второй мономер может включать смесь вторых мономеров.

ТРЕТИЙ МОНОМЕР

Как описано выше, реакцию свободнорадикальной полимеризации можно провести с использованием первого мономера, второго мономера и необязательно третьего мономера. Если третий мономер используют, то им может являться моноэтиленовоненасыщенная карбоновая кислота, моноэтиленовоненасыщенная сульфоновая кислота или моноэтиленовоненасыщенная фосфоновая кислота, или их солевые формы. В типичных вариантах осуществления третьим мономером является моноэтиленовоненасыщенная карбоновая кислота или ее солевые формы.

10 Примерами третьего мономера, которым является моноэтиленовоненасыщенная карбоновая кислота или ее солевая форма, являются моноэтиленовоненасыщенные C₃-C₈-моно- или дикарбоновые кислоты или их солевые формы. Примерами являются акриловая кислота, акрилат натрия, метакриловая кислота, метакрилат натрия, диметилакриловая кислота, этилакриловая кислота, малеиновая кислота, фумаровая кислота, итаконовая кислота, мезаконовая кислота, цитраконовая кислота, метиленмалоновая кислота, аллилуксусная кислота, винилуксусная кислота или кротоновая кислота.

20 Примерами третьего мономера, которым является моноэтиленовоненасыщенная сульфоновая кислота или ее солевая форма, являются винилсульфовая кислота, акриламидо-2-метилпропансульфовая кислота, метакриламидо-2-метилпропансульфовая кислота, аллилсульфовая кислота, металлилсульфовая кислота, сульфозтилакрилат, сульфозтилметакрилат, сульфопропилакрилат, сульфопропилметакрилат, 2-гидрокси-3-метакрилоксипропилсульфовая кислота или стиролсульфовая кислота.

30 Примерами третьего мономера, которым является моноэтиленовоненасыщенная фосфоновая кислота или ее солевая форма, являются винилфосфовая кислота, монометиловый эфир винилфосфоновой кислоты, аллилфосфовая кислота, монометиловый эфир аллилфосфоновой кислоты, акриламидометилпропилфосфовая кислота или акриламидометиленфосфовая кислота.

В типичных вариантах осуществления третьим мономером является моноэтиленовоненасыщенная карбоновая кислота или моноэтиленовоненасыщенная сульфоновая кислота, или их солевые формы. Типичным третьим мономером является моноэтиленовоненасыщенная C₃-C₈-моно- или дикарбоновая кислота, моноэтиленовоненасыщенная сульфоновая кислота или винилфосфоновая кислота, или их солевые формы. Другим типичным третьим мономером является моноэтиленовоненасыщенная C₃-C₈-моно- или дикарбоновая кислота, винилсульфоновая кислота, акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота, метакриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота или винилфосфоновая кислота, или их солевые формы. Так, например, третьим мономером может являться моноэтиленовоненасыщенная C₃-C₈-моно- или дикарбоновая кислота или ее солевые формы. Типичным третьим мономером является акриловая кислота, метакриловая кислота, винилсульфоновая кислота или акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота, или их солевые формы. В предпочтительных вариантах осуществления третьим мономером является акриловая кислота или метакриловая кислота, или их солевые формы. Кроме того, типичным третьим мономером является акриловая кислота, акрилат натрия, метакриловая кислота или метакрилат натрия. В некоторых вариантах осуществления доля акриловой кислоты и метакриловой кислоты или их солевых форм в полном количестве всех третьих мономеров составляет от 5 до 100%, например, от 50 до 100%, например, от 80 до 100% или от 95 до 100%.

В некоторых вариантах осуществления третий мономер выбран из группы, состоящей из следующих: акриловая кислота, метакриловая кислота, винилсульфоновая кислота или 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота, или их солевые формы. Так, например, в некоторых вариантах осуществления третьим мономером является акриловая кислота или ее солевая форма, такая как акрилат натрия.

В настоящем изобретении предусматривается, что третий мономер может включать смесь третьих мономеров.

В вариантах осуществления, в которых способ включает проведение реакции радикальной полимеризации только первого мономера и второго мономера, т. е. в вариантах осуществления, в которых не используют третий

мономер, количество первого мономера составляет от 10 до 90 мол.%, тогда как количество второго мономера составляет от 10 до 90 мол.%. В некоторых типичных вариантах осуществления отношение количества первого мономера к количеству второго мономера может составлять 70:30, 60:40 или 50:50. В некоторых вариантах осуществления мономеры полимеризуют и получают преполимер, включающий только первый мономер и второй мономер.

В вариантах осуществления, в которых способ включает проведение реакции радикальной полимеризации первого мономера, второго мономера и третьего мономера, количество первого мономера составляет от 10 до 90%, количество второго мономера составляет от 10 до 90 мол.% и количество третьего мономера составляет от 1 до 40 мол.% в пересчете на количество всех мономеров, полимеризованных с получением преполимера. В некоторых типичных вариантах осуществления отношение количества первого мономера к количеству второго мономера может составлять 70:30, 60:40 или 50:50. В некоторых типичных вариантах осуществления отношение количества первого мономера:количество второго мономера:количество третьего мономера может составлять 70:20:10, 60:30:10 или 70:25:5. В некоторых вариантах осуществления мономеры полимеризуют и получают преполимер, включающий только первый мономер, второй мономер и третий мономер.

В некоторых вариантах осуществления количество первого мономера составляет не менее 10 мол.%, например, не менее 20 мол.%, например, не менее 30 мол.%, например, не менее 40 мол.%, например, не менее 50 мол.%, например, не менее 60 мол.%, например, не менее 70 мол.% или не менее 80 мол.%. В некоторых вариантах осуществления количество первого мономера составляет не более 90 мол.%, например, не более 80 мол.%, например, не более 70 мол.%, например, не более 60 мол.%, например, не более 50 мол.% или не более 40 мол.%.

