



(51) МПК

C09C 1/02 (2006.01)*C09C 3/10* (2006.01)*C01F 11/18* (2006.01)*C08L 1/02* (2006.01)*C08L 33/26* (2006.01)*C08L 39/02* (2006.01)*D21H 11/18* (2006.01)*D21H 17/69* (2006.01)*D21H 21/18* (2006.01)*B82B 3/00* (2006.01)*B82Y 30/00* (2011.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C09C 1/021 (2018.05); *C09C 3/10* (2018.05); *C01F 11/185* (2018.05); *C08L 1/02* (2018.05); *C08L 33/26* (2018.05); *C08L 39/02* (2018.05); *D21H 11/18* (2018.05); *D21H 17/25* (2018.05); *D21H 17/34* (2018.05); *D21H 17/375* (2018.05); *D21H 17/56* (2018.05); *D21H 17/675* (2018.05); *D21H 17/69* (2018.05); *D21H 21/18* (2018.05); *B82Y 30/00* (2018.05); *C01P 2006/22* (2018.05); *C01P 2006/60* (2018.05)

(21)(22) Заявка: 2016126849, 17.12.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.12.2014Дата регистрации:
25.12.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
30.12.2013 SE 1351589-5(43) Дата публикации заявки: 05.02.2018 Бюл. №
4

(45) Опубликовано: 25.12.2018 Бюл. № 36

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 01.08.2016(86) Заявка РСТ:
EP 2014/078232 (17.12.2014)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2015/101499 (09.07.2015)Адрес для переписки:
191036, Санкт-Петербург, а/я 24,
"НЕВИНПАТ"

(72) Автор(ы):

**ХИЕТАНИЕМИ Матти (FI),
ВИРТАНЕН Микко (FI)**(73) Патентообладатель(и):
Кемира Оюй (FI)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: **WO 2010125247 A2, 04.11.2010. RU**
2011134295 A, 27.02.2013. RU 2345189 C2,
27.01.2009. WO 2013107933 A1, 25.07.2013. EP
2662419 A1, 13.11.2013. WO 2013089638 A1,
20.06.2013. WO 2013107933 A1, 25.07.2013.

(54) КОМПОЗИЦИЯ АГРЕГИРОВАННОГО НАПОЛНИТЕЛЯ И ЕЕ ПОЛУЧЕНИЕ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в целлюлозно-бумажной промышленности. Композиция агрегированного наполнителя содержит частицы наполнителя из измельченного карбоната кальция, средство для предварительной обработки, выбранное из поливиниламина и катионного полиакриламида или их смеси и

нанофибрилярную целлюлозу. Композиция агрегированного наполнителя находится в виде суспензии. Указанное средство для предварительной обработки имеет средний молекулярный вес ниже 6000000 г/моль и плотность заряда ниже 7 мэкв./г, определенную при рН 7. Нанофибрилярная целлюлоза

присутствует в количестве приблизительно 0,1-40% от сухого веса частиц наполнителя. Изобретение позволяет повысить прочность

бумаги с высоким содержанием наполнителя за счет улучшения связи между волокнами и наполнителем. 6 н. и 13 з.п. ф-лы, 3 ил., 8 табл.

RU 2 6 7 6 0 7 0 C 2

RU 2 6 7 6 0 7 0 C 2



(51) Int. Cl.

C09C 1/02 (2006.01)*C09C 3/10* (2006.01)*C01F 11/18* (2006.01)*C08L 1/02* (2006.01)*C08L 33/26* (2006.01)*C08L 39/02* (2006.01)*D21H 11/18* (2006.01)*D21H 17/69* (2006.01)*D21H 21/18* (2006.01)*B82B 3/00* (2006.01)*B82Y 30/00* (2011.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C09C 1/021 (2018.05); *C09C 3/10* (2018.05); *C01F 11/185* (2018.05); *C08L 1/02* (2018.05); *C08L 33/26* (2018.05); *C08L 39/02* (2018.05); *D21H 11/18* (2018.05); *D21H 17/25* (2018.05); *D21H 17/34* (2018.05); *D21H 17/375* (2018.05); *D21H 17/56* (2018.05); *D21H 17/675* (2018.05); *D21H 17/69* (2018.05); *D21H 21/18* (2018.05); *B82Y 30/00* (2018.05); *C01P 2006/22* (2018.05); *C01P 2006/60* (2018.05)

(21)(22) Application: **2016126849**, 17.12.2014(24) Effective date for property rights:
17.12.2014Registration date:
25.12.2018

Priority:

(30) Convention priority:
30.12.2013 SE 1351589-5(43) Application published: **05.02.2018** Bull. № 4(45) Date of publication: **25.12.2018** Bull. № 36(85) Commencement of national phase: **01.08.2016**(86) PCT application:
EP 2014/078232 (17.12.2014)(87) PCT publication:
WO 2015/101499 (09.07.2015)Mail address:
191036, Sankt-Peterburg, a/ya 24, "NEVINPAT"

(72) Inventor(s):

**HIETANIEMI Matti (FI),
VIRTANEN Mikko (FI)**

(73) Proprietor(s):

Kemira Oyj (FI)**(54) FILLER AGGREGATE COMPOSITION AND ITS PRODUCTION**

(57) Abstract:

FIELD: pulp industry.

SUBSTANCE: invention can be used in the pulp and paper industry. In the method, the aggregate filler composition contains filler particles of ground calcium carbonate, a pretreatment agent selected from polyvinylamine and cationic polyacrylamide, or a mixture thereof and a nanofibrillar cellulose. Said aggregate filler composition is in the form of a slurry. Said pretreatment agent has an average molecular

weight below 6,000,000 g/mol and a has a charge density below 7 meq/g, determined at pH 7. Nanofibrillar cellulose is present in an amount of about 0.1–40 % of the dry weight of the filler particles.

EFFECT: invention makes it possible to increase the strength of paper with a high filler content by improving the bond between the fibers and the filler.

19 cl, 3 dwg, 8 tbl

Область техники/область техники, к которой относится настоящее изобретение
Настоящее изобретение относится к композиции агрегированного наполнителя и ее получению для применения в целлюлозно-бумажной промышленности.

Предпосылки (создания изобретения)

5 В течение длительного времени задача бумажной промышленности заключалась в повышении содержания наполнителя и, соответственно, понижении содержания волокна в бумажной продукции, благодаря чему можно добиться экономии средств. Затраты на производство наполнителя намного ниже цены волокон. Кроме снижения затрат на производство, увеличенное количество наполнителей также может улучшить печатные
10 свойства и оптические свойства конечной бумажной продукции. Однако применение увеличенного количества наполнителя также может отрицательно влиять на бумажную продукцию. Проблемы включают ухудшение механических свойств бумажной продукции. Таким образом, трудности, с которыми встречаются при использовании
15 большего количества наполнителя, касаются как качества конечной продукции, так и работоспособности оборудования. Значительной трудностью является потеря прочности, поскольку наполнитель нарушает сеть межволоконных связей листа за счет уменьшения числа волокон и предотвращения эффективного контакта между фибриллами. Потеря прочности неблагоприятна для процессов печатания, поскольку это может привести к расслоению.

20 Таким образом, увеличение связывания между волокнами и наполнителями является существенным для улучшения прочности бумаги с наполнителем.

В WO 2013/107933 раскрывается способ получения бумаги и т.д. Массу из волокон соединяют с предварительно обработанной дисперсией наполнителя, содержащей минеральный наполнитель и катионное средство для предварительной обработки.

25 В WO 2010/125247 раскрывается способ изготовления водной композиции для использования в производстве бумаги или картона. Композицию готовят путем добавления наполнителя к волокнистой суспензии, где наполнитель и/или волокна обрабатывают катионным электролитом и нанофибриллярной целлюлозой.

30 Несмотря на то, что за эти годы были представлены разные решения проблем, раскрытых выше по тексту, все еще существует потребность в новых и улучшенных способах и композициях, которые позволят применять высокие содержания наполнителя, но без значительного ухудшения прочности или других нежелательных последствий относительно конечной бумажной продукции.

Краткое описание (настоящего изобретения)

35 Настоящее изобретение относится к обеспечению композиции агрегированного наполнителя, которая должна применяться в целлюлозно-бумажной промышленности для получения бумажной продукции с высоким содержанием наполнителя и хорошими механическими свойствами. Применяя комбинацию наполнителя, полимера и нанофибриллярной целлюлозы согласно настоящему изобретению добиваются
40 синергетического эффекта флокулирующих свойств образующейся агрегированной композиции.

Цель настоящего изобретения заключается в обеспечении композиции агрегированного наполнителя, содержащей

- частицы наполнителя из измельченного карбоната кальция (GCC);
 - 45 - средство для предварительной обработки, выбранное из поливиниламина (PVAM) и катионного полиакриламида (CPAM) или их смеси, и
 - нанофибриллярную целлюлозу (NFC),
- где указанная композиция агрегированного наполнителя находится в виде суспензии,

где указанное средство для предварительной обработки имеет средний молекулярный вес ниже 6000000 г/моль и имеет плотность заряда ниже 7 мэкв./г, определенную при рН 7, и нанофибриллярная целлюлоза присутствует в количестве приблизительно 0,1-40% от сухого веса частиц наполнителя.

5 В предпочтительном варианте осуществления средство для предварительной обработки представляет собой катионный полиакриламид.

Согласно одному варианту осуществления поливиниламин имеет плотность заряда 0,05-2 мэкв./г, определенную при рН 7, и средний молекулярный вес 2000000-5000000 г/моль.

10 Согласно одному варианту осуществления поливиниламин имеет плотность заряда 2-7 мэкв./г, определенную при рН 7, и средний молекулярный вес ниже 2000000 г/моль.

Согласно одному варианту осуществления поливиниламин имеет произведение среднего молекулярного веса и плотности заряда 300000-7000000 мэкв./моль, предпочтительно 500000-4000000 мэкв./моль, наиболее предпочтительно 600000-2000000

15 мэкв./моль.

Согласно одному варианту осуществления катионный полиакриламид имеет плотность заряда 0,05-2 мэкв./г, предпочтительно 0,2-1,35 мэкв./г, определенную при рН 7, и молекулярный вес 200000-2000000 г/моль.

Согласно одному варианту осуществления катионный полиакриламид имеет 20 плотность заряда 0,05-6 мэкв./г, предпочтительно 0,2-4 мэкв./г, предпочтительно 0,2-1,4 мэкв./г, определенную при рН 7, и молекулярный вес 200000-5000000 г/моль, предпочтительно 300000-2000000 г/моль, предпочтительно 400000-900000 г/моль.

Согласно одному варианту осуществления средство для предварительной обработки представляет собой линейный полимер.

25 Согласно одному варианту осуществления средство для предварительной обработки присутствует в количестве приблизительно 50-1000 г на тонну частиц наполнителя, предпочтительно 100-400 г на тонну частиц наполнителя.

Согласно одному варианту осуществления нанофибриллярная целлюлоза 30 присутствует в количестве приблизительно 1-20% от сухого веса частиц наполнителя, предпочтительно 1,5-10% от сухого веса частиц наполнителя.

Согласно одному варианту осуществления агрегаты из композиции агрегированного наполнителя характеризуются распределением агрегатов по размеру, определенным как среднее значение длины хорды, которое на 10-150% больше исходного значения 35 длины хорды исключительно частиц наполнителя, включающих измельченный карбонат кальция, при этом предпочтительно среднее значение длины хорды составляет 20-100%, предпочтительно 30-60%, предпочтительно приблизительно 40% от исходного значения длины хорды исключительно частиц наполнителя, включающих измельченный карбонат кальция, где средняя длина хорды измерена путем измерения коэффициента отражения сфокусированного пучка.

40 Согласно одному варианту осуществления композиция агрегированного наполнителя обладает устойчивостью агрегированных флокул, что представляет собой отношение измеренных длин хорд после и до перемешивания при более 1000 об./мин. после флокуляции, составляющее по меньшей мере 70%, предпочтительно по меньшей мере 80%. Согласно одному варианту осуществления содержание измельченного карбоната 45 кальция составляет по меньшей мере 70% по весу, предпочтительно по меньшей мере 80% по весу композиции наполнителя.

Согласно одному варианту осуществления наполнитель состоит только из измельченного карбоната кальция.

Согласно одному варианту осуществления до 75% измельченного карбоната кальция имеет размер частиц меньше 6 мкм.

Другая цель настоящего изобретения заключается в обеспечении массы, включающей указанную композицию агрегированного наполнителя.

5 Другая цель настоящего изобретения заключается в обеспечении бумаги или картона, изготавливаемых с применением указанного агрегированного наполнителя.

Другая цель настоящего изобретения заключается в обеспечении способа получения указанной композиции агрегированного наполнителя для применения в изготовлении бумаги и картона, при этом указанный способ включает стадии

- 10 а) обеспечения наполнителя, содержащего измельченный карбонат кальция;
б) обеспечения суспензии нанофибриллярной целлюлозы;
с) обеспечения средства для предварительной обработки, выбранного из поливиниламина или катионного полиакрил амида;
д) объединения указанного наполнителя(наполнителей), нанофибриллярной
15 целлюлозы и средства для предварительной обработки в любом порядке с образованием композиции агрегированного наполнителя, содержащей агрегаты.

Согласно одному варианту осуществления стадию d) осуществляют путем сначала объединения нанофибриллярной целлюлозной суспензии со стадии б) с наполнителем со стадии а), а после этого путем объединения со средством для предварительной
20 обработки со стадии с).

Другая цель настоящего изобретения заключается в обеспечении способа получения бумаги или картона, включающего стадии обеспечения указанной композиции агрегированного наполнителя и объединения указанной композиции агрегированного наполнителя с массой из волокон.

25 Согласно одному варианту осуществления композицию агрегированного наполнителя добавляют в жидкую массу перед образованием влажного полотна.

Согласно одному варианту осуществления композицию агрегированного наполнителя добавляют после смесительного насоса в напорный ящик.

30 Согласно одному варианту осуществления композицию агрегированного наполнителя добавляют к массе из волокон за 5-30 секунд до образования полотна и добавляют полимер для удерживания.

Согласно одному варианту осуществления полимер добавляют к указанной массе из волокон не более чем за 3 часа до указанной композиции агрегированного наполнителя, предпочтительно полимер добавляют к указанной массе из волокон не
35 более чем за 1 мин. до указанной композиции агрегированного наполнителя. Указанный полимер может быть полотнообразующим полимером.

Согласно одному варианту осуществления скорость движения сетки бумагоделательной машины составляет по меньшей мере 1000 м/мин. относительно бумагоделательной машины.

40 Другая цель настоящего изобретения заключается в применении указанной композиции агрегированного наполнителя для получения лощеной бумаги (SC), легковесной мелованной бумаги (LWC), газетной бумаги, высокосортной бумаги, картона для складных коробок, облицовочного картона с белым покровным слоем или макулатурного картона.

45 Краткое описание графических материалов

На Фигуре 1 показано влияние на прочность при растяжении наполнителя, средства для предварительной обработки и нанофибриллярной целлюлозы, где средство для предварительной обработки представляет собой полимер 2, а NFC представляет собой

NFCB.

На Фигуре 2 показано влияние на внутреннюю прочность сцепления наполнителя, средства для предварительной обработки и наночеллюлозы, где средство для предварительной обработки представляет собой полимер 2, а NFC представляет собой NFCB.

На Фигуре 3 показано влияние на оптические свойства наполнителя, средства для предварительной обработки и наночеллюлозы, где средство для предварительной обработки представляет собой полимер 2, а NFC представляет собой NFCB.

10 Подробное описание

Настоящее изобретение относится к обеспечению эффективного и простого способа повышения содержания наполнителя в бумаге, картоне или подобном материале для уменьшения затрат на производство бумаги и в то же время сохранения прочностных свойств и/или оптических свойств изготовленной бумаги или картона.

15 Неожиданно было обнаружено, что в результате предварительной обработки минерального наполнителя образованные флоккулы/агрегаты в образованной композиции являются достаточно большими, т.е. среднее значение длины хорды повышается по меньшей мере на 10 процентов по сравнению с исходным средним значением длины хорды, для эффективного применения в процессах целлюлозно-бумажной промышленности. Стало понятно, что оптимизация размера образованных флоккул наполнителя обеспечивает непредвиденные преимущества.

Композиция агрегированного наполнителя согласно настоящему изобретению содержит наполнитель, состоящий из измельченного карбоната кальция (GCC), средство для предварительной обработки, выбранное из поливиниламина (PVAM) и катионного полиакриламида (CPAM), и наночеллюлозу (NFC).

Наполнитель, содержащий измельченный карбонат кальция, т.е. начальный материал наполнителя, предусмотренный для применения в настоящем изобретении, предпочтительно состоит из 75% частиц размером меньше 6 мкм, в частности, приблизительно равных или меньше 5 мкм или приблизительно равных или меньше 3,5 мкм. Средний размер частиц (D50) может составлять 1-4 мкм, предпочтительно 1,5-3 мкм, наиболее предпочтительно 1,5-2 мкм. Такие размеры частиц принадлежат частицам наполнителя до того, как его добавят к данному процессу, следовательно, перед агломерацией с полимером и NFC.

Композиция агрегированного наполнителя может необязательно содержать больше одного вида наполнителей, которые могут применяться при изготовлении бумаги. Прежде всего, композиция содержит измельченный карбонат кальция (GCC). Кроме Того, она может также содержать другие наполнители, такие как, например, осажденный карбонат кальция (PCC), глину, диоксид титана, синтетический силикат, гидроокись алюминия, сульфат бария, оксид магния, каолин, тальк или природный гипс, или их смеси. Предпочтительно композиция агрегированного наполнителя содержит лишь измельченный карбонат кальция (GCC) в качестве единственного минерального наполнителя.

Средство для предварительной обработки представляет собой синтетический полимер, выбранный из катионного полиакриламида (CPAM) и/или поливиниламина (PVAM).

45 В данной заявке значение "среднего молекулярного веса" применяется для обозначения величины длины цепи полимера. Значения среднего молекулярного веса рассчитывают из результатов характеристической вязкости, измеренной известным способом в 1 н. NaCl при 25°C. Выбирали подходящий капилляр и в измерениях по

настоящей заявки применяли капиллярный вискозиметр Ubbelohde с константой $K=0,005228$. Затем, исходя из результата характеристической вязкости, известным Способом рассчитывали средний молекулярный вес, применяя уравнение Марка-Хаувинка $[D]=K \cdot M^a$ где $[D]$ - характеристическая вязкость, M - молекулярный вес (г/моль), K и a -

5 параметры, приведенные в Polymer Handbook, Fourth Edition, Volume 2, Editors: J. Brandrup, E.H. Immergut and E.A. Grulke, John Wiley & Sons, Inc., USA, 1999. В случае, если Ubbelohde-MW меньше 1000000, то применяли GPC HPLC-SEC анализ с калибровкой по эталонному полимеру PEO.

10 Средство для предварительной обработки имеет средний молекулярный вес (MW) ниже 6000000 г/моль, например, приблизительно 200000-5000000 г/моль. Плотность заряда средства для предварительной обработки, определенная при pH 7, измеренная путем титрования с помощью прибора Mutec PCD раствором PesNa, составляет меньше 7 мэкв./г, например, приблизительно 0,05-7 мэкв./г.

15 Катионный полиакриламид может быть получен посредством сополимеризации акриламида с катионным мономером или метакриламида с катионным мономером. Катионный мономер может быть выбран из группы, состоящей из метакрилоилоксиэтилтриметиламмония хлорида, акрилоилоксиэтилтриметиламмония хлорида, метакриламидопропилтриметиламмония хлорида,

20 акриламидопропилтриметиламмония хлорида, диаллилдиметиламмония хлорида, диметиламиноэтилакрилата, диметиламиноэтилметакрилата, диметиламинопропилакриламида, диметиламинопропилметакриламида или подобного мономера.

25 Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения катионный полиакриламид представляет собой сополимер акриламида или метакриламида с метакрилоилоксиэтилтриметиламмония хлоридом. Катионный полиакриламид также может содержать другие мономеры, но при условии, что по суммарному заряду он является катионным и имеет акриламидную/метакриламидную основную цепь. Полимер на основе акриламида или метакриламида также может быть обработан после

30 полимеризации, чтобы преобразовать его в катионный, к примеру, с помощью реакций Гофмана или Манниха. Катионный полиакриламид может быть приготовлен при помощи обычных способов иницируемой радикалами полимеризации. Полимеризация катионного полиакриламида может быть выполнена путем применения полимеризации в растворе с использованием воды, полимеризации в гелеобразном растворе с использованием воды, полимеризации в водной дисперсии, полимеризации в дисперсии с использованием органической среды или полимеризации в эмульсии с использованием органической среды. Конечный продукт из катионного полиакриламида может быть

35 получен либо в виде эмульсии в органической среде, водной дисперсии, либо в виде раствора в воде, либо в виде сухого порошка или сухих гранул после необязательных стадий фильтрации и сушки, следующих за полимеризацией.

40 Катионный полиакриламид может применяться как раствор, при этом концентрация дозирования катионного полиакриламида в растворе составляет приблизительно 0,01-0,5 вес.%, предпочтительно приблизительно 0,03-0,1 вес.%.

45 Катионный полиакриламид предпочтительно имеет средний молекулярный вес (MW) в диапазоне приблизительно 200000-2000000 г/моль. Согласно другим вариантам осуществления средство для предварительной обработки представляет собой или содержит катионный полиакриламид, имеющий средний молекулярный вес (MW) в диапазоне приблизительно 300000-1900000 г/моль, часто приблизительно 400000-1800000 г/моль, еще чаще приблизительно 500000-1500000 г/моль, предпочтительно

приблизительно 600000-1200000 г/моль, более предпочтительно приблизительно 700000-1000000 г/моль, в частности, приблизительно 750000-900000 г/моль.

Плотность заряда катионного полиакриламида может составлять приблизительно 0,05-7 мэкв./г, предпочтительно приблизительно 0,05-2 мэкв./г, предпочтительно
5 приблизительно 0,2-1,5 мэкв./г, более предпочтительно приблизительно 0,5-1,35 мэкв./г, в частности, приблизительно 0,5 или приблизительно 1,3, определенная при рН 7.

Согласно настоящему изобретению также может применяться поливиниламин. PVAM может быть получен из н-винилформамида и может быть частично превращен в гидролизованный полимер виниламина, после чего образуются сополимеры виниламина
10 и н-винилформамида и соль муравьиной кислоты.

Поливиниламин предпочтительно имеет средний молекулярный вес (MW) в диапазоне 200000-5000000 г/моль. Согласно другим вариантам осуществления средство для предварительной обработки представляет собой или содержит катионный полиакриламид, имеющий средний молекулярный вес (MW) в диапазоне приблизительно
15 200000-4500000 г/моль, часто приблизительно 300000-4000000 г/моль.

Плотность заряда катионного полиакриламида составляет предпочтительно 0,05-7 мэкв./г, предпочтительно 0,2-6 мэкв./г, определенная при рН 7.

Согласно одному варианту осуществления поливиниламин может иметь такую комбинацию среднего молекулярного веса и плотности заряда, при которой средний
20 молекулярный вес является ниже 2000000 г/моль, например, приблизительно 200000-2000000 г/моль, предпочтительно приблизительно 250000-1000000 г/моль, в частности, приблизительно 300000-500000 г/моль, и плотность заряда составляет приблизительно 2-7 мэкв./г, предпочтительно приблизительно 4-6 мэкв./г, определенная при рН 7.

Согласно другому варианту осуществления поливиниламин может иметь комбинацию среднего молекулярного веса и плотности заряда, при которой средний молекулярный вес является выше 2000000 г/моль, например, приблизительно 2000000-5000000 г/моль, предпочтительно приблизительно 3000000-4500000 г/моль, и плотность заряда составляет
25 приблизительно 0,05-2 мэкв./г, предпочтительно приблизительно 0,2-1,5 мэкв./г, предпочтительно приблизительно 0,5-1 мэкв./г, определенная при рН 7.

Согласно одному варианту осуществления поливиниламин может быть классифицирован по произведению среднего молекулярного веса и плотности заряда, т.е. путем умножения среднего молекулярного веса на плотность заряда (MW *
30 плотность заряда). Результат, полученный при умножении значения молекулярного веса на значение плотности заряда, может составлять приблизительно 300000-7000000 мэкв./моль, предпочтительно 500000-4000000 мэкв./моль, наиболее предпочтительно 600000-2000000 мэкв./моль.

Из вышесказанного можно понять, что поливиниламин может быть выбран так, чтобы он имел комбинацию среднего молекулярного веса и плотности заряда, при которой предпочтительно один из них находится в более высоком диапазоне, а другой
40 находится в более низком диапазоне.

Средство для предварительной обработки также может быть смесью полимеров, при этом первый и второй полимер предпочтительно имеют разный средний молекулярный вес.

В случае средства для предварительной обработки, содержащего больше одного полимера, любой второй или последующий полимер добавляют к композиции наполнителя одновременно с первым полимером. Предпочтительно средство для предварительной обработки является единственным жидким раствором, содержащим по меньшей мере один из полимеров, выбранный из двух вышеуказанных.

Средство для предварительной обработки может быть добавлено к частицам наполнителя в количестве 50-1000 г/т общего количества наполнителя, предпочтительно 100-400 г/т общего количества наполнителя. В случае применения двух или более разных наполнителей общее количество наполнителя состоит из измельченного карбоната кальция и любого следующего наполнителя.

Может оказывать влияние форма полимера, при этом предпочтительно применяется линейный полимер. В некоторых аспектах поливиниламин может быть предпочтительно катионным полиакрил амидом.

Нанофибриллярная целлюлоза (NFC) также может называться наноцеллюлозой, нанофибриллированной целлюлозой, целлюлозным нановолокном, наноразмерной фибриллированной целлюлозой, микрофибриллярной целлюлозой, целлюлозными нанофибриллами (CNF), или микрофибриллированной целлюлозой (MFC), или любым фибриллированным волокном на основе древесины (SR>75). Фибриллы NFC выделяют из древесных волокон, а ширина и длина волокон NFC изменяются в зависимости от конкретного процесса изготовления. Типичная ширина NFC составляет от приблизительно 3 нм до приблизительно 3 мкм, предпочтительно от приблизительно 3 до приблизительно 300 нм, в частности, от приблизительно 3 до приблизительно 100 нм, от приблизительно 10 до приблизительно 300 нм, от приблизительно 10 до приблизительно 100 нм, или от приблизительно 100 до приблизительно 300 нм; и типичная длина составляет от приблизительно 100 нм до приблизительно 700 мкм, предпочтительно от приблизительно 100 нм до приблизительно 200 мкм, в частности, от приблизительно 100 нм до приблизительно 50 мкм, от приблизительно 200 нм до приблизительно 40 мкм, от приблизительно 400 нм до приблизительно 30 мкм, от приблизительно 500 нм до приблизительно 20 мкм, от приблизительно 500 нм до приблизительно 10 мкм, от приблизительно 500 нм до приблизительно 100 мкм, или приблизительно 1-50 мкм.

Тонина применяемой NFC может быть определена по вязкости и прозрачности.

Нанофибриллярная целлюлоза присутствует в количестве приблизительно 0,1-40% от сухого веса частиц наполнителя, предпочтительно 1-25% от сухого веса частиц наполнителя, предпочтительно 1-20% от сухого веса частиц наполнителя, предпочтительно 1,5-10% от сухого веса частиц наполнителя.

Распределение флокул минерального наполнителя по размеру изменяется в зависимости от средства для предварительной обработки и нанофибриллярной целлюлозы, так что среднее значение длины хорды повышается на 10-150%, часто на 20-100%, предпочтительно на 30-60%, в частности, приблизительно на 40% по сравнению с исходным средним значением длины хорды. Исходное среднее значение длины хорды представляет собой значение, измеренное только для частиц применяемого наполнителя перед добавлением какого-либо средства для предварительной обработки или нанофибриллярной целлюлозы, тогда как в среднем значении длины хорды учитывается указанное дополнительное добавление средства для предварительной обработки или нанофибриллярной целлюлозы. В данной заявке термин "средняя длина хорды" описывает размер частицы, который был измерен путем измерения коэффициента отражения сфокусированного пучка (FBRM). В системе FBRM применяется конструкция с вращающейся лазерной оптикой, которая может определять длины хорд частиц путем регистрации света, отраженного от частицы. Пучок лазерных лучей проецируется через сапфировое окно, и затем сфокусированный вращающийся пучок лазерных лучей соприкасается с частицей, свет отражается и проходит обратно через сапфировое окно датчика. Частица продолжает отражать свет, пока вращающийся сфокусированный

пучок не достигнет противоположной грани частицы. Размер частицы измеряется по "длине хорды", которая определяется как расстояние между двумя гранями частицы. Длина хорды (CL) может быть представлена как продолжительность отраженного лазерного сигнала (Δt (секунды)), умноженное на скорость сканирования пучка лазерных лучей (v_b (метров в секунду)), т.е. $CL = \Delta t * v_b$. Все значения размеров флокул в данной заявке были измерены путем измерения коэффициента отражения сфокусированного пучка (FBRM), при этом диапазон измерений устройства составлял 1-1000 мкм. Применяемой установкой FBRM является Lasentec FBRM модели D600L от Laser Sensor Technology, Редмонд, штат Вашингтон, США, серийный номер 1106, и ее детектором является D600L-NC22-K, серийный номер 961. Детектор помещен в сосуд DJJ, изготовленный Paper research Materials Inc., и объем пробы составляет 500 мл. Перемешивание выполняли при скорости 1000 об./мин. (оборотов в минуту).

Кроме того, согласно данному способу образовавшиеся агрегаты проявляют устойчивость агрегированных флокул по меньшей мере 70%, например, по меньшей мере 75%, по меньшей мере 80%, по меньшей мере 85% или по меньшей мере 90%.

Формулировка "устойчивость флокул" означает отношение измеренных длин хорд после и до перемешивания с большим сдвиговым усилием флокулирующего вещества. Флокуляция влияет на поведение вещества, и при перемешивании добиваются вмешательств с большим сдвиговым усилием. Считается, что перемешивание сверх 1000 об./мин. после флокуляции дает перемешивание с большим сдвиговым усилием, предпочтительно перемешивание при по меньшей мере 1200 об./мин., в частности, при по меньшей мере 1400 об./мин. или по меньшей мере 1500 об./мин. Устойчивость флокул может быть представлена как отношение измеренных длин хорд после перемешивания с большим сдвиговым усилием при более 1000 об./мин. и до перемешивания с большим сдвиговым усилием при более 1000 об./мин. после флокуляции. Следует отметить, что все компоненты должны быть добавлены до того, как может быть получено начальное значение измеряемой длины хорды "до перемешивания", т.е. наполнитель, средство для предварительной обработки и NFC должны быть введены для получения значения "до перемешивания", которое сопоставимо со значением "после перемешивания" и применяется в расчете устойчивости флокул. После добавления вышеперечисленных компонентов добиваются флокуляции.

Применение комбинации нанофибриллярной целлюлозы, полимера и наполнителя в соответствии с настоящим изобретением дает в результате композицию агрегированного наполнителя, в которой проявляется синергетический эффект комбинации с точки зрения увеличенного размера флокул по сравнению с уровнем техники.

Настоящее изобретение относится к способу получения композиции агрегированного наполнителя для применения в изготовлении бумаги и картона, при этом указанный способ включает стадии

- а) обеспечения наполнителя, содержащего измельченный карбонат кальция;
- б) обеспечения суспензии нанофибриллярной целлюлозы;
- в) обеспечения средства для предварительной обработки, выбранного из поливиниламина или катионного полиакриламида;
- д) объединения указанного наполнителя (наполнителей), нанофибриллярной целлюлозы и средства для предварительной обработки в любом порядке с образованием композиции агрегированного наполнителя, содержащей агрегаты.

В одном варианте осуществления стадию d) осуществляют путем сначала объединения нанофибриллярной целлюлозной суспензии со стадией b) с наполнителем со стадии a),

а после этого путем объединения со средством для предварительной обработки со стадии с).

Средство для предварительной обработки действует на наполнитель, при этом получают наполнитель с обработанной поверхностью, т.е. частицы наполнителя представляют собой поверхность, обработанную полимером.

Настоящее изобретение также относится к способу получения бумаги, включающему добавление полимера к целлюлозной массе до отлива бумаги, с улучшением по меньшей мере одного из свойств бумаги, выбранного из удержания, степени размола или прочности бумаги в сухом состоянии.

Кроме того, обеспечивается способ получения бумаги или картона, включающий стадии обеспечения агрегированной композиции наполнителя, как раскрыто выше по тексту, и объединения указанной композиции агрегированного наполнителя с массой из волокон.

Предварительно обработанная композиция наполнителя может быть добавлена в жидкую массу перед образованием влажного полотна. Предварительно обработанная композиция наполнителя может быть добавлена после смесительного насоса в напорный ящик. Предварительно обработанная композиция наполнителя может быть добавлена перед стадией образования полотна. Добавление к массе из волокон можно совершать за 5-30 секунд до образования полотна и добавления полимера для удерживания.

Агрегаты данной предварительно обработанной композиции наполнителя намного повышают прочность бумаги и, таким образом, позволяют повысить скорость производства бумажной продукции. В случае применения данной композиции скорость движения сетки бумагоделательной машины может составлять по меньшей мере 1000 м/мин. В бумагоделательной машине есть гидравлический напорный ящик, в котором из-за высокой скорости потока могут разрушаться флоккулы, если флоккулы не обладают стойкостью к сдвиговым усилиям.

В процессе изготовления бумаги согласно настоящему изобретению полимер также может быть добавлен к указанной массе из волокон. Это предпочтительно сделать не более чем за 3 часа перед добавлением указанной композиции агрегированного наполнителя к массе. В одном варианте осуществления полимер может быть добавлен к указанной массе из волокон не более чем за 1 мин. перед добавлением указанной композиции агрегированного наполнителя.

Способ и продукт в соответствии с настоящим изобретением могут применяться для получения лощеной бумаги (SC), сверхлегковесной мелованной бумаги (ULWC), легковесной мелованной бумаги (LWC), мелованной бумаги средней плотности (MWC), плотной мелованной бумаги (HWC), мелованной бумаги машинной гладкости (MFC), немелованной бумаги без содержания древесной массы (UWF), мелованной бумаги без содержания древесной массы (WFC), неплотной мелованной печатной бумаги (LWCO), SC бумаги для офсетной печати (SCO), ценных бумаг машинной гладкости (MFS), многослойной мелованной бумаги, бумаги для печати Inkjet, копировальной бумаги, газетной бумаги, картона для складных коробок, облицовочного картона с белым покровным слоем или макулатурного картона. Настоящее изобретение предпочтительно применяется для получения лощеной бумаги (SC), легковесной мелованной бумаги (LWC), газетной бумаги, высокосортной бумаги, картона для складных коробок, облицовочного картона с белым покровным слоем или макулатурного картона.

Примеры

1. Основной принцип проведения тестов с измерением коэффициента отражения сфокусированного пучка (FBRM):

Применяемая тестовая масса состояла из наполнителей, полученных на бумажном заводе, и воды для разбавления (водопроводной воды).

Наполнитель обрабатывали в виде суспензии с желаемым содержанием твердых частиц. Полимер для предварительной обработки и NFC, подлежащие испытанию, добавляли в наполнитель в виде разбавленной водой суспензии с концентрацией 1%. С помощью установки для измерения коэффициента отражения сфокусированного пучка (FBRM) проводили тесты наполнителя перед обработкой. Применяемой установкой FBRM являлась Lasentec FBRM модели D600L от Laser Sensor Technology, Редмонд, штат Вашингтон, США, серийный номер 1106, и ее детектором являлся D600L-НС22-К, серийный номер 961. Прибор FBRM представляет собой анализатор флокуляции, в принцип действия которого заложено применение сильно сфокусированного пучка лазерных лучей и характеризуемого геометрическими признаками обратного рассеяния. Из собранных данных прибор FBRM выдает распределение хорд по размерам, средние значения размеров хорд и число выявленных частиц. Диапазон измерений устройства установлен на 1-1000 мкм.

2. Влияние разных полимеров и NFC отдельно

В тестах применяли следующую поэтапную процедуру.

1. В момент времени Оси при скорости перемешивания 1000 об./мин. образец наполнителя, разбавленный до консистенции 1% (500 мл), вливали в прибор динамического обезвоживания DDJ (от Paper Research Materials Inc.),
2. В момент времени 15 с полимер для предварительной обработки дозировали в суспензию наполнителя,
3. В момент времени 30 с NFC дозировали в суспензию наполнителя,
4. В момент времени 45 с средний размер частиц (D50) = средней длине хорды,
5. В момент времени 50 с скорость перемешивания 1000->1500 об./мин.,
6. В момент времени 60 с скорость перемешивания 1500->1000 об./мин.,
7. В момент времени 75 или 69 с средний размер частиц (D50) = средней длине хорды.

Следует отметить, что перемешивание в 50 с - 60 с считается перемешиванием с большим сдвиговым усилием. Устойчивость флокул представляет собой отношение измеренных длин хорд после большого сдвигового усилия и до него. Большое сдвиговое усилие является результатом перемешивания флокул, получаемых в процессе. В данном конкретном примере устойчивость флокул может быть рассчитана в процентах следующим образом ($100 * \text{длина хорды на } 69 \text{ или } 75 \text{ с} / \text{длина хорды на } 45 \text{ с}$).

Тестируемыми полимерами были следующие:

- полимер 1 представляет собой LiqStarch, крахмал в виде суспензии, который применяли в качестве эталона;
- полимер 2 представляет собой СРАМ, 800000 г/моль (низкий молекулярный вес), 1,3 мэкв./г (высокая плотность заряда);
- полимер 3 представляет собой микрополимер СРАМ, 6-8 мг/моль (высокий молекулярный вес) и 1,3 мэкв./г (высокая плотность заряда), трехмерная структура;
- полимер 4 представляет собой СРАМ, 6,4 мг/моль (высокий молекулярный вес) и 0,5 мэкв./г (при рН 7) (низкая плотность заряда);
- полимер 5 представляет собой РВАМ, 4 мг/моль (высокий молекулярный вес) и 4,3 мэкв./г (при рН 7) (высокая плотность заряда);
- полимер 6 представляет собой РВАМ, 300000 г/моль (низкий молекулярный вес) и 5,8 мэкв./г (при рН 7) (высокая плотность заряда);
- полимер 7 представляет собой РВАМ, 4 мг/моль (высокий молекулярный вес), 0,6 мэкв./г (при рН 7) (низкая плотность заряда), полимеры 3 и 4 представлены для

сравнения.

Таблица 1

		Дозировка, кг/т	Средняя длина хорды на 45 с, мкм	Средняя длина хорды на 75 с, мкм	Увеличение размера, %	Увеличение размера при сдвиговом усилии, %	Устойчивость флокул, %
1	Эталон 1		5,7	5,9			
2	Полимер 1	0,5	8,2	6,6	45,4	13,0	80,7
3	Полимер 1	1	10,3	8,1	82,1	37,8	78,6
4	Полимер 1	1,5	11,7	9,1	106,8	55,5	78,1
6	Полимер 2	0,2	7,2	6,2	26,4	6,4	87,4
7	Полимер 2	0,3	8,2	6,8	44,8	15,6	82,8
8	Полимер 2	0,5	9,9	7,4	74,1	26,8	75,6
10	Полимер 3	0,2	19,1	13,4	236,7	128,0	70,3
11	Полимер 3	0,3	23,9	15,6	322,3	165,5	65,3
13	Полимер 4	0,2	17,8	12,0	214,7	104,9	67,6
14	Полимер 4	0,3	23,7	14,9	319,4	153,1	62,6
15	Эталон 2		3,4	3,4			
16	Полимер 5	0,2	5,8	5,4	71,1	58,5	92,6
17	Полимер 6	0,2	4,6	4,6	35,9	35,9	100,0
18	Полимер 7	0,2	5,0	4,6	46,8	35,9	92,6
19	NFC без полимера	10%	3,4	3,4	0,0	0,0	100,0

Из таблицы 1 видно следующее:

- Полимер 2 оказался лучшим из тестируемых СРАМ. У агломератов с низкими дозировками, но не слишком крепких, устойчивость флокул также хорошая >80%
- PVAM более эффективно увеличивают размер флокул при более низкой дозировке, чем СРАМ-LMW-НС.

- Лучшие показатели устойчивости флокул встречаются среди PVAM и СРАМ-LMW-НС.

- NFC не образует агломерат сама по себе (тест №19).

3. Влияние NFC

Тестировали два вида NFC с разной тониной. Тонину определяли посредством измерений вязкости и прозрачности с применением следующих процедур.

Сдвиговую вязкость измеряли с помощью реометра Physica MCR301 от Anton Paar с геометрией "плита-плита" при скорости сдвига 1,0 1/с. Измерения выполняли при 1,5% сухих твердых частиц при температуре 25°C.

Прозрачность измеряли с помощью спектрофотометра в УФ и видимой областях спектра Perkin Elmer Lambda 900 при консистенции образца 0,1%. Перед тестированием образцы хорошо диспергировали в воде Milli-Q с помощью пропеллерной мешалки в течение 10 минут при 300 об./мин., а затем с помощью перемешивания под действием ультразвука с 50%-й амплитудой в течение одной минуты. После диспергирования образцы сразу же анализировали, чтобы не произошла ни флокуляция, ни седиментация.

Прозрачность измеряли при длине волны 800 нм.

Таблица 2

Образец	Вязкость, мПа·с	Прозрачность, %
А	34000	71
В	9400	34

Прозрачность: Пропускание увеличивается по мере уменьшения размера частиц.

Вязкость: Вязкость повышается по мере уменьшения размера частиц.

Образец В является более крупнозернистым материалом, нежели А, на что указывает низкая вязкость и значения прозрачности.

Выполняли ту же процедуру тестирования, что указана выше. Две разные по качеству NFC разбавляли до консистенции 1%. Дозировка NFC была кг/т сухой композиции наполнителя. Дозировка полимера была г/т сухой композиции наполнителя.

Таблица 3

	Тип NFC, дозировка 50 кг/т	Полимер 2, дозировка кг/т	Средняя длина хорды на 45 с, мкм	Средняя длина хорды на 75 с, мкм	Увеличение размера, %	Увеличение размера при сдвиговом усилии, %	Устойчивость флокул, %
1			5,7	5,9			
6		0,2	7,2	6,2	26,4	6,4	87,4
7		0,3	8,2	6,8	44,8	15,6	82,8
8		0,5	9,9	7,4	74,1	26,8	75,6
19	А		8,2	7,0	45,1	18,7	85,0
20	А		10,6	8,1	86,8	37,6	76,5
21	А		12,0	8,6	111,8	46,4	71,7
22	В		10,1	8,5	78,4	44,3	83,9

Из таблицы 3 видно следующее:

- NFC улучшает характер флокуляции. NFC В является несколько лучше, чем NFC А.

- Из таблицы 1 (тест №19) видно, что при добавлении только NFC к GCC размер флокул вовсе не увеличивается. Это показывает, что NFC обладает флокулирующими свойствами только в комбинации с полимером. По-видимому, там имеет место синергетический эффект в отношении флокуляции с применением конкретной комбинации полимера и целлюлозы.

- Похоже, что NFC не оказывает большого влияния на устойчивость флокул. Здесь для NFC В указано лишь незначительное увеличение.

4. Влияние порядка дозирования

Та же процедура тестирования, что указана выше, но среднюю длину хорды после сдвигового усилия измеряли на 69 с. Применяемыми полимерами в данных тестах были РВАМ.

GCC 10 г/л

Полимер 0,2 кг/(т наполнителя) сухой

NFCВ 10%

Интервал добавления 15 сек.

Таблица 4

		Средняя длина хорды на 45 с, мкм	Средняя длина хорды на 69 с, мкм	Увеличение размера, %	Увеличение размера при сдвиговом усилии, %	Устойчивость флокул, %	
5	15	Эталон 2	3,4	3,4			
	19	NFC	3,4	3,4	0,0	0,0	100,0
	16	Полимер 5	5,8	5,4	71,1	58,5	92,6
10	17	Полимер 6	4,6	4,6	35,9	35,9	100,0
	18	Полимер 7	5,0	4,6	46,8	35,9	92,6
	23	Полимер 5 + NFC	5,4	5,0	58,5	46,8	92,6
	24	Полимер 6 + NFC	4,3	4,3	25,9	25,9	100,0
15	25	Полимер 7 + NFC	5,0	4,6	46,8	35,9	92,6
	26	NFC + полимер 5	7,9	6,3	132,6	84,8	79,4
	27	NFC + полимер 6	5,4	5,4	58,5	58,5	100,0
	28	NFC + полимер 7	6,8	5,8	99,5	71,1	85,8

Из таблицы 4 видно следующее:

- NFC сама по себе вовсе не образует агрегат.

- Если NFC добавляют раньше полимера, имеет место сильный синергетический эффект в отношении флокуляции.

- Предпочтительный порядок дозирования зависит от средней длины хорды целевого агломерата и применяемого полимера (качество бумаги, размер частиц GCC)

5. Прочность бумаги 1

Основной принцип проведения тестов на прочность бумаги на примере листов ручного отлива с помощью управляемой вручную листоформовочной машины, работающей по методу **Rapid-Köthen**

Последовательность операций в тесте для подготовки массы (Смешивание (1000 об./мин.) в приборе динамического обезвоживания DDJ (от Paper Research Materials Inc)). В тестах применяли следующую поэтапную процедуру.

1. В момент времени 0 с и при скорости перемешивания 1000 об./мин. образец наполнителя GCC, разбавленный до консистенции 1%, вливали в прибор динамического обезвоживания DDJ (от Paper Research Materials Inc.),

2. В момент времени 10 с полимер для предварительной обработки дозировали в суспензию наполнителя,

3. В момент времени 20 с NFC дозировали в суспензию наполнителя,

4. В момент времени 40 с пульпу из березы дозировали в суспензию наполнителя,

5. В момент времени 50 с полимер для удерживания, 1 кг/т в сухом виде, дозировали в суспензию наполнителя.

6. В момент времени 55 с коллоидный кремнезем, 2,3 кг/т в сухом виде, дозировали в суспензию наполнителя.

7. В момент времени 60 с - начало подготовки листа ручного отлива.

Таблица 5

	Вязкость, мПа·с	Прозрачность, %
NFC В	9400	34

Наполнитель GCC (75% частиц <3 микрон) перед добавлением разбавляли до концентрации 1% и корректировали дозируемое количество исходя из конечного содержания золы бумажного листа. Полимер для придания прочности добавляли в суспензию наполнителя в виде разбавленного водного раствора в концентрации 0,1%. Применяемый полимер для придания прочности представляет собой сополимер акриламида и Q9 и имеет заряд 10 моль-% и молекулярный вес 0,8 мг/моль (согласно капиллярному вискозиметру Ubbelohde). NFC перед добавлением разбавляли водопроводной водой до концентрации 1%. Беленую крафт-целлюлозу из березы разбавляли водопроводной водой до концентрации 0,5%. Удерживающую добавку, катионный полиакриламид (заряд прим. 1 экв./г и молекулярный вес 6 мг/моль) и коллоидный кремнезем (размер частиц 5 нм) применяли в качестве удерживающих добавок.

Листы ручного отлива получали с помощью управляемой вручную листоформовочной машины, работающей по методу Rapid-Kothen, в соответствии со стандартом ISO 5269-2:2004. Целевой граммаж листов ручного отлива составлял 100 г/м².

Измеряемые значения прочности при растяжении, стойкости к расслаиванию, рассеяния света и содержания золы определяли в соответствии со стандартами ISO 1924-2:2008, T 560, ISO 9416:2009 и ISO 1762:2001.

Таблица 6

Точка испытания	Полимер 2 (кг/т GCC в сухом виде)	NFC В (кг/т GCC в сухом виде)	Содержание GCC в бумаге, %	Индекс прочности при растяжