



(51) МПК
D21H 17/41 (2006.01)
D21H 17/45 (2006.01)
D21H 21/10 (2006.01)
D21H 21/18 (2006.01)
C08F 271/00 (2006.01)
C08F 271/02 (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

D21H 17/41 (2018.05); *D21H 17/45* (2018.05); *D21H 21/10* (2018.05); *D21H 21/18* (2018.05); *C08F 271/00* (2018.05); *C08F 271/02* (2018.05); *C08F 290/12* (2018.05); *C08F 8/00* (2018.05)

(21)(22) Заявка: 2016144713, 10.04.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.04.2015
 Дата регистрации:
 30.01.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
16.04.2014 US 61/980,336

(43) Дата публикации заявки: 17.05.2018 Бюл. № 14

(45) Опубликовано: 30.01.2019 Бюл. № 4

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 16.11.2016

(86) Заявка РСТ:
US 2015/025406 (10.04.2015)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2015/160668 (22.10.2015)
 Адрес для переписки:
 105082, Москва, Спартаковский пер., 2, стр. 1,
 секция 1, этаж 3, ЕВРОМАРКПАТ

(72) Автор(ы):

 БОРКАР Сахин (US),
 ЛУСВАРДИ Кейт Марритт (US),
 МАХОНИ Джозеф М. (US),
 ГУ Цумин (US),
 ЛУО Минсян (US)

(73) Патентообладатель(и):

СОЛЕНИС ТЕКНОЛОДЖИЗ, Л.П. (CN)

 (56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: US 5753759 А, 19.05.1998. US
 7902312 В2, 08.03.2011. EP 2697270 А1,
 19.02.2014. RU 2361977 С2, 20.07.2009.
(54) МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СОДЕРЖАЩИЕ ВНИЛАМИН ПОЛИМЕРЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ БУМАГИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к изготовлению бумаги, а именно к композиции, которую используют в качестве добавки в технологиях изготовления бумаги. Описана композиция привитого сополимера винилового мономера на функционализированном содержащем виниламин основном полимере. Причем в привитом полимере отношение количества молей

функционализированного содержащего виниламин полимера к количеству молей винилового мономера находится в диапазоне от 40:60 до 80:20. Обеспечивается улучшение прочности в сухом состоянии, прочности во влажном состоянии, удерживания и обезвоживания бумаги. 3 н. и 18 з.п. ф-лы, 9 табл., 9 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
D21H 17/41 (2006.01)
D21H 17/45 (2006.01)
D21H 21/10 (2006.01)
D21H 21/18 (2006.01)
C08F 271/00 (2006.01)
C08F 271/02 (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

D21H 17/41 (2018.05); *D21H 17/45* (2018.05); *D21H 21/10* (2018.05); *D21H 21/18* (2018.05); *C08F 271/00* (2018.05); *C08F 271/02* (2018.05); *C08F 290/12* (2018.05); *C08F 8/00* (2018.05)

(21)(22) Application: **2016144713, 10.04.2015**(24) Effective date for property rights:
10.04.2015Registration date:
30.01.2019

Priority:

(30) Convention priority:
16.04.2014 US 61/980,336(43) Application published: **17.05.2018** Bull. № 14(45) Date of publication: **30.01.2019** Bull. № 4(85) Commencement of national phase: **16.11.2016**(86) PCT application:
US 2015/025406 (10.04.2015)(87) PCT publication:
WO 2015/160668 (22.10.2015)Mail address:
**105082, Moskva, Spartakovskij per., 2, str. 1,
sektiya 1, etazh 3, EVROMARKPAT**

(72) Inventor(s):

**BORKAR Sakhin (US),
LUSVARDI Kejt Marritt (US),
MAKHONI Dzhozef M. (US),
GU Tsumin (US),
LUO Minsyan (US)**

(73) Proprietor(s):

Solenis Technologies, L.P. (CH)

(54) **MODIFIED VINYLAMINE CONTAINING POLYMERS AND THEIR APPLICATION IN MANUFACTURING OF PAPER**

(57) Abstract:

FIELD: manufacturing technology.

SUBSTANCE: invention relates to the manufacture of paper, namely the composition, which is used as an additive in papermaking technologies. Composition of a graft copolymer of vinyl monomer on a functionalized vinylamine-containing polymer is described. In the grafted polymer, the ratio of the number of moles of

the functionalized polymer containing vinylamine to the number of moles of the vinyl monomer is in the range from 40:60 to 80:20.

EFFECT: improved dry strength, wet strength, paper retention and dewatering.

21 cl, 9 ex, 9 tbl

RU 2 678 672 C2

RU 2 678 672 C2

По настоящей заявке испрашивается приоритет по находящейся одновременно на рассмотрении предварительной заявке на патент U.S. №61/980336, поданной 12 апреля 2014 г., под названием "Modified Vinylamine Containing Polymers as Additives in Papermaking", раскрытие которой во всей его полноте включено в настоящее изобретение в качестве ссылки.

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Настоящее изобретение относится к композиции и способу получения композиции. В частности, настоящее изобретение относится к композиции привитых сополимеров виниловых мономеров на функционализированных содержащих виниламин основных полимерах, полученных путем присоединения по Михаэлю. Композицию можно применять по отдельности или в комбинации с другими добавками при изготовлении бумаги и для улучшения технологий изготовления бумаги, обезвоживания бумаги, картона или плотной бумаги и характеристик прочности бумаги в сухом состоянии.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Вследствие способности растворимых в воде полимеров, содержащих полярные функциональные группы, образовывать водородные связи с целлюлозными волокнами, они предположительно являются материалами, подходящими для использования в бумажной промышленности. Показано, что использование содержащих функциональные группы полимеров улучшает технологии изготовления бумаги и улучшает прочность, обезвоживание, удерживание и некоторые другие характеристики бумаги. В ряде патентов и научных публикаций обсуждено использование содержащих функциональные группы полимеров в качестве добавок при изготовлении бумаги. Содержащие функциональные группы полимеры, которые добавляют в качестве обеспечивающих прочность добавок на мокром этапе производства бумаги, в особенности, в случае бумаги, изготавливаемой из рециклированных волокон, включают амфотерные полимеры на основе акриламида и коацерваты. Пример первых описан в патенте US №5698627, выданном Oguni, в котором описан синтез амфотерных сополимеров на основе акриламида, которые улучшают обезвоживание, удерживание и прочность в сухом состоянии бумаги, изготовленной из гофрированной макулатуры. Пример коацервата описан в патенте US №6294645. Эта система, обеспечивающая прочность в сухом состоянии, добавляемая на мокром этапе производства бумаги, содержит обладающий низким зарядом полиамидамин-эпихлоргидрин и анионогенный полиакриламид, которые последовательно добавляют к волокнистой суспензии.

Полимеры, содержащие аминокгруппы, такие как полимеры на основе виниламина, образованные из N-винилформамида (ВФА), представляют собой материалы, обладающие особыми характеристиками. Боковая первичная аминокгруппа, образованная после гидролиза ВФА, делает эти полимеры сильно катионогенными по природе. В патенте US №2721140 раскрыто использование поливиниламина в качестве добавки при изготовлении бумаги, обладающей высокой прочностью во влажном состоянии, а в патенте US №5961782 раскрыто использование поливиниламина для получения шитых клеящих составов для крепирования.

В патенте U.S. №4421602 раскрыт частично гидролизованный растворимый в воде полимер N-винилформамида, который содержит N-винилформамидные звенья и виниламиновые звенья. Также раскрыто использование поливиниламина и на 50% гидролизованного поливинилформамида для увеличения эффективности флокуляции, удерживания мелких частиц и степени обезвоживания волокнистой массы в технологиях изготовления бумаги, а в патенте U.S. №6159340 раскрыто использование таких полимеров в качестве добавок для повышения прочности в сухом и влажном состоянии

при изготовлении бумаги и картона. В патенте US №6616807 и в патенте US №6797785 раскрыто применение поливиниламинов в качестве средств для обезвоживания, флокулянтов и средств для удерживания при изготовлении бумаги. При использовании в настоящем изобретении термины "содержащий виниламин полимер" и

5 "поливиниламин" используют взаимозаменяемым образом.

Аналогичным образом, сополимеры N-винилформамида с содержащими функциональные группы виниловыми мономерами также хорошо изучены. В патенте U.S. №4774285 раскрыто, что мономерный N-винилформамид можно сополимеризовать с дополнительным виниловым мономером, например, винулацетатом, и затем

10 гидролизовать с получением растворимого в воде сополимера виниламина с виниловым спиртом, который можно использовать в качестве добавки для повышения прочности во влажном и сухом состоянии при изготовлении бумаги. В патенте U.S. №5630907 раскрыты сополимерные композиции, содержащие звенья виниламина и акриловой кислоты, а также их применение. В патенте U.S. №6797785 раскрыты сополимеры,

15 содержащие виниламиновые звенья в комбинации со звеньями диаллилдиметиламмонийхлорида (ДАДМАХ) или акриламида, полученные с помощью обращенной эмульсионной полимеризации, и их применение в качестве флокулянтов и коагулянтов при изготовлении бумаги. В EP 0251182 раскрыты сополимеры, содержащие виниламиновые и акрилонитрильные звенья, предназначенные для

20 использования при изготовлении бумаги в качестве средств для обезвоживания, средств для удерживания, а также добавок на мокром этапе производства бумаги для повышения прочности бумажных продуктов в сухом состоянии.

Другой методикой введения первичной аминогруппы в полимеры является разложение полиакриламидов по Гофману. В публикации Tanaka and Ödberg, in J. Polym. Sci. Part

25 A: Polymer Chemistry 1989, (27) 4329-4339, описана методика получения поливиниламина из полиакриламида по реакции Гофмана. В патенте US №5039757 раскрыто получение катионогенного полиакриламида путем разложения Гофману с использованием полиакриламидов и их сополимеров. В заявке на патент US №2010/186914 A1 и в заявке

30 на патент US №2010/326614 A1 раскрыто использование разветвленных сополимеров акриламида и их последующее разложение по Гофману для введения первичной аминогруппы. Однако использование гипогалогенита в щелочной среде также приводит к гидролизу акриламидной группы и разложению полимера. Дополнительная очистка полимера для удаления остаточного количества гипогалогенита делает эту методику

35 дорогостоящей.

Другой методикой введения в полимер дополнительной функциональной группы и изменения его характеристик является модификация полимеров на основе виниламина. В патенте US №8604134 раскрыта модификация поливиниламина путем введения различных функциональных групп и его использование в качестве добавки при

40 изготовлении бумаги. В патенте US №7902312 раскрыт аддукт поливиниламина с α,β -ненасыщенными алкилкарбонилами, полученный по реакции Михаэля, и его использование в качестве добавки в системе для изготовления бумаги. В патенте US №5994449 раскрыто использование сополимера виниламин - виниловый спирт, функционализированного эпихлоргидрином, и его смеси с полиаминоамидом в качестве

45 клеящих составов для бумажной промышленности.

Привитые сополимеры, полученные из полимеров на основе виниламина, раскрыты в патенте US №5753759. Недостатком этой технологии является то, что значения рН и температуры, используемые для синтеза привитого сополимера, способствуют

протеканию побочных реакций, которые приводят к образованию нежелательного продукта и/или нежелательной реакции присоединения по Михаэлю прививаемого мономера на основной виниламиновый полимер, и/или получению продукта, обладающего весьма ограниченным сроком хранения.

5 В публикации заявки на патент US 2011/0155339 описан способ увеличения прочности бумаги в сухом состоянии путем обработки содержащими виниламин полимерами и содержащими акриламид полимерами. В US 2011/0155339 описана смесь-единый продукт, который в водных растворах может вступать в реакцию с первичными аминогруппами содержащего виниламин полимера с образованием амидных групп и это может привести
10 к образованию гелеобразного или обладающего чрезмерно высокой вязкостью продукта, что создает затруднения при изготовлении бумаги.

Настоящее изобретение относится к способу привитой полимеризации винилового мономера на функционализированный содержащий виниламин полимер и к содержащим такой полимер композициям. Такая привитая полимеризация обеспечивает получение
15 стабильного полимера, в основном не содержащего дополнительного привитого мономера на функционализированном содержащем виниламин полимере, полученного путем присоединения по Михаэлю, и обеспечивает получение полимера, обладающего химическими и физическими характеристиками, отличающимися от характеристик других линейных полимеров.

20 Все публикации, цитированные в настоящем изобретении, во всей своей полноте включены в настоящее изобретение в качестве ссылки.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к композиции привитых сополимеров виниловых мономеров на функционализированных содержащих виниламин основных полимерах,
25 полученных путем присоединения по Михаэлю. Настоящее изобретение также относится к способу получения привитых сополимеров. Полученные водные растворы привитых сополимеров можно использовать при изготовлении бумаги в качестве экономичной добавки для улучшения технологии изготовления бумаги и характеристик прочности бумаги в сухом состоянии.

30 Также предполагают, что композиция, предлагаемая в настоящем изобретении, применима в качестве средства для удерживания, средства для борьбы с образованием отложений и/или фиксирующего средства, коагулянта в технологиях изготовления бумаги, флокулянта для обработки сточных вод, пластификатора, модификатора вязкости, добавки для средств личной гигиены, материала покрытия, носителей с
35 замедленным высвобождением, предназначенных для использования в промышленности для самых различных целей.

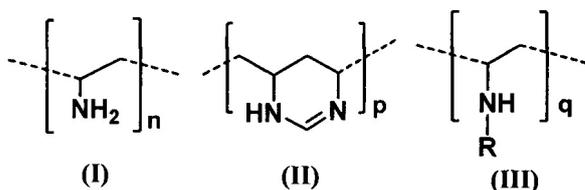
Настоящее изобретение также относится к функционализированному содержащему виниламин полимеру, где функционализированный содержащий виниламин полимер получают по реакции присоединения по Михаэлю α,β -ненасыщенных алкилкарбониллов,
40 таких как α,β -ненасыщенные алкиламиды, сложные эфиры и кислоты. Затем эти функционализированные полимеры вводят в реакцию иницируемой свободными радикалами привитой полимеризации (более подробное описание привитой полимеризации приведено, например, в интернете:

"www.cmu.edu/maty/materials/Synthesis_of_well_defined_macromolecules/graft-copolymers")
45 с использованием винилового мономера и функционализированного содержащего виниламин полимера в качестве основного полимера. Количество α,β -ненасыщенных алкилкарбониллов может составлять от примерно 0,1 до примерно 30 мол. %, может составлять от примерно 0,2 до примерно 20 мол. %, может составлять от примерно 0,5

до примерно 10 мол. % и может находиться в диапазоне от примерно 1 до примерно 4 мол. % в пересчете на количество содержащего виниламин полимера. Отношение количества молей функционализованного содержащего виниламин основного полимера, полученного путем присоединения по Михаэлю, к количеству молей винилового мономера, предназначенного для привитой полимеризации, может меняться и составлять от примерно 40:60 до примерно 80:20, может составлять от примерно 20:80 до примерно 60:40, может составлять примерно 10:90 до примерно 50:50 и может составлять от примерно 5:95 до примерно 20:80. Привитой полимер, описанный в настоящем изобретении можно использовать, например, для улучшения прочности в сухом состоянии, прочности во влажном состоянии, обезвоживания, закрепляющей способности и проклеивающей способности бумаги при использовании в качестве добавки в технологии изготовления бумаги и может быть применим во многих других случаях, например, в качестве средства для удерживания, средства для борьбы с образованием отложений и/или фиксирующего средства, коагулянта в технологиях изготовления бумаги, флокулянта для обработки сточных вод, пластификатора, модификатора вязкости, добавки для средств личной гигиены, материала покрытия, носителей с замедленным высвобождением, предназначенных для использования в промышленности для самых различных целей.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к композиции привитого сополимера винилового мономера на функционализованном содержащем виниламин основном полимере, где функционализированный содержащий виниламин основной полимер содержит распределенные случайным образом повторяющиеся мономерные звенья формулы (I), (II) и (III),



в которых R обозначает α,β -ненасыщенный алкилкарбонил, вступивший в реакцию присоединения по Михаэлю с содержащимся в полимере виниламином; n, p и q обозначают числа, указывающие выраженные в мол.% количества повторяющихся звеньев формулы (I), (II) и (III), содержащихся в функционализованном содержащем виниламин полимере; и где n может быть равно от примерно 5 до примерно 98 мол. %, p может быть равно от примерно 1 до примерно 80 мол. %, q может быть равно от примерно 1 до примерно 30 мол. %; где в привитом полимере отношение количества молей функционализованного содержащего виниламин полимера к количеству молей винилового мономера находится в диапазоне от примерно 40:60 до примерно 80:20, может составлять от примерно 20:80 до примерно 60:40, может составлять от примерно 10:90 до примерно 50:50 и может составлять от примерно 5:95 до примерно 20:80.

В одном варианте осуществления α,β -ненасыщенные алкилкарбонилы, используемые для получения функционализованного содержащего виниламин полимера путем присоединения по Михаэлю, включают, например, акриламид, метакриламид, трет-бутилакриламид, N-алкилакриламид, N-алкилметакриламид, N-[3-(пропил)триметиламмонийхлорид]акриламид, N-[3-(пропил)триметиламмонийхлорид]метакриламид, метилакрилат, алкилакрилат, метилметакрилат, алкилметакрилат, арилакрилат, арилметакрилаты, [2-(метакрилоилокси)этил]триметиламмонийхлорид, N-[3-(диметиламино)пропил]акриламид, N-[3-(диметиламино)пропил]метакриламид,

N-этилакриламид, 2-гидроксиэтилакрилат, акрилонитрил, 1-винил-2-пирролидинон, винилпиридин, акриламидопропилтриметиламмонийхлорид и их комбинации.

В другом варианте осуществления виниловый мономером, используемым в способе, предлагаемом в настоящем изобретении, может являться акриламид, акриловая кислота, метакриламид, метилметакрилат, акрилонитрил, метилакрилат, алкилметакрилат, N-акриламид 2-метилпропансульфоновой кислоты, N-акриламид гликолевой кислоты, N-[3-(пропил)триметиламмонийхлорид]акриламид и их комбинации; и им может являться акриламид, метакриламид, метилметакрилат и их комбинации.

В другом варианте осуществления α,β -ненасыщенный алкилкарбонил является акриламидопропилтриметиламмонийхлорид и виниловым мономером является акриламид.

В другом варианте осуществления привитой сополимер содержит функционализированный содержащий виниламин полимер, который содержит повторяющиеся звенья формулы (I), (II) и (III), в которых n равно от примерно 50 до 98 мол. %, p равно от примерно 1 до примерно 30 мол. % и q равно от примерно 1 до примерно 15 мол. %, виниловым мономером является акриламид и отношение количества молей функционализованного содержащего виниламин полимера к количеству молей акриламида составляет от примерно 10:90 до примерно 50:50.

В другом варианте осуществления привитой сополимер содержит функционализированный содержащий виниламин полимер, который содержит повторяющиеся звенья формулы (I), (II) и (III), в которых n равно от примерно 80 до 98 мол. %, p равно от примерно 1 до примерно 15 мол. % и q равно от примерно 1 до примерно 8 мол. %, виниловым мономером является, где отношение количества молей функционализованного содержащего виниламин полимера к количеству молей акриламида составляет от примерно 5:95 до примерно 20:80.

Если не ограничиваться теоретическими соображениями, то можно предположить, что повторяющиеся звенья виниламина, содержащиеся в содержащем виниламин полимере, содержат одну первичную аминогруппу и в принципе все повторяющиеся звенья виниламина можно функционализировать путем присоединения по Михаэлю. Однако чрезмерное функционализирование содержащего виниламин полимера может привести к избыточной прививке и сшиванию привитого сополимера. Привитой сополимер, содержащийся в композиции, предлагаемой в настоящем изобретении, должен содержать менее 30 мол. % функционализированных первичных аминогрупп.

Предполагают, что первичные аминогруппы, содержащиеся в повторяющихся звенья виниламина, являются активными фрагментами, обеспечивающими прочность во влажном состоянии. Функционализирование содержащего виниламин полимера путем присоединения по Михаэлю может привести к уменьшению содержания первичных аминогрупп в основном полимере, а также в привитом сополимере. Для некоторых изделий из бумаги, таких как туалетная бумага, необходима более высокая прочность в сухом состоянии и более низкая прочность во влажном состоянии.

В одном варианте осуществления количество α,β -ненасыщенных алкилкарбонилов, используемых для получения аддукта по реакции Михаэля, составляет менее примерно 30 мол. %, может составлять менее 20 мол. % и может составлять менее 10 мол. % в пересчете на количество содержащего виниламин полимера. Отношение количества молей аддукта содержащего виниламин полимера, полученного по реакции Михаэля, к количеству молей винилового мономера, предназначенного для привитой полимеризации, может меняться и составлять от примерно 40:60 до примерно 80:20, может составлять от примерно 20:80 до примерно 60:40, может составлять от примерно

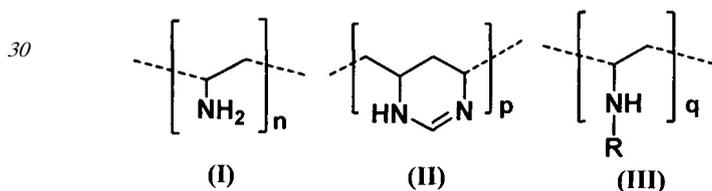
10:90 до примерно 50:50 и может составлять от примерно 5:95 до примерно 20:80.

Другим вариантом осуществления является способ получения композиции, проводимый путем иницируемой свободными радикалами привитой полимеризации винилового мономера на функционализированном содержащем виниламин основном полимере, способ включает стадии (1) растворения функционализированного содержащего виниламин полимера в средах, таких как вода, ионизированный раствор, растворитель, или в их комбинации, (2) обеспечения значения рН, равного от примерно 1 до примерно 4, возможно равного от примерно 2 до примерно 4, возможно равного примерно 3,0 до примерно 3,8 и возможно равного от примерно 3,2 до примерно 3,6, и (3) проведения свободнорадикальной полимеризации при температуре, равной от примерно 30 до примерно 100°C, возможно равной от примерно 40 до примерно 80°C и возможно равной от примерно 55 до примерно 75°C, в течение от примерно 10 до примерно 300 мин, возможно в течение от примерно 30 до примерно 150 мин и возможно в течение от примерно 40 до примерно 80 мин.

В другом варианте осуществления свободнорадикальную полимеризацию проводят при значении рН, равном от примерно 3,0 до примерно 3,8; при температуре, равной от примерно 40 до примерно 80°C, в течение от примерно 40 до примерно 80 мин.

В еще одном варианте осуществления функционализированный содержащий виниламин полимер содержится в реакционной среде в количестве, составляющем от примерно 0,1 до примерно 20% от количества активных твердых веществ, возможно составляющем от примерно 1 до примерно 15% от количества активных твердых веществ, возможно составляющем от примерно 2 до примерно 10% от количества активных твердых веществ и возможно составляющем от примерно 3 до примерно 8% от количества активных твердых веществ.

Еще одним вариантом осуществления является способ получения композиции привитого сополимера с использованием содержащего виниламин основного полимера, где основной полимер содержит распределенные случайным образом повторяющиеся мономерные звенья формулы (I) (II) и (III):



35 в которых R обозначает α,β -ненасыщенный алкилкарбонил, вступивший в реакцию присоединения по Михаэлю с виниламином; n, p и q обозначают выраженные в молярных процентах (мол. %) количества повторяющихся звеньев формулы (I), (II) и (III), содержащихся в функционализированном поливиниламине; где n равно от примерно 5 до примерно 99 мол. %, p равно от примерно 1 до примерно 80 мол. %, q может быть равно от 0 до примерно 30 мол. %.

40 В одном варианте осуществления в способе получения привитых сополимеров виниловых мономеров на функционализированных содержащих виниламин основных полимерах, предлагаемом в настоящем изобретении, можно использовать такой инициатор, как пероксид водорода, трет-бутилгидропероксид (ТБГП), персульфаты натрия, калия или аммония, азоинициаторы и окислительно-восстановительные инициаторы.

В одном варианте осуществления инициатором является пероксид водорода или трет-бутилгидропероксид (ТБГП).

Другим вариантом осуществления настоящего изобретения является описанный

выше способ при подходящем выборе комбинации инициатора и температуры проведения полимеризации, где указанным инициатором является пероксид водорода, трет-бутилгидропероксид и персульфаты натрия, калия или аммония, где им может
5 пероксид водорода, трет-бутилгидропероксид, и где им может являться пероксид водорода, где температура проведения привитой полимеризации может быть равна от примерно 40 до примерно 90°C, может быть равна от примерно 50 до примерно 80°C и может быть равна от примерно 60 до примерно 70°C.

В еще одном варианте осуществления инициатор - пероксид водорода добавляют в водную среду и полимеризацию проводят при значении pH, равном от примерно 3,0
10 до примерно 3,8; при температуре, равной от примерно 40 до примерно 80°C, в течение от примерно 40 до примерно 80 мин.

В других вариантах осуществления содержащие виниламин полимеры, использующиеся в способе, предлагаемом в настоящем изобретении, включают, но не ограничиваются только ими, частично или полностью гидролизированный поли(N-
15 винилформамид), сополимеры N-винилформамида с виниламином, сополимеры виниламина с амидином, сополимеры N-винилацетамида с виниламином, тройные сополимеры N-винилформамида с виниламином и амидином, тройные сополимеры N-винилформамида с виниламином и четвертичными аммониевыми солями
20 виниламинметилхлорида, тройные сополимеры N-винилформамида с виниламином и виниловым спиртом, тройные сополимеры N-винилформамида с виниламином и
винилацетатом, тройные сополимеры N-винилформамида с виниламином и акриламидом, тройные сополимеры N-винилформамида с виниламином и акрилатом, тройные
30 сополимеры N-винилформамида с виниламином и диаллилдиметиламмонийхлоридом, тройные сополимеры N-винилформамида с виниламином и винилтриметоксисиланом
и их комбинации с соединениями, содержащими α,β -ненасыщенную связь, сопряженную с электроноакцепторной группой, или сополимеры N-виниламина с виниловым спиртом,
40 сополимеры N-виниламина с диаллилдиметиламмонийхлоридом, сополимеры N-виниламина с акриловой кислотой, тройные сополимеры N-винилформамида с N-виниламином и диаллилдиметиламмонийхлоридом и их комбинации.

В одном варианте осуществления молекулярная масса (M_w) функционализированного
30 содержащего виниламин основного полимера может находиться в диапазоне от примерно 2000 до примерно 1000000 Да, может составлять от примерно 4000 до примерно 800000 Да, может составлять от примерно 10000 до 500000 Да и может составлять от примерно 50000 до примерно 400000 Да.

В другом варианте осуществления молекулярная масса (M_w) привитого сополимере
35 может находиться в диапазоне от примерно 4000 до примерно 2000000 Да, может составлять от примерно 6000 до примерно 1000000 Да, может составлять от примерно 100000 до примерно 700000 Да и может составлять от примерно 100000 до 400000 Да.

Другим вариантом осуществления настоящего изобретения является способ получения
40 привитого сополимера, включающего содержащий виниламин основной полимер, в водной среде и введение в реакцию основного полимера с виниловыми мономерами при значении pH, равном от примерно 1,0 до примерно 4,0, и при температуре, равной от примерно 30 до примерно 100°C, в течение от примерно 10 до 300 мин, возможно в течение от примерно 30 до 150 мин и возможно в течение от примерно 40 до примерно
45 80 мин.

В еще одном варианте осуществления функционализированный содержащий виниламин основной полимер содержится в реакционной среде в количестве, составляющем от примерно 0,1 до примерно 20% от количества активных твердых

веществ, возможно составляющем от примерно 1 до примерно 15% от количества активных твердых веществ, возможно составляющем от примерно 2 до примерно 10% от количества активных твердых веществ и возможно составляющем от примерно 3 до примерно 8% от количества активных твердых веществ.

5 Если не ограничиваться теоретическими соображениями, то можно предположить, что в привитых сополимерах акриламида на функционализированных содержащих
винуламинов основных полимерах, предлагаемых в настоящем изобретении, при разных
условиях может происходить химическое самосшивание, приводящее к изменению
10 физических и химических характеристик и образованию геля или обладающего высокой
вязкостью и высокой молекулярной массой полимера. Типичными примерами являются
реакция переамидирования виниламина с полиакриламидом и образование
полиэлектролита - аминов, содержащих анионные фрагменты, образованные из амидов.

Привитые сополимеры винилового мономера на функционализированном
содержащем виниламин основном полимере, предлагаемые в настоящем изобретении,
15 можно использовать при изготовлении бумаги в качестве добавки, придающей
прочность в сухом состоянии, для улучшения прочности бумаги и картона в сухом
состоянии, для ускорения обезвоживания волокнистой массы и для усиления
удерживания мелкодисперсных частиц и наполнителей волокнистой массой в
технологиях изготовления бумаги.

20 Также предполагают, что композицию, предлагаемую в настоящем изобретении,
можно применять в качестве средства для удерживания, средства для борьбы с
образованием отложений и/или фиксирующего средства, коагулянта в технологиях
изготовления бумаги, флокулянта для обработки сточных вод, пластификатора,
модификатора вязкости, добавки для средств личной гигиены, материала покрытия,
25 носителей с замедленным высвобождением, предназначенных для использования в
промышленности для самых различных целей.

Привитые сополимеры акриламида на функционализированном поливиниламине,
предлагаемые в настоящем изобретении, обеспечивают улучшенную прочность в сухом
состоянии бумажных продуктов по сравнению с обеспечиваемой производным
30 полиакриламида, таким как глиоксилированный полиакриламид, и имеющимся в
продаже катионогенным крахмалом.

Установлено, что привитые сополимеры, предлагаемые в настоящем изобретении,
являются более эффективными, если концентрация активного вещества при обработке
составляет от примерно 0,01 до примерно 0,5 мас. % в пересчете на сухую волокнистую
35 массу и рассчитанная с учетом массы глиоксилированного производного
полиакриламида. Бумажные продукты, изготовленные с использованием композиции,
предлагаемой в настоящем изобретении, обладают более низкой долговременной
прочностью во влажном состоянии, чем продукты, изготовленные с использованием
поливиниламина и глиоксилированного полиакриламида.

40 В еще одном варианте осуществления для улучшения физических характеристик и
характеристик нанесения привитого сополимера привитые сополимеры, предлагаемые
в настоящем изобретении, можно использовать в комбинации с другими композициями
или добавками. Композициями или добавками могут являться катионогенные,
анионогенные, амфотерные, неионогенные синтетические или натуральные полимеры.
45 Например, для улучшения прочности бумажных продуктов привитые сополимеры
можно использовать вместе с катионогенным крахмалом или амфотерным крахмалом.
Или привитые сополимеры можно использовать в комбинации с анионогенным
полимером, таким как полиакриловая кислота, сополимером акриламида, акриловой

кислоты или карбоксиметилцеллюлозы. Или их можно использовать в комбинации с катионогенным полимером, таким как сшитые полиамидамины, полидиаллилдиметиламмонийхлориды и полиамины; и получить полиэлектролитный комплекс и, таким образом, улучшить прочность бумажных продуктов. Привитые сополимеры также можно использовать, например, в комбинации с полимерными соединениями, содержащими альдегидные группы, такими как глиоксилированные полиакриламиды, альдегидцеллюлозы и содержащие альдегидные группы полисахариды. Отдельные композиции или любую комбинацию разных композиций можно наносить вместе привитыми полимерами, предлагаемыми в настоящем изобретении, или можно наносить последовательно до или после нанесения полимеров. Отдельные композиции до использования можно смешивать с полимерами, предлагаемыми в настоящем изобретении, с образованием смешанной композиции.

В еще одном варианте осуществления для улучшения физических характеристик и характеристик нанесения привитого сополимера привитые сополимеры, предлагаемые в настоящем изобретении, можно использовать в комбинации с другими добавками. Добавками могут являться водные дисперсии, такие как описанные в патенте U.S. №5938937. Дисперсии этих типов обычно называют "дисперсии в рассоле". В патенте U.S. №5938937 показано, что различные комбинации дисперсий обладающих низкой молекулярной массой сильно катионогенных полимеров и неорганической соли при ее повышенном содержании могут являться эффективными для получения водной дисперсии катионогенного полимера. Кроме того, другие водные дисперсии описаны в патенте U.S. №7323510, в котором показано, что можно получить водную дисперсию катионогенного содержащего амид полимера, где дисперсия обладает низким содержанием неорганической соли. Дисперсия этого типа обычно состоит из двух разных полимеров: (1) сильно катионогенного диспергирующего полимера, обладающего низкой молекулярной массой ("диспергирующий полимер"), и (2) менее катионогенного полимера, обладающего более высокой молекулярной массой, который при синтезе при определенных условиях образует фазу, состоящую из отдельных частиц ("дискретная фаза"). Perform™ PK2350 и Perform™ PK2320 являются продуктами, выпускающимися фирмой Solenis LLC, которые представляют собой водные дисперсии катионогенного содержащего амид полимера, обладающие низким содержанием неорганической соли.

Согласно изобретению неожиданно установлено, что водные дисперсии катионогенного содержащего амид полимера можно смешать с содержащими виниламин привитыми сополимерами, предлагаемыми в настоящем изобретении, и получить композицию, которая не является гелеобразной и не обладает чрезмерно высокой вязкостью. Смесь, предлагаемая в настоящем изобретении, в дополнение к обеспечению улучшенной прочности в сухом состоянии обеспечивает улучшенное обезвоживание. Отношение количества водной дисперсии катионогенного содержащего амид полимера к количеству содержащих виниламин привитых сополимеров может меняться и составлять от 2:98 до примерно 40:60, может составлять от примерно 3:97 до примерно 30:70 и может составлять от примерно 5:95 до примерно 20:80. Отношение количества молей функционализованного содержащего виниламин основного полимера к количеству молей винилового мономера, предназначенного для привитой полимеризации, может меняться и составлять от примерно 5:95 до примерно 40:60, может составлять от примерно 10:90 до примерно 30:70 и может составлять от примерно 5:95 до примерно 20:80.

Для определения молекулярной массы использовали эксклюзионную хроматографию

(ЭКХ). Анализ проводили с помощью гелепроникающих колонок (CATSEC 4000+1000+300+100) и хроматографического оборудования Waters 515 series с использованием смеси 1% NaNO₃/0,1% трифторуксусная кислота в смеси H₂O:CH₃CN состава 50:50 в качестве подвижной фазы. Скорость потока равнялась 1,0 мл/мин. Детектором являлся дифференциальный рефрактометр Hewlett Packard 1047A. Температуру устанавливали равной 40°C и температура детектора равнялась 35°C. Среднечисловую (Mn) и среднемассовую молекулярную массу (Mw) полимеров рассчитывали относительно имеющегося в продаже и обладающего узким молекулярно-массовым распределением стандарта - поли(2-винилпиридина).

При использовании в настоящем изобретении термин "количество активного полимера" означает выраженную в процентах полную массу полимера в пересчете на массу раствора всех мономеров и модифицирующих соединений, используемых для получения такого полимера, в пересчете на массу сухого вещества.

Вязкость по Брукфилду (ВБ) измеряли с помощью вискозиметра DV-II (Brookfield Viscosity Lab, Middleboro, MA). Выбранный шпиндель (№2) присоединяли к прибору, скорость которого установлена равной 30 об/мин. Готовят раствор реакционной смеси при заданном содержании активного полимера (см. таблицы I, II и III). Шпиндель прибора для определения вязкости по Брукфилду осторожно вводят в раствор, так чтобы не ввести пузырьки воздуха и затем вращают с указанной выше скоростью при 24°C в течение 3 мин. Единицами измерения являются сантипуазы (сП).

В настоящем изобретении активность при обезвоживании определяют с использованием модифицированного динамического анализатора обезвоживания, оборудования для исследования, выпускающегося фирмой АВ Akribi Kemikonsulter, Sundsvall, Sweden. Модификация заключалась в проводимой в приборе в замене камеры для смешивания и фильтрующей среды на камеру меньшего объема и среду с меньшей площадью сечения. В этих исследованиях использовали образец объемом 250 мл при равной 0,3% концентрации и фильтр с сечением диаметром 47 мм (сито 60 меш). В устройстве для исследования снизу к камере для отделения прилагают вакуум в 400 мбар. В устройстве с помощью электронного блока проводится измерение времени от момента приложения вакуума до момента нарушения вакуума, т.е. момента времени, когда граница раздела воздух/вода проходит через уплотнительный слой волокна. Результатами являлись времена обезвоживания, при этом меньшее время обезвоживания являлось предпочтительным. Степень обезвоживания (СО) можно рассчитать, как отношение времени обезвоживания для контрольной системы, не содержащей добавок, к времени обезвоживания системы, содержащей добавки. Поэтому, более высокое значение СО означает улучшение обезвоживания.

Исследование обезвоживания проводили с использованием бумажной массы, которая представляла собой смесь 25% небеленой крафт-целлюлозы из древесины хвойных пород и 75% макулатуры, обладающую твердостью, равной 50 част./млн, щелочностью, равной 25 част./млн, содержащую 2,5% окисленного крахмала GPC D15F (Grain Processing Corp., Muscatine, Iowa) и обладающую электропроводностью, равной 2000 мкСм/см. Значение рН системы равнялось 7,0 и степень помола, определенная на стандартном канадском приборе (CSF), равнялась примерно 400 для крафт-целлюлозы и 300 для макулатуры.

Эти и другие варианты осуществления определены в приведенных ниже примерах. Следует понимать, что эти примеры приведены только для иллюстрации. Таким образом, для специалистов в данной области техники должны быть очевидны различные модификации настоящего изобретения в дополнение к приведенным и описанным в

настоящем изобретении. Хотя настоящее изобретение описано с использованием различных средств, материалов и вариантов осуществления, следует понимать, что настоящее изобретение не ограничивается раскрытыми примерами и распространяется на все эквиваленты, входящие в объем прилагаемой формулы изобретения.

5 ПРИМЕРЫ

В приведенных ниже примерах показано, что привитые полимеры, содержащиеся в композиции, предлагаемой в настоящем изобретении, содействуют улучшению прочности в сухом состоянии, прочности во влажном состоянии, удерживания и обезвоживания бумаги, если композицию используют в качестве добавки в технологиях изготовления бумаги. Эти примеры и результаты, приведенные ниже, лучше иллюстрируют преимущества композиции, предлагаемой в настоящем изобретении, и не являются ограничивающими.

Пример 1. Привитой сополимер акриламида на функционализированном акриламидопропилтриметиламмонийхлоридом (АПТАХ) поливиниламине (ПВАМ/ АПТАХ-привитой-ПАМ).

В приведенном ниже примере описана общая методика получения привитых сополимеров, предлагаемых в настоящем изобретении.

Функционализированный акриламидопропилтриметиламмонийхлоридом (АПТАХ) поливиниламин получали по методике, аналогичной описанной в примере 1 патента US №7902312. В качестве типичного примера можно привести следующий: раствор поливиниламина (100 г, 14,0% активных твердых веществ) добавляли в реакционную колбу объемом 1 л и значение рН устанавливали равным 11,3-11,5 с помощью 50% NaOH. При 60°C в течение 20 мин по каплям добавляли раствор акриламидопропилтриметиламмонийхлорида (1,63 г активных твердых веществ). Полученную смесь перемешивали при 60°C в течение 2 ч и получали функционализированный акриламидопропилтриметиламмонийхлоридом поливиниламин.

Раствор функционализированного поливиниламина, полученный по описанной выше методике, разбавляли до обеспечения необходимого целевого содержания твердых веществ, находящегося в диапазоне от 10 до 24%, и значение рН устанавливали равным 3,6 путем проводимого при перемешивании добавления 37% хлористоводородной кислоты и смесь продували азотом в течение 30 мин. Добавляли раствор гептагидрата сульфата железа(II) (2 г, 1%) и температуру полученного раствора повышали до 60°C. При перемешивании в течение 60 мин по каплям добавляли акриламид (75,60 г активных твердых веществ) и одновременно в течение 90 мин добавляли 30,0 г раствора пероксида водорода (5%). После завершения добавления пероксида водорода реакционную смесь выдерживали при 60-65°C в течение 1 ч. Затем раствор реакционной смеси охлаждали до температуры окружающей среды и значение рН устанавливали равным 5,0 с помощью гидроксида натрия (50 мас. %).

Примеры 1-1 - 1-6 представляют собой композиции, полученные так, как описано в примере 1, с использованием разных выраженных в мол. % содержаний акриламидопропилтриметиламмонийхлорида (АПТАХ) в пересчете на поливиниламин и разных отношений количества молей функционализированного поливиниламина к количеству молей акриламида. Условия и результаты анализа представлены в таблице I.

Таблица I. Привитой полиакриламидом функционализированный с помощью АПТАХ поливиниламин

При-меры	АПТАХ (мол.% в пересчете на поливиниламин)	Поливиниламин/акриламид (молярное отношение)	Вязкость (сП)	Mw	Активный полимер, %
1-1	4	10:90	870	186000	13,2
1-2	4	14:86	1320	184500	13,8
1-3	4	16:84	780	215300	13,6
1-4	1	16:84	630	200000	17,3
1-5	1	15:85	530	128000	20,8
1-6	1	14:86	360	100000	21,7

В примере 2 описана общая методика получения сополимеров, предлагаемых в настоящем изобретении, путем одновременного добавления мономера-акриламида и инициатора. Раствор поливиниламина, используемого в качестве основного полимера для привитой полимеризации, разбавляли до обеспечения необходимого целевого содержания твердых веществ, находящегося в диапазоне от 10 до 24%, и значение рН устанавливали равным 3,6 путем проводимого при перемешивании добавления 37% хлористоводородной кислоты и смесь продували азотом в течение 30 мин. Добавляли раствор сульфата железа(II) (300 част./млн в пересчете на акриламид) и температуру повышали до 70°C. При перемешивании в течение 60 мин по каплям добавляли акриламид и одновременно в течение 90 мин добавляли раствор пероксида водорода (0,5% (мас./мас.) в пересчете на акриламид). После завершения добавления пероксида водорода реакционную смесь выдерживали при 70°C в течение 1 ч. Затем раствор реакционной смеси охлаждали до температуры окружающей среды и значение рН устанавливали равным 5,0 с помощью гидроксида натрия (50%).

Примеры 2-1 - 2-2 представляют собой композиции, полученные так, как описано в примере 2, с использованием разных выраженных в мол. % содержаний поливиниламина в пересчете на акриламид. Эти две композиции также использовали в качестве сравнительных примеров для сопоставления с композициями, полученными в примере 1, при исследовании прочности в сухом состоянии бумажных листов.

Таблица II. Привитой полиакриламидом поливиниламин, полученный способом А

Примеры	Поливиниламин/акриламид (молярное отношение)	Вязкость (сП)	Mw	Активный полимер, %
2-1	10:90	595	92800	14,0
2-2	15:85	366	123000	13,5

В примере 3 описана однореакторная методика получения привитых сополимеров, предлагаемых в настоящем изобретении. Раствор поливиниламина, используемого в качестве основного полимера для привитой полимеризации, добавляли в реакционную колбу и разбавляли до обеспечения необходимого целевого содержания твердых веществ, находящегося в диапазоне от 10 до 24%, и значение рН устанавливали равным 3,6 путем проводимого при перемешивании добавления 37% хлористоводородной кислоты. К раствору при перемешивании добавляли акриламид и смесь продували азотом в течение 30 мин. К продукту раствору добавляли раствор сульфата железа(II) (300 част./млн в пересчете на акриламид) и температуру устанавливали равной 70°C. В течение 120 мин по каплям добавляли раствор пероксида водорода (0,5% (мас./мас.) в пересчете на акриламид). После завершения добавления пероксида водорода реакционную смесь выдерживали при 70°C в течение 30 мин. Затем раствор реакционной смеси охлаждали

до температуры окружающей среды и значение pH устанавливали равным 5,0 с помощью гидроксида натрия (50%). Вследствие экзотермической природы реакции полимеризации акриламида эта однореакторная методика является наиболее подходящей для синтеза привитых полимеров, содержащих 30% поливиниламина.

5 Примеры 3-1 - 3-3 представляют собой композиции, полученные так, как описано в примере 3, с использованием разных выраженных в мол. % содержаний поливиниламина в пересчете на акриламид. Условия и результаты анализа представлены в таблице III.

10 Таблица III. Привитой полиакриламидом поливиниламин, полученный способом В

Примеры	Поливиниламин/акриламид (молярное отношение)	Вязкость (сП)	Mw	Активный полимер, %
3-1	20:80	7870	240000	13,1
3-2	25:75	19376	336000	12,8
3-3	50:50	307	336000	12,7

15 Сравнительный пример 1. Смешанная композиция полиакриламида (Perform[®] PC8134, выпускается фирмой Ashland Incorporated, Wilmington, DE, USA) с поливиниламином при отношении количеств, составляющем 80:20 (мас./мас.) в пересчете на количество активного полимера.

20 В примере 4 представлено сопоставление прочности в сухом состоянии бумажных листов, изготовленных с использованием привитых сополимеров акриламида на поливиниламине и функционализированном с помощью АПТАХ поливиниламине, полученных в приведенных выше примерах, с прочностью в сухом состоянии бумажных листов, изготовленных с использованием эталонной

25 глиоксилированной полиакриламидной смолы (ГПАМ) (Hercobond 1000, выпускается фирмой Ashland Incorporated, Wilmington, DE, USA), предназначенной для повышения прочности в сухом состоянии. Бумагу изготавливали с помощью бумагоделательной машины, расположенной по адресу 500 Hercules Rd., Wilmington DE. Бумажная масса представляла собой смесь 70% белой крафт-целлюлозы из древесины лиственных пород Quinnesec и 30% белой крафт-целлюлозы из древесины хвойных пород Rayonier, которые размалывали по отдельности с использованием двухдискового рафинера Andritz до степени помола, определенной на CSF составляющей 500 мл, и затем смешивали и получали бумажную массу, обладающую твердостью, равной 100 част./млн, и щелочностью, равной 50 част./млн. Значение pH системы равнялось 7,0 и температура волокнистой массы равнялась 50°C. Плотность бумаги равнялась 25 фунтов на 3000 футов. Привитые сополимеры, полученные в приведенных выше примерах, и Hercobond[®] 1000 добавляли в качестве агентов для повышения прочности в сухом состоянии на мокром этапе производства бумаги в количестве, составляющем 40 0,4 мас. % активного полимера в пересчете на сухую бумажную массу. Если не указано иное, то флокулянт PerForm[®] PC 8713 (Ashland Incorporated, Wilmington, DE) добавляли на мокром этапе производства бумаги в количестве, равном 0,0125% в пересчете на сухую бумажную массу. Определяли прочность на разрыв в сухом состоянии (TAPPI Test Method T494, om-01) и прочность на разрыв во влажном состоянии. Сопоставляли значения прочности на разрыв в сухом состоянии бумажных листов, изготовленных с использованием композиций примеров, предлагаемых в настоящем изобретении, и 45 изготовленных с использованием Hercobond[®] 1000, и в таблице IV значения представлены,

как выраженные в % по сравнению со случаем использования Hercobond® 1000.

Таблица IV. Характеристики прочности бумажных листов, обеспеченные при использовании привитого полиакриламида

Продукты	Композиции (молярное отношение)	Прочность на разрыв в сухом состоянии, %	Прочность на разрыв во влажном состоянии, %
Эталон	ГПАМ (Hercobond® 1000)	100	100
Пример 1-1	ПВАМ/АПТАХ-привитой-ПАМ (10/0,4/90)	101,2	81,4
Пример 1-2	ПВАМ/АПТАХ-привитой-ПАМ (14/0,56/84)	110,4	96,5
Пример 1-3	ПВАМ/АПТАХ-привитой-ПАМ (16/0,64/84)	115,2	74,8
Пример 1-4	ПВАМ/АПТАХ-привитой-ПАМ (16/0,16/84)	106,6	63,5
Пример 1-5	ПВАМ/АПТАХ-привитой-ПАМ (15/0,15/85)	105,3	63,8
Пример 1-6	ПВАМ/АПТАХ-привитой-ПАМ (14/0,14/86)	105,2	60,8
Пример 2-1	ПВАМ-привитой-ПАМ (10/90)	96,3	75,4
Пример 2-2	ПВАМ-привитой-ПАМ (15/85)	106,0	121,9
Пример 3-1	ПВАМ-привитой-ПАМ (20/80)	107,5	152,7
Пример 3-2	ПВАМ-привитой-ПАМ (25/75)	147,7	185,5
Пример 3-3	ПВАМ-привитой-ПАМ (50/50)	151,8	175,4
Сравнительный пример 1	Смесь ПВАМ и ПАМ (20/80)	98,9	168,0

Если не указано иное, то результаты, приведенные в таблице IV, получены с использованием 0,4 мас. % активного полимера в пересчете на сухую бумажную массу.

В таблице IV некоторые типичные привитые сополимеры, предлагаемые в настоящем изобретении, сопоставлены с глиоксилированным полиакриламидом, Hercobond 1000. Все привитые сополимеры акриламида на функционализированных акриламидопропилтриметиламмонийхлоридом (АПТАХ) основных полимерах поливиниламина, исследованные при различных содержаниях (примеры 1-1 - 1-6), обеспечивают лучшую прочность на разрыв в сухом состоянии, чем Hercobond 1000 при одинаковом содержании активных веществ. Привитые сополимеры, предлагаемые в настоящем изобретении (примеры 1-1 - 1-6), также обеспечивают более низкую прочность на разрыв во влажном состоянии, чем глиоксилированный полиакриламид, Hercobond 1000. Композиции привитых сополимеров, предлагаемые в настоящем изобретении (примеры 1-2 - 1-6), также обеспечивают более высокую прочность на разрыв в сухом состоянии, чем привитые сополимеры акриламида на основных полимерах поливиниламина, которые не функционализированы с помощью АПТАХ, но содержат сходное количество первичных аминогрупп, содержащихся в поливиниламине, при его содержании, равном 15-20 мол. % (примеры 2-1, 2-2 и 3-1). Привитой сополимер, содержащий в качестве основного полимера поливиниламин и не функционализированный с помощью АПТАХ (пример 3-1), обеспечивает более высокую прочность на разрыв в сухом состоянии (107,5% по сравнению с 98,8%), чем композиция сравнительного примера 1, полученная путем смешивания полиакриламида с поливиниламином, при одинаковом содержании активных твердых веществ.

Пример 5: В таблице V показано, что смешивание небольшого количества водной дисперсии катионогенного полимера (Perform™ РК 2320) с раствором полимера ПВАМ/АПТАХ-привитой-ПАМ приводит к получению продукта, обеспечивающего неожиданно улучшенное обезвоживание (сравнение случая использования композиций примеров 5-2, 5-3 и 5-4 и композиции примера 5-1, не содержащей катионогенной дисперсии).

Таблица V. Смеси привитого полиакриламидом функционализированного с помощью АПТАХ поливиниламина и водной катионогенной дисперсии

Примеры	АПТАХ, мол.% в пересчете на поливиниламин	Поливиниламин/акриламид (молярное отношение)	РК 2320 (мас.%)*	ПВАМ/АПТАХ-привитой-ПАМ (мас.%)*	Степень обезвоживания
5-1	1,0	21:79	0	0,2	126
5-2	1,0	21:79	0,0125	0,2	151
5-3	1,0	21:79	0,025	0,2	166
5-4	1,0	21:79	0,05	0,2	192

Примеры	АПТАХ, мол.% в пересчете на поливиниламин	Поливиниламин/акриламид (молярное отношение)	РК 2320 (мас.%)*	ПВАМ/АПТАХ-привитой-ПАМ (мас.%)*	Степень обезвоживания
НВ6363	-	-	-	0,2	204

*количество активного полимера в пересчете на сухую бумажную массу

В таблицах VI и VII представлены сравнительные примеры полимеров привитого полиакриламидом функционализированного с помощью АПТАХ поливиниламина (ПВАМ/АПТАХ-привитой-ПАМ), объединенные со вспомогательными добавками, такими как бентонит (Bentolite H, выпускается фирмой ВУК Additives Inc., Gonzales, TX) и коллоидный диоксид кремния (Perform® 9025, выпускается фирмой Solenis, LLC, Wilmington, DE), которые являются неорганическими дисперсными обезвоживающими средствами, обычно используемыми в бумажной промышленности. В таблице VIII представлены сравнительные примеры полимеров ПВАМ/АПТАХ-привитой-ПАМ с добавлением катионогенных диспергирующих средств, коагулянтов или флокулянтов, таких как PerForm® PC 8229, Prestafix® PC 125 и Prestafix® PC 1229, выпускающимися фирмой Solenis, LLC, Wilmington, DE. Из таблицы VI видно, что в отличие от существенного улучшения обезвоживания, продемонстрированного в таблице V, добавление бентонита к волокнистой массе, содержащей полимеры ПВАМ/АПТАХ-привитой-ПАМ, обеспечивает лишь незначительное улучшение. Стабильную смесь-единный продукт с использованием диоксида кремния приготовить не удалось, поскольку коллоидный диоксид кремния легко осаждается в присутствии растворов полимеров. В таблице VII представлены результаты для степени обезвоживания, обеспечиваемой содержащими вспомогательную добавку композициями полимеров ПВАМ/АПТАХ-привитой-ПАМ и коллоидного диоксида кремния. При добавлении диоксида кремния значение СО уменьшается. В таблице VIII показано, что разные фиксативы, коагулянты и флокулянты не обеспечивают синергетическое влияние на обезвоживающую способность при добавлении полимеров ПВАМ/АПТАХ-привитой-ПАМ с катионогенными водными дисперсиями, как это показано в таблице 5.

Таблица VI. Привитой полиакриламидом функционализированный с помощью АПТАХ поливиниламин со вспомогательной добавкой-бентонитом

Сравнительные примеры	АПТАХ (мол.% в пересчете на поливиниламин)	Поливиниламин/акриламид (молярное отношение)	Количество полимера (мас.%)*	Вспомогательная добавка-бентонит (мас.%)*	Степень обезвоживания
6-1	1,7	15:85	0,2	0,4	115
6-2	1,7	25:75	0,2	0,4	123

*количество активного продукта в пересчете на сухую бумажную массу

Таблица VII. Привитой полиакриламидом функционализированный с помощью АПТАХ поливиниламин (1,0 мол.% АПТАХ, отношение ПВАМ:АМ составляет 21:79) со вспомогательной добавкой-диоксидом кремния

Сравнительные примеры	ПВАМ/АПТАХ-привитой-ПАМ (мас.%)*	Количество диоксида кремния (мас.%)*	Степень обезвоживания
7-1	0,2	-	126
7-2	0,2	0,05	121
7-3	0,2	0,1	111
7-4	0,2	0,2	115

*количество активного продукта в пересчете на сухую бумажную массу

Таблица VIII. Привитой полиакриламидом функционализированный с помощью АПТАХ поливиниламин (1,0 мол.% АПТАХ, отношение ПВАМ:АМ составляет 21:79) с разными вспомогательными добавками

Сравнительные примеры	ПВАМ/АПТАХ-привитой-ПАМ (мас.%)*	Катионогенная вспомогательная добавка	Количество катионогенной добавки (мас.%)*	Степень обезвоживания
8-1	0,2	отсутствует	отсутствует	126
8-2	0,2	РС 1279	0,050	116
8-3	0,2	РС 8229	0,025	115
8-4	0,2	РС 125	0,050	111

*количество активного продукта в пересчете на сухую бумажную массу

Пример 9. Результаты, представленные в таблице IX, показывают хорошую устойчивость к гелеобразованию привитого полиакриламидом функционализированного виниламинового полимера (ПВАМ/АПТАХ-привитой-ПАМ), смешанного с катионогенной содержащей амид водной дисперсией, такой как РК2320. Для приготовления смешанного единого продукта дисперсию РК2320 медленно примешивали в раствор поливиниламина при выраженных в мас. % количествах активного вещества, указанных в таблице. Например, в примере 9-1, 8,2 г РК2320 при количестве активного полимера, составляющем 28,7%, смешивали с 91,8 г раствора полимера ПВАМ/АПТАХ-привитой-ПАМ при количестве активного вещества, составляющем 10,3%, и получали смесь, в которой выраженное в мас. % количество активного РК2320 составляло 20% от полного количества активного полимера, содержащегося в растворе. Как показано для сравнения с помощью сравнительных примеров 9-2 и 9-3, композиции функционализированного с помощью АПТАХ поливиниламина, которые не содержат привитой акриламид и смешаны сходными количествами катионогенной дисперсии,

превращаются в гель через 14 дней после приготовления, привитой

Таблица IX. Визуальная оценка состаривания смешанных единичных продуктов

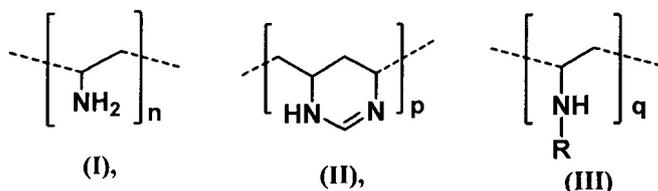
Примеры	Содержащий поливиниламин полимер	PK2320 (мас.%) [*]	1 месяц при 40°C
9-1	ПВАМ/АПТАХ-привитой-ПАМ (21/1,0/79)	20,0	Однородная жидкость
Сравнительный пример 9-2	ПВАМ/АПТАХ (100/1,0)	17,5	Гель
Сравнительный пример 9-3	ПВАМ/АПТАХ (100/1,0)	21,3	Гель

^{*}выраженное в мас. % количество активного вещества в смешанном едином продукте

Хотя настоящее изобретение описано со ссылкой на конкретные варианты осуществления, предполагается, что для специалистов в данной области техники очевидны многочисленные другие формы и модификации настоящего изобретения. Подразумевается, что в объем прилагаемой формулы изобретения входят все такие очевидные формы и модификации, которые соответствуют истинной сущности и объему настоящего изобретения.

(57) Формула изобретения

1. Композиция привитого сополимера винилового мономера на функционализованном содержащем виниламин основном полимере, где функционализированный содержащий виниламин основной полимер содержит распределенные случайным образом повторяющиеся мономерные звенья формулы (I), (II) и (III),



в которых R обозначает α,β -ненасыщенный алкилкарбонил, вступивший в реакцию присоединения по Михаэлю с содержащимся в полимере виниламином; n, p и q обозначают числа, указывающие выраженные в мол. % количества повторяющихся звеньев формулы (I), (II) и (III), содержащихся в функционализованном содержащем виниламин полимере; и где n равно от 5 до 98 мол. %, p равно от 1 до 80 мол. %, q равно от 1 до 30 мол. %; где в привитом полимере отношение количества молей функционализованного содержащего виниламин полимера к количеству молей винилового мономера находится в диапазоне от 40:60 до 80:20, может составлять от 20:80 до 60:40, может составлять от 10:90 до 50:50 и может составлять от 5:95 до 20:80.

2. Композиция по п. 1, в которой виниловый мономер выбран из группы, включающей акриламид, акриловую кислоту, метакриламид, метилметакрилат, акрилонитрил, метилакрилат, алкилметакрилат, N-акриламид 2-метилпропансульфоновой кислоты, N-акриламид гликолевой кислоты, N-[3-(пропил)триметиламмонийхлорид]акриламид и их комбинации; и им может являться акриламид, метакриламид, метилметакрилат и их комбинации.

3. Композиция по п. 1 или 2, в которой функционализированный содержащий виниламин полимер выбран из группы, включающей акриламид, метакриламид, трет-бутилакриламид, N-алкилакриламид, N-алкилметакриламид, N[3-(пропил)

триметиламмонийхлорид]акриламид, N-[3-(пропил)триметиламмонийхлорид] метакриламид, метилакрилат, алкилакрилат, метилметакрилат, алкилметакрилат, арилакрилат, арилметакрилаты, [2-(метакрилоилокси)этил]триметиламмонийхлорид, N-[3-(диметиламино)пропил]акриламид, N-[3-(диметиламино)пропил]метакриламид, N-этилакриламид, 2-гидроксиэтилакрилат, акрилонитрил, винилпиридин, 1-винил-2-пирролидинон, акриламидопропилтриметиламмонийхлорид и их комбинации.

4. Композиция по любому из пп. 1-3, в которой привитой сополимер содержит функционализированный содержащий виниламин полимер, который содержит повторяющиеся звенья формулы (I), (II) и (III), в которых n равно от 80 до 98 мол. %, p равно от 1 до 15 мол. % и q равно от 1 до 8 мол. %, где виниловым мономером является акриламид, где отношение количества молей функционализированного содержащего виниламин полимера к количеству молей акриламида составляет от 10:90 до 50:50.

5. Композиция по любому из пп. 1-4, в которой количество α,β -ненасыщенного алкилкарбонила составляет менее 30 мол. %, может составлять менее 20 мол. % и может составлять менее 10 мол. % в пересчете на количество содержащего виниламин полимера.

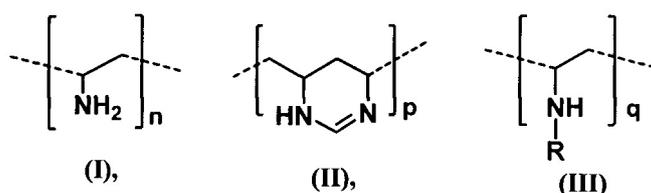
6. Композиция по любому из пп. 1-5, в которой привитые сополимеры можно использовать в комбинации с одной или большим количеством добавок.

7. Композиция по п. 6, в которой одной или большим количеством добавок может являться катионогенный содержащий амид полимер.

8. Композиция по п. 6 или 7, в которой отношение количества активного катионогенного содержащего амид полимера к количеству активного содержащего виниламин привитого сополимера составляет от 2:98 до 40:60, может составлять от 3:97 до 30:70 и может составлять от 5:95 до 20:80.

9. Композиция по любому из пп. 1-8, в которой отношение количества молей функционализированного содержащего виниламин основного полимера к количеству молей винилового мономера, предназначенного для привитой полимеризации, составляет от 5:95 до 40:60, может составлять от 10:90 до 30:70 и может составлять от 5:95 до 20:80.

10. Способ получения композиции привитого сополимера с использованием содержащего виниламин основного полимера, где основной полимер содержит распределенные случайным образом повторяющиеся мономерные звенья формулы (I), (II) и (III):



в которых R обозначает α,β -ненасыщенный алкилкарбонил, вступивший в реакцию присоединения по Михаэлю с виниламином; n, p и q обозначают выраженные в молярных процентах (мол. %) количества повторяющихся звеньев формулы (I), (II) и (III), содержащихся в функционализированном поливиниламине;

где n равно от 5 до 98 мол. %, p равно от 1 до 80 мол. %, q равно от 1 до 30 мол. %, включающий стадии (1) растворения функционализированного содержащего виниламин полимера в средах, таких как вода, ионизированный раствор, растворитель, или в их комбинации, (2) обеспечения значения pH, равного от 1 до 4, и (3) проведения свободнорадикальной полимеризации при температуре, равной от 30 до 100°C, в течение от 10 до 300 мин.

11. Способ по п. 10, в котором функционализированным содержащим виниламин

полимером является частично или полностью гидролизированный поли(N-винилформамид), сополимеры N-винилформамида с виниламином, сополимеры виниламина с амидином, сополимеры N-винилацетамида с виниламином, тройные сополимеры N-винилформамида с виниламином и амидином, тройные сополимеры N-винилформамида с виниламином и четвертичными аммониевыми солями виниламинметилхлорида, тройные сополимеры N-винилформамида с виниламином и виниловым спиртом, тройные сополимеры N-винилформамида с виниламином и винилацетатом, тройные сополимеры N-винилформамида с виниламином и акриламидом, тройные сополимеры N-винилформамида с виниламином и акрилатом, тройные сополимеры N-винилформамида с виниламином и диаллилдиметиламмонийхлоридом, тройные сополимеры N-винилформамида с виниламином и винилтриметоксисиланом, сополимеры N-виниламина с виниловым спиртом, сополимеры N-виниламина с диаллилдиметиламмонийхлоридом, сополимеры N-виниламина с акриловой кислотой, тройные сополимеры N-винилформамида с N-виниламином и диаллилдиметиламмонийхлоридом и их комбинации.

12. Способ по п. 10 или 11, в котором значение рН равно от 2 до 4 и может быть равным от 3,0 до 3,8.

13. Способ по п. 11 или 12, дополнительно включающий добавление к реакционной смеси инициатора, где инициатор выбран из группы, включающей пероксид водорода, трет-бутилгидропероксид, персульфаты натрия, калия или аммония, азоинициатор и окислительно-восстановительные инициаторы и их комбинации.

14. Способ по п. 13, в котором инициатором является пероксид водорода.

15. Способ по любому из пп. 10-14, в котором функционализированные поливиниламины представляют собой полученные по реакции Михаэля аддукты содержащих виниламин полимеров, полученные по реакции содержащего виниламин полимера, такого как частично или полностью гидролизированный поли(N-винилформамид), сополимеры N-винилформамида с виниламином, сополимеры виниламина с амидином, сополимеры N-винилацетамида с виниламином, тройные сополимеры N-винилформамида с виниламином и амидином, тройные сополимеры N-винилформамида с виниламином и четвертичными аммониевыми солями виниламинметилхлорида, тройные сополимеры N-винилформамида с виниламином и виниловым спиртом, тройные сополимеры N-винилформамида с виниламином и винилацетатом, тройные сополимеры N-винилформамида с виниламином и акриламидом, тройные сополимеры N-винилформамида с виниламином и акрилатом, тройные сополимеры N-винилформамида с виниламином и диаллилдиметиламмонийхлоридом, тройные сополимеры N-винилформамида с виниламином и винилтриметоксисиланом и их комбинации, с соединениями, содержащими α,β -ненасыщенную связь, сопряженную с электроноакцепторной группой.

16. Способ по любому из пп. 10-15, в котором (1) содержащий виниламин полимер растворяют в водных средах, ионизированном растворе, растворителе или в их комбинации, (2) обеспечивают значение рН, равное от 1 до 4, и (3) проводят свободнорадикальную полимеризацию при температурах, равных от 30 до 100°C, в течение от 10 до 300 мин.

17. Способ улучшения прочности в сухом состоянии и/или обезвоживания бумаги, картона или плотной бумаги, включающий:

добавление композиции привитого сополимера по п. 1 в композицию для изготовления бумаги; и

изготовление бумаги, картона или плотной бумаги.

18. Способ по п. 17, в котором композицию можно использовать в комбинации с одной или большим количеством добавок.

19. Способ по п. 18, в котором одной или большим количеством добавок может являться водная дисперсия катионогенного содержащего амид полимера.

5 20. Способ по п. 19, в котором отношение количества активного катионогенного содержащего амид полимера к количеству активного содержащего виниламин привитого сополимера составляет от 2:98 до 40:60, может составлять от 3:97 до 30:70 и может составлять от 5:95 до 20:80.

10 21. Способ по любому из пп. 17-20, в котором отношение количества молей содержащего виниламин основного полимера к количеству молей винилового мономера, предназначенного для привитой полимеризации, составляет от 5:95 до 40:60, может составлять от 10:90 до 30:70 и может составлять от 5:95 до 20:80.

15

20

25

30

35

40

45