В некоторых вариантах осуществления количество второго мономера составляет не менее 10 мол.%, например, не менее примерно 15 мол.%, например, не менее 20 мол.%, например, не менее 25 мол.%, например, не менее 30 мол.%, например, не менее 35 мол.%, например, не менее 40 мол.%, например, не менее 45 мол.%, например, не менее 50 мол.% или не менее 55 мол.%. В некоторых вариантах осуществления количество второго мономера

составляет не более 90 мол.%, например, не более 80 мол.%, например, не более 70 мол.%, например, не более 60 мол.%, например, не более 50 мол.%, например, не более 45 мол.%, например, не более 40 мол.%, например, не более 35 мол.%, например, не более 30 мол.%, например, не более 25 мол.% или не более 20 мол.%.

5 В некоторых вариантах осуществления, в которых используют третий мономер, количество третьего мономера составляет не менее 1 мол.%, например, не менее 2 мол.%, например, не менее 3 мол.%, например, не менее 4 мол.%, например, не менее 5 мол.%, например, не менее 8 мол.%, например, не менее 10 мол.%, например, не менее 12 мол.%, например, не менее 15 мол.% или не менее 20 мол.%. В некоторых вариантах осуществления количество третьего мономера составляет не более 40 мол.%, например, не более 30 мол.%, например, не более 20 мол.%, например, не более 15 мол.%, например, не более 12 мол.%, например, не более 10 мол.%, например, не более 8 мол.%, например, не более 5 мол.%,
10 например, не более 4 мол.%, например, не более 3 мол.% или не более 2 мол.%.

Для получения преполимера можно использовать реакцию свободнорадикальной полимеризации и ионной полимеризации. В типичном варианте осуществления используют реакцию свободнорадикальной полимеризации, проводимую в водном растворе. В типичных вариантах
20 осуществления подходящими для применения для получения композиции, раскрытой в настоящем изобретении, являются обычно использующиеся инициаторы радикальной полимеризации двух классов: инициаторы термической гомолитической диссоциации и окислительно-восстановительные инициаторы. Первый класс включает азоинициаторы или пероксидные инициаторы, например, 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорид, 2,2'-азобис(2-метилпропионитрил), бензоилпероксид, трет-бутилгидропероксид и трет-бутилпероксид. Последний класс включает комбинации окислителей (таких как персульфаты, пероксиды и перкарбонаты) с подходящими восстановителями, такими как соли железа(II) или сульфиты. Так, например, 2,2'-азобис-2-амидинопропан можно использовать в качестве инициатора в количестве,
25 равном от 0,01 до 10 мас.% в пересчете на полное количество мономеров. В типичном варианте осуществления реакцию полимеризации проводят в воде. В

других вариантах осуществления реакцию полимеризации проводят в смеси вода-растворитель.

В типичном варианте осуществления реакцию полимеризации проводят при температуре проведения реакции, равной от 60 до 95°C, например, от 65 до 85°C, например, от 70 до 80°C.

В типичном варианте осуществления гидролиз преполимера проводят при условиях щелочной среды с использованием гидроксида натрия или гидроксида калия. Количество гидроксида натрия составляет от 50 до 200 мол.%, например, от 80 до 150 мол.%, например, от 100 до 140 мол.% или от 110 до 130 мол.% в пересчете на содержание винилформамида в полимере.

В типичном варианте осуществления щелочной гидролиз преполимера проводят при температуре проведения реакции, равной от 60 до 110°C, например, от 65 до 100°C, например, от 70 до 90°C или от 75 до 85°C.

В типичных вариантах осуществления щелочной гидролиз преполимера проводят в течение от 1 до 12 ч, например, в течение от 2 до 10 ч, например, в течение от 3 до 8 ч или в течение от 4 ч до 7 ч.

Как описано в настоящем изобретении, настоящее изобретение относится к способу изготовления бумаги. Типичный способ включает добавление к целлюлозным волокнам содержащего N-виниллактама полимера, описанного в настоящем изобретении, в эффективном количестве для ускорения обезвоживания целлюлозных волокон и для увеличения удерживания целлюлозными волокнами мелкодисперсных частиц и наполнителей. В типичном варианте осуществления эффективное количество составляет от 0,01 до 0,5 мас.% в пересчете на массу сухих целлюлозных волокон.

Типичный содержащий N-виниллактама полимер можно использовать в качестве добавок, придающих прочность в сухом состоянии, для бумаги и картона для ускорения обезвоживания целлюлозных волокон и для увеличения удерживания целлюлозными волокнами мелкодисперсных частиц и наполнителей во время проведения способа изготовления бумаги. Продукты обеспечивают обезвоживание, сравнимое с обеспечиваемым композицией предшествующего уровня техники и Hercobond® 6950, выпускающимся фирмой Solenis LLC. Содержащие N-виниллактама продукты, соответствующие вариантам осуществления, описанным в настоящем изобретении, являются

эффективными при использовании при обработке в количестве, составляющем от 0,01 мас.% до 0,5 мас.% в пересчете на массу сухой волокнистой массы.

Продукты также придают древесной волокнистой массе хорошую прочность в сухом состоянии.

5 Содержащие N-виниллактам полимеры, описанные в настоящем изобретении, также можно использовать в комбинации с другими композициями для улучшения характеристик полимеров. Типичная композиция или композиция, которые можно использовать в комбинации с содержащими N-виниллактам полимерами, описанными в настоящем изобретении, могут
10 являться катионогенными или анионогенными, или амфотерными, или неионогенными синтетическими или натуральными полимерами. Так, например, содержащие N-виниллактам полимеры можно использовать вместе с катионогенным крахмалом или амфотерным крахмалом для улучшения характеристик прочности бумажных изделий. Содержащие лактам полимеры,
15 описанные в настоящем изобретении, также можно использовать в комбинации с анионогенным полимером, таким как полиакриловая кислота, сополимер акриламида с акриловой кислотой или карбоксиметилцеллюлоза; катионогенным полимером, таким как сшитый полиамидоамин, полидиаллилдиметиламмонийхлорид или полиамин. Такие комбинации можно
20 использовать для образования полиэлектролитного комплекса для улучшения характеристик прочности бумажных изделий. Содержащие N-виниллактам полимеры, описанные в настоящем изобретении, также можно использовать в комбинации с полимерными соединениями, содержащими альдегидные функциональные группы, такими как глиоксалированные полиакриламиды,
25 альдегидцеллюлозы и содержащие альдегидные функциональные группы полисахариды. Отдельные композиции или любую комбинацию разных композиций можно наносить вместе с содержащими N-виниллактам полимерами, описанными в настоящем изобретении, или можно наносить последовательно до или после нанесения содержащих N-виниллактам
30 полимеров, описанных в настоящем изобретении. Отдельные композиции до использования можно смешивать с содержащими N-виниллактам полимерами, описанными в настоящем изобретении, с образованием смешанной композиции.

В приведенных ниже примерах описаны типичные варианты осуществления. Эти примеры приведены лишь для иллюстрации. Таким образом, из приведенного выше описания для специалистов в данной области техники должны быть очевидны различные модификации в дополнение к приведенным и описанным в настоящем изобретении.

ПРИМЕРЫ

Зарядовые плотности (Mütek) для вариантов осуществления ионизированных полимеров в настоящем изобретении измеряли при pH 7,0 по методике титрования коллоидов на основании содержания активных твердых веществ (%). Зарядовая плотность ("ЗП") (мэкв./г) представляет собой количество положительного заряда в пересчете на единицу массы, выраженное в миллиэквивалентах на грамм твердого продукта. Образец полимера титровали поливинилсульфатом калия ("ПВСК") до потенциала, равного 0 мВ, с помощью автоматического устройства для титрования (Brinkmann Titrimo) при фиксированной скорости титрования (0,1 мл/доза, 5 с) и для определения конечной точки использовали детектор заряда частиц Mütek (Model PCD 03, BTG, Muetek Analytic Inc., 2141 Kingston Ct., Marietta, GA, USA).

Относительную вязкость раствора ("ОВР") определяли по следующей методике. ОВР для 0,25% раствора полимера в 1М растворе хлорида аммония определяли при 25°C с помощью вискозиметра Уббелоде и вискозиметра Brinkmann. Трубки для вискозиметра Уббелоде выпускаются фирмой Visco Systems, Yonkers, NY, или Schott, Hofheim, Germany, или Brinkmann Instruments. Вискозиметр Brinkmann C выпускается фирмой Brinkmann Instruments Inc., Santiago Rd., Westbury, NY 11590. Определяли время истечения 0,25% раствора полимера и чистого растворителя и рассчитывали удельную вязкость (" η_{rel} "). На основании значений удельной вязкости рассчитывали приведенную удельную вязкость. Эту методику проводили в соответствии со стандартом ASTM D446.

Вязкость по Брукфилду ("ВБ") определяли с помощью вискозиметра DV-II (Brookfield Viscosity Lab, Middleboro, MA). Выбранный шпиндель (№ 2) присоединяли к прибору, скорость которого устанавливали равной 30 об/мин. Готовили раствор реакционной смеси при заданном содержании твердых веществ. Шпиндель прибора для определения вязкости по Брукфилду осторожно вводили в раствор, так чтобы не ввести пузырьки воздуха, и затем вращали с

указанной выше скоростью при 24°C в течение 3 мин. Единицами измерения являются сантипуазы ("сП").

Термин "активный" полимер при использовании в настоящем изобретении означает выраженную в процентах и указанную в пересчете на сухое вещество
5 полную массу в растворе полимера, включающую все мономеры и модифицированные соединения, используемые для получения такого полимера.

Сравнительный пример А включал Hergobond® 6950 (выпускается фирмой Solenis LLC).

10 Сравнительный пример В включает содержащий N-виниллактам тройной сополимер ВФА (винилформамид)/этилакрилат/акрилат Na, 70/20/10 мол.%), который получали по такой же методике, как описанная в WO 2020/053393, который во всей его полноте включен в настоящее изобретение в качестве ссылки.

15 ПРИМЕР 1 - Получение содержащего N-виниллактам тройного сополимера (ВФА/АМ (акриламид)/акрилат Na, 70/20/10 мол.%).

Для получения преполимера тройного сополимера значение рН 55,3 г раствора акрилата натрия (32%) устанавливали равным 6,5 и затем его смешивали с 94,5 г ВФА (99%) и 200,0 г воды и полученную смесь использовали
20 в качестве загрузки 1. В качестве загрузки 2 использовали раствор 53,4 г акриламида (50%). В качестве загрузки 3 использовали 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорид (0,72 г), растворенный при комнатной температуре в 71,6 г воды. В качестве загрузки 4 использовали 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорид (0,43 г), растворенный при комнатной
25 температуре в 43,0 г воды. В стеклянный аппарат объемом 2 л, снабженный якорной мешалкой, обратным холодильником, термометром для измерения внутренней температуры и патрубком для подачи азота, помещали 612,8 г воды и 1,6 г 75 мас.% раствора фосфорной кислоты. Реактор помещали в водяную баню, снабженную модулем нагревания-охлаждения, с помощью которого
30 автоматически регулировали внутреннюю температуру. При скорости перемешивания, равной 100 об/мин, добавляли 2,4 г 25 мас.% раствора гидроксида натрия, таким образом обеспечивали значение рН, равное 6,5. Затем приемник нагревали в течение 30 мин до 65°C и в это же время в аппарат

подавали азот с целью замены кислорода. При постоянной внутренней температуре, равной 65°C, сначала в течение 3 мин добавляли 10% загрузки 1 и недолго перемешивали. Затем одновременно добавляли оставшуюся часть загрузки 1 (90%) и загрузки 2 и 3. Оставшуюся часть загрузки 1 добавляли в течение 3 ч, загрузку 2 добавляли в течение 3,5 ч и загрузку 3 добавляли в течение 4 ч. После завершения добавления загрузки 3 смесь выдерживали при 65°C в течение еще 1 ч. Затем в течение 5 мин добавляли загрузку 4 и температуру реакционной смеси повышали до равной 70°C. Смесь выдерживали при 70°C в течение 1,5 ч. Затем обратный холодильник заменяли на нисходящий холодильник и внутреннее давление медленно уменьшали до равного 340 мбар с помощью водоструйного насоса, при этом содержимое реактора начинало кипеть. При этих условиях отгоняли установленное количество воды. Затем вакуумирование прекращали путем подачи воздуха и реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры (КТ). Получали немного мутный, желтый вязкий раствор, обладающий содержанием сухих веществ, составляющим 15,2%.

Щелочной гидролиз преполимера тройного сополимера, полученного по описанной выше методике, проводили следующим образом:

В четырехгорлой колбе объемом 500 мл, снабженной лопастной мешалкой, термометром для измерения внутренней температуры, капельной воронкой и обратным холодильником, 173,1 г раствора преполимера тройного сополимера смешивали с 2,6 г 40 мас.% водного раствора бисульфита натрия и 65,0 г воды при скорости перемешивающего устройства, равной 80 об/мин, и затем нагревали до 80°C. Затем добавляли 58,1 г 25 мас.% водного раствора гидроксида натрия (120 мол.% в пересчете на ВФА). Смесь выдерживали при 80°C в течение 6 ч. Полученный продукт охлаждали до КТ и значение pH устанавливали равным 6,0 путем добавления 24,6 г 37 мас.% раствора хлористоводородной кислоты и 6,0 г воды. Получали немного мутный, желтоватый и вязкий раствор полимера.

Полимеры примеров 1-1 и 1-2 получали так, как это описано в примере 1, за исключением того, что для проведения полимеризации использовали разные количества винилформамида (ВФА), акриламида (АМ) и акрилата натрия (акрилат Na), причем в примере 1-1 использовали смесь ВФА/АМ/акрилат Na

состава 70:25:5 и в примере 1-2 использовали смесь ВФА/АМ/акрилат Na состава 60:30:10.

ПРИМЕР 2 - Получение содержащего N-виниллактама тройного сополимера (ВФА/АМ, 70/30 мол.%)

5 Для получения преполимера тройного сополимера смешивали 51,14 г ВФА (99%) и 107,09 г воды и полученную смесь использовали в качестве загрузки 1. В качестве загрузки 2 использовали раствор 43,48 г акриламида (50%). В качестве загрузки 3 использовали 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорид (0,39 г), растворенный при комнатной

10 температуре в 39,04 г воды. В качестве загрузки 4 использовали 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорид (0,235 г), растворенный при комнатной температуре в 23,5 г воды. В стеклянный аппарат объемом 2 л, снабженный якорной мешалкой, обратным холодильником, термометром для измерения внутренней температуры и патрубком для подачи азота, помещали 268,91 г воды

15 и 0,9232 г 75 мас.% раствора фосфорной кислоты. Реактор помещали в водяную баню, снабженную модулем нагревания-охлаждения, с помощью которого автоматически регулировали внутреннюю температуру. При скорости перемешивания, равной 100 об/мин, добавляли 1,29 г 25 мас.% раствора гидроксида натрия, таким образом обеспечивали значение рН, равное 6,5. Затем

20 приемник нагревали в течение 30 мин до 65°C и в это же время в аппарат подавали азот с целью замены кислорода. Затем подачу азота прекращали и для дальнейшего протекания реакции полимеризации азот продолжали подавать только через обратный холодильник, чтобы предотвратить проникновение кислорода. При постоянной внутренней температуре, равной 65°C, сначала в

25 течение 3 мин добавляли 10% загрузки 1 и недолго перемешивали. Затем одновременно добавляли оставшуюся часть загрузки 1 (90%) и загрузки 2 и 3. Оставшуюся часть загрузки 1 добавляли в течение 3 ч, загрузку 2 добавляли в течение 3,5 ч и загрузку 3 добавляли в течение 4 ч. После завершения добавления загрузки 3 смесь выдерживали при 65°C в течение еще 1 ч. Затем

30 течение 5 мин добавляли загрузку 4 и температуру реакционной смеси повышали до равной 70°C. Смесь выдерживали при 70°C в течение 1,5 ч. Затем обратный холодильник заменяли на нисходящий холодильник и внутреннее давление медленно уменьшали до равного 340 мбар с помощью водоструйного

насоса, при этом содержимое реактора начинало кипеть. При этих условиях отгоняли 62,1 г воды. Затем вакуумирование прекращали путем подачи воздуха и реакционную смесь охлаждали до КТ. Получали немного мутный, желтый вязкий раствор, обладающий содержанием сухих веществ, составляющим 15,2%.

5 Щелочной гидролиз преполимера тройного сополимера, полученного по описанной выше методике, проводили следующим образом:

В четырехгорлой колбе объемом 500 мл, снабженной лопастной мешалкой, термометром для измерения внутренней температуры, капельной воронкой и обратным холодильником, 155,96 г раствора преполимера тройного сополимера
10 смешивали с 1,55 г 40 мас.% водного раствора бисульфита натрия и 65,0 г воды при скорости перемешивающего устройства, равной 80 об/мин, и затем нагревали до 80°C. Затем добавляли 56,08 г 25 мас.% водного раствора гидроксида натрия (120 мол.% в пересчете на ВФА). Смесь выдерживали при 80°C в течение 3 ч. Полученный продукт охлаждали до КТ и значение рН
15 устанавливали равным 6,0 путем добавления 25,63 г 37 мас.% раствора хлористоводородной кислоты и 6,0 г воды. Получали немного мутный, желтоватый и вязкий раствор полимера.

Полимеры примеров 2-1 и 2-2 получали так, как это описано в примере 2, за исключением того, что для проведения полимеризации использовали разные
20 количества винилформамида (ВФА) и акриламида (АМ), причем в примере 2-1 использовали смесь ВФА/АМ состава 60:40 и в примере 2-2 использовали смесь ВФА/АМ состава 50:50.

ПРИМЕР 3 - Получение содержащего N-виниллактама тройного сополимера (ВФА/АМ/акрилат Na, 70/20/10 мол.%), при содержании всех мономеров в одной
25 загрузке

Для получения преполимера тройного сополимера значение рН 30,04 г раствора акрилата натрия (32%) устанавливали равным 6,5 и затем его смешивали с 51,17 г ВФА (99%), 107,34 г воды и 28,95 г акриламида (50%) и полученную смесь использовали в качестве загрузки 1. В качестве загрузки 2
30 использовали 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорид (0,39 г), растворенный при комнатной температуре в 39,04 г воды. В качестве загрузки 3 использовали 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорид (0,235 г), растворенный при комнатной температуре в 23,6 г воды. В стеклянный аппарат

объемом 2 л, снабженный якорной мешалкой, обратным холодильником, термометром для измерения внутренней температуры и патрубком для подачи азота, помещали 268,91 г воды и 0,92 г 75 мас.% раствора фосфорной кислоты. Реактор помещали в водяную баню, снабженную модулем нагревания-
5 охлаждения, с помощью которого автоматически регулировали внутреннюю температуру. При скорости перемешивания, равной 100 об/мин, 1,36 г 25 мас.% раствора гидроксида натрия, таким образом обеспечивали значение pH, равное 6,5. Затем приемник нагревали в течение 30 мин до 65°C и в это же время в аппарат подавали азот с целью замены кислорода. Затем подачу азота
10 прекращали и для дальнейшего протекания реакции полимеризации азот продолжали подавать только через обратный холодильник, чтобы предотвратить проникновение кислорода. При постоянной внутренней температуре, равной 65°C, сначала в течение 3 мин добавляли 10% загрузки 1 и недолго перемешивали. Затем одновременно добавляли оставшуюся часть загрузки 1
15 (90%) и загрузку 2. Оставшуюся часть загрузки 1 добавляли в течение 3,5 ч загрузку 2 добавляли в течение 4 ч. После завершения добавления загрузки 2 смесь выдерживали при 65°C в течение еще 1 ч. Затем в течение 5 мин добавляли загрузку 3 и температуру реакционной смеси повышали до равной 70°C. Смесь выдерживали при 70°C в течение 1,5 ч. Затем обратный
20 холодильник заменяли на нисходящий холодильник и внутреннее давление медленно уменьшали до равного 340 мбар с помощью водоструйного насоса, при этом содержимое реактора начинало кипеть. При этих условиях отгоняли 73,8 г воды. Затем вакуумирование прекращали путем подачи воздуха и реакционную смесь охлаждали до КТ. Получали немного мутный, желтый вязкий раствор,
25 обладающий содержанием сухих веществ, составляющим 15,2%.

Щелочной гидролиз преполимера тройного сополимера, полученного по описанной выше методике, проводили следующим образом:

В четырехгорлой колбе объемом 500 мл, снабженной лопастной мешалкой, термометром для измерения внутренней температуры, капельной воронкой и
30 обратным холодильником, 162,95 г преполимера тройного сополимера смешивали с 1,59 г 40 мас.% водного раствора бисульфита натрия при скорости перемешивающего устройства, равной 80 об/мин, и затем нагревали при 80°C. Затем добавляли 56,02 г 25 мас.% водного раствора гидроксида натрия (120

мол.% в пересчете на ВФА). Смесь выдерживали при 80°C в течение 3 ч. Полученный продукт охлаждали до КТ и значение рН устанавливали равным 6,0 путем добавления 30,49 г 37 мас.% раствора хлористоводородной кислоты и 6,0 г воды. Получали немного мутный, желтоватый и вязкий раствор полимера.

- 5 Химические и физические характеристики полимеров всех примеров, полученных в соответствии с настоящим изобретением, приведены в таблице I.

Таблица I. Химические и физические характеристики типичных композиций

Продукт	Состав преполимера	Полное количество твердых веществ (% в пересчете на сухое вещество)	рН	Вязкость по Брукфилду (сП)	ОВР (0,25%), дл/г	ЗП при рН=7,0, мэkv./г
Сравнительный пример А	ВФА/ЭА*/акрилат Na (70:20:10)	15,3	5,9	660	0,7807	4,95
Пример 1	ВФА/АМ/акрилат Na (70:20:10)	15,8	8,5	540	0,6841	2,62
Пример 1-1	ВФА/АМ/акрилат Na (70:25:5)	16,1	8,3	1112	0,786	3,91
Пример 1-2	ВФА/АМ/акрилат Na (60:30:10)	15,9	8,0	13740	-	-
Пример 2	ВФА/АМ (70:30)	16,9	8,7	4090	0,616	2,3
Пример 2-1	ВФА/АМ (60:40)	14,7	6,2	468	0,651	2,7
Пример 2-2	ВФА/АМ (50:50)	14,8	8,2	1685	0,822	- 0,78
Пример 3	ВФА/АМ/акрилат Na (70:20:10)	16,5	7,3	275	0,490	4,81

- 10 *ЭА - этилакрилат

ПРИМЕР 4

- В этом примере описаны результаты исследования содержащих N-виниллактама-полимеров, использовавшихся в качестве обезвоживающих средств при изготовлении бумаги. Сопоставляли обезвоживающую способность композиций, полученных в приведенных выше примерах, и Hergobond® 6950 и композиции сравнительного примера А, представляющей собой холостой образец, с использованием испытания на обезвоживание в вакууме (ИОВ).

- Активность при обезвоживании для типичного варианта осуществления, описанного в настоящем изобретении, определяли с использованием модифицированного анализатора динамического обезвоживания (АДО), оборудования для исследования, выпускающегося фирмой АВ Akribi

Kemikonsulter, Sundsvall, Sweden. Модификация включала замену камеры для смешивания на обладающую меньшим объемом и замену средства для фильтрации на обладающее меньшей площадью поперечного сечения. В этих исследованиях использовали образец объемом 750 миллилитров (мл) при концентрации волокон, равной 0,9%, и диаметр средства для фильтрации с поперечным потоком составлял 47 миллиметров (мм) (сито: 60 меш). В устройстве для исследования в нижней части камеры для отделения обеспечивали вакуум, составляющий 300 мбар. В устройстве с помощью электронного блока определяли время, прошедшее от момента приложения вакуума до момента нарушения вакуума, т. е. момента времени, когда граница раздела воздух/вода проходила через уплотняющий слой волокна.

В таблице II представлено сопоставление полученных с помощью ИОВ, описанного выше, результатов для нескольких композиций, полученных в соответствии с настоящим изобретением, и для Herculobond® 6950 и композиции сравнительного примера А, а также результаты для холостого образца.

Конкретные характеристики бумажной массы: переработанная старая гофрированная бумага (СГК (контейнеры из старого гофрированного картона)), измельченная до обеспечения степени помола, определенной на стандартном канадском приборе, равной 402 мл, 2,5 мас.% окисленного крахмала, рН 7,00, проводимость: 2112 мкСм/см.

Чем меньше время обезвоживания, определенное с помощью ИОВ, тем лучше обезвоживающая способность.

Таблица II. Сопоставление обезвоживающей способности типичных композиций и композиций сравнительных примеров при их добавлении к вторичному волокну из СГК

Продукт	Описание	Доза (% , в пересчете на сухое волокно)	ИОВ, время (с)
Отсутствует	холостой образец	0,00	28,97
Сравнительный пример А	Herculobond® 6950	0,10	20,87
Сравнительный пример А	Herculobond® 6950	0,20	15,74
Сравнительный пример В	ВФА/ЭА/акрилат Na (70:20:10)	0,10	20,85
Сравнительный пример В	ВФА/ЭА/акрилат Na (70:20:10)	0,20	23,07

Продукт	Описание	Доза (% , в пересчете на сухое волокно)	ИОВ, время (с)
Пример 1	ВФА/АМ/акрилат Na (70:20:10)	0,10	20,71
Пример 1	ВФА/АМ/акрилат Na (70:20:10)	0,20	15,56
Пример 3	ВФА/АМ/акрилат Na (70:20:10)	0,10	20,06
Пример 3	ВФА/АМ/акрилат Na (70:20:10)	0,20	18,04
Пример 2	ВФА/АМ (70:30)	0,10	19,19
Пример 2	ВФА/АМ (70:30)	0,20	14,42
Пример 1-1	ВФА/АМ/акрилат Na (70:25:5)	0,10	19,00
Пример 1-1	ВФА/АМ/акрилат Na (70:25:5)	0,20	14,29
Пример 2-1	ВФА/АМ (60:40)	0,10	23,68
Пример 2-1	ВФА/АМ (60:40)	0,20	19,54
Пример 2-2	ВФА/АМ (50:50)	0,10	29,03
Пример 2-2	ВФА/АМ (50:50)	0,20	29,51

Полученные с помощью ИОВ результаты указывают на сходную обезвоживающую способность композиций примера 1, примера 1-1 и примера 2, полученных в соответствии с вариантами осуществления, описанными в настоящем изобретении, и композиций сравнительных примеров А и В.

5 Таблица III. Сопоставление обезвоживающей способности типичных композиций и композиций сравнительных примеров при их добавлении к вторичному волокну из СГК

Продукт	Описание	Доза (% , в пересчете на сухое волокно)	ИОВ, время (с)
Отсутствует	холостой образец	0,00	36,18
Сравнительный пример А	Нерcobond® 6950	0,10	23,35
Сравнительный пример А	Нерcobond® 6950	0,20	22,8
Сравнительный пример В	ВФА/ЭА/акрилат Na (70:20:10)	0,10	24,23
Сравнительный пример В	ВФА/ЭА/акрилат Na (70:20:10)	0,20	14,5
Пример 1	ВФА/АМ/акрилат Na (70:20:10)	0,10	21,23
Пример 1	ВФА/АМ/акрилат Na (70:20:10)	0,20	14,81
Пример 3	ВФА/АМ/акрилат Na (70:20:10)	0,10	21,71

Продукт	Описание	Доза (% , в пересчете на сухое волокно)	ИОВ, время (с)
Пример 3	ВФА/АМ/акрилат Na (70:20:10)	0,20	16,62
Пример 1-1	ВФА/АМ/акрилат Na (70:25:5)	0,10	22,63
Пример 1-1	ВФА/АМ/акрилат Na (70:25:5)	0,20	14,87
Пример 1-2	ВФА/АМ (60:30:10)	0,10	19,53
Пример 1-2	ВФА/АМ (60:30:10)	0,20	13,84

Полученные с помощью ИОВ результаты, приведенные в таблице III, указывают на то, что обезвоживающая способность композиции примера 1-2, полученной в соответствии с настоящим изобретением, лучше, чем обезвоживающая способность композиции сравнительного примера А.

ПРИМЕР 5 - Исследование образцов в качестве добавок, придающих прочность в сухом состоянии, при изготовлении бумаги

Прочность в сухом состоянии образцов бумаги, изготовленной с использованием производных поли(виниламина), полученных в приведенных выше примерах, сопоставляли с прочностью в сухом состоянии бумаги, изготовленной с использованием контрольной смолы, придающей прочность в сухом состоянии, поли(виниламина) (Hercobond® 6950, добавка для улучшения характеристик бумаги, выпускающаяся фирмой Solenis LLC).

Бумагу для облицовочного картона изготавливали на бумагоделательной машине. Бумажная масса представляла собой на 100% изготовленную из вторичного сырья среду и химический состав воды являлся следующим: 1100 част./млн хлорида кальция; 1230 част./млн сульфата натрия; 1370 част./млн ацетата натрия; 800 част./млн ацетата кальция. Добавки: 2,5% GPC D-28F; 2,25% Indulin C; 0,0375% Advantage 1490; 0,0125% Perform PC 8713. Значение pH в системе составляло 7,0 и степень помола бумажной массы, определенная на стандартном канадском приборе, составляла 350-420 и температура волокнистой массы была равна 52°C. Плотность бумаги составляла 100 фунтов на 3000 футов². Содержащие виниллактамы полимеры, полученные в соответствии с настоящим изобретением, добавляли в качестве агентов, придающих прочность в сухом состоянии, в бумагоделательную машину на мокром этапе изготовления бумаги в количестве, равном от 0,2 до 0,4 мас.% активного полимера в пересчете

на сухую бумажную массу. Прочность на разрыв в сухом состоянии, кольцевое сопротивление раздавливанию и сопротивление продавливанию, определенное на приборе Муллена, использовали для оценки влияния на прочность в сухом состоянии.

5 Результаты определения прочности в сухом состоянии приведены ниже в таблице IV, в которой приведены характеристики, обеспеченные образцом примера 1, полученным в соответствии с настоящим изобретением, и обеспеченные контрольными образцами.

10 Таблица IV. Характеристики прочности в сухом состоянии, обеспеченной типичными композициями и композициями сравнительных примеров

Продукт	Состав	Доза, %	Сопротивление продавливанию, определенное на приборе Муллена	Кольцевое сопротивление раздавливанию
Сравнительный пример А	Hercobond® 6950	0,2	104,0	111,2
Сравнительный пример А	Hercobond® 6950	0,4	108,2	116,0
Сравнительный пример В	ВФА/ЭА/акрилат Na (70:20:10)	0,2	107,8	108,6
Сравнительный пример В	ВФА/ЭА/акрилат Na (70:20:10)	0,4	106,0	116,0
Пример 1	ВФА/АМ/акрилат Na (70:20:10)	0,2	106,1	109,9
Пример 1	ВФА/АМ/акрилат Na (70:20:10)	0,4	113,9	114,0

15 В таблице IV типичные полимеры, полученные в соответствии с одним вариантом осуществления, описанным в настоящем изобретении, сопоставлены со сравнительным примером В. Полимер примера 1 и сравнительного примера В при двух разных дозах (0,2% и 0,4%) обладают сходными значениями сопротивления продавливанию, определенного на приборе Муллена, и кольцевого сопротивления раздавливанию.

20 Хотя в приведенном выше подробном описании представлен по меньшей мере один типичный вариант осуществления, следует понимать, что существует большое количество модификаций. Также следует понимать, что типичный вариант осуществления или типичные варианты осуществления являются лишь примерами и они не предназначены для какого-либо ограничения объема,

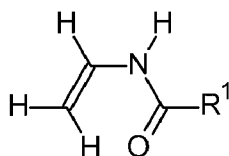
применимости или конфигурации настоящего изобретения. С помощью приведенного выше подробного описания специалистам в данной области техники скорее предоставлена подходящая схема выполнения типичного варианта осуществления настоящего изобретения. Следует понимать, что в 5 функции и расположение элементов, описанных в типичном варианте осуществления, можно внести различные изменения без отклонения от объема настоящего изобретения, определенного формулой изобретения, которая включает известные эквиваленты и ожидаемые эквиваленты, существующие в момент подачи настоящей заявки на патент.

ПЕРВОНАЧАЛЬНАЯ ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения содержащего N-виниллактама полимера на основе поливиниламина, способ включает:

5 проведение реакции радикальной полимеризации:

(i) первого мономера формулы I,



в которой R¹ обозначает H или C₁-C₆-алкил; и

10 (ii) второго мономера, которым является виниловый мономер, содержащий амидную функциональную группу; и

необязательно (iii) третьего мономера - моноэтиленовоненасыщенной карбоновой кислоты, моноэтиленовоненасыщенной сульфоновой кислоты или моноэтиленовоненасыщенной фосфоновой кислоты, или их солевых форм, с получением преполимера; и

15 гидролиз преполимера при условиях щелочной среды с получением содержащего N-виниллактама полимера на основе поливиниламина.

2. Способ по п. 1, где гидролиз преполимера при условиях щелочной среды проводят с использованием от примерно 110 до примерно 130 мол.% гидроксида натрия в пересчете на количество винилформамида, при температуре, равной 20 примерно 70-90°C, в течение примерно 2-10 ч и получают водный раствор растворимого в воде полимера.

3. Способ по п. 2, где водный раствор растворимого в воде полимера 25 включает полимер, содержащий по меньшей мере пять функциональных групп, включающих N-виниллактамную, карбоксилатную группу, аминогруппу, формамидную и амидиновую группу.

4. Способ по п. 1, где первым мономером является виниламидный мономер.

5. Способ по п. 1, где первый мономер выбран из группы, состоящей из следующих: N-винилформамид, N-винилацетамид, N-метил-N-винилформамид и N-метил-N-винилацетамид.

5 6. Способ по п. 1, где вторым мономером является виниловый мономер, содержащий амидную функциональную группу.

10 7. Способ по п. 1, где второй мономер выбран из группы, состоящей из следующих: акриламид, метакриламид, трет-бутилакриламид, N-алкилакриламид, N-алкилметакриламид и N-этилакриламид.

15 8. Способ по любому из п.п. 1-7, где при проведении реакции радикальной полимеризации первый мономер содержится в количестве, равном от примерно 10 до примерно 90 мол.%, и второй мономер содержится в количестве, равном от примерно 90 до примерно 10 мол.%.

20 9. Способ по любому из п.п. 1-7, включающий проведение реакции радикальной полимеризации первого мономера, второго мономера и третьего мономера, где третьим мономером является моноэтиленовоненасыщенная карбоновая кислота или ее солевые формы.

25 10. Способ по любому из п.п. 1-7, включающий проведение реакции радикальной полимеризации первого мономера, второго мономера и третьего мономера, где третий мономер выбран из группы, состоящей из следующих: акриловая кислота, метакриловая кислота, винилсульфоновая кислота или 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота, или их солевые формы.

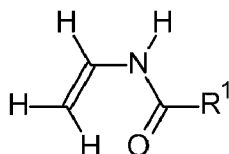
30 11. Способ по п. 1, включающий проведение реакции радикальной полимеризации первого мономера, второго мономера и третьего мономера, где первым мономером является N-винилформамид, где в формуле I: $R^1 = H$, где вторым мономером является акриламид и где третьим мономером является акриловая кислота или ее солевая форма.

12. Способ по п. 1, где первым мономером является N-винилформамид, где в формуле I: $R^1 = H$, и вторым мономером является акриламид.

13. Способ по п. 1, где первым мономером является N-винилформамид, где в формуле I: $R^1 = H$, где вторым мономером является акриламид, и где для проведения реакции радикальной полимеризации используют (i) от примерно 10 до примерно 90 мол.% N-винилформамида и (ii) от примерно 90 до примерно 10 мол.% акриламида.

14. Способ изготовления бумаги, способ включает: предоставление содержащего N-виниллактама полимера на основе поливиниламина, полученного путем проведения реакции радикальной полимеризации:

(i) первого мономера формулы I,



в которой R^1 обозначает H или C_1 - C_6 -алкил; и

(ii) второго мономера, которым является виниловый мономер, содержащий амидную функциональную группу; и

необязательно (iii) третьего мономера - моноэтиленовоненасыщенной

карбоновой кислоты, моноэтиленовоненасыщенной сульфоновой кислоты или моноэтиленовоненасыщенной фосфоновой кислоты, или их солевых форм, с получением преполимера; и

гидролиза преполимера при условиях щелочной среды с получением содержащего N-виниллактама полимера на основе поливиниламина; и

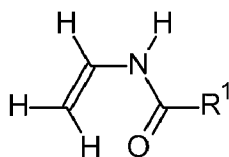
добавление к целлюлозным волокнам содержащего N-виниллактама полимера на основе поливиниламина в эффективном количестве для ускорения обезвоживания целлюлозных волокон и для увеличения удерживания целлюлозными волокнами мелкодисперсных частиц и наполнителей.

15. Способ по п. 14, где эффективное количество содержащего N-виниллактама полимера на основе поливиниламина равно от примерно 0,01 до примерно 0,5 мас.% в пересчете на массу сухих целлюлозных волокон.

5 16. Содержащий N-виниллактама полимер на основе поливиниламина, полученный путем:

проведения реакции радикальной полимеризации:

(i) первого мономера формулы I,



10 в которой R^1 обозначает H или C_1-C_6 -алкил; и

(ii) второго мономера, которым является виниловый мономер, содержащий амидную функциональную группу; и

необязательно (iii) третьего мономера - моноэтиленовоненасыщенной

карбоновой кислоты, моноэтиленовоненасыщенной сульфоновой кислоты или

15 моноэтиленовоненасыщенной фосфоновой кислоты, или их солевых форм, с получением преполимера; и

гидролиза преполимера при условиях щелочной среды с получением содержащего N-виниллактама полимера на основе поливиниламина.

20 17. Полимер по п. 16, где первым мономером является виниламидный мономер и вторым мономером является виниловый мономер, содержащий амидную функциональную группу.

25 18. Полимер по п. 16, где первый мономер выбран из группы, состоящей из следующих: N-винилформамид, N-винилацетамид, N-метил-N-винилформамид и N-метил-N-винилацетамид, и где второй мономер выбран из группы, состоящей из следующих: акриламид, метакриламид, трет-бутилакриламид, N-алкилакриламид, N-алкилметакриламид и N-этилакриламид.

30 19. Полимер по п. 16, где первым мономером является N-винилформамид, где в формуле I: $R^1 = H$, и где вторым мономером является акриламид.

20. Полимер по п. 16, где преполимер получают из первого мономера, второго мономера и третьего мономера, где первым мономером является виниламидный мономер, где вторым мономером является виниловый мономер, содержащий амидную функциональную группу, и где третьим мономером является моноэтиленовоненасыщенная карбоновая кислота или ее солевые формы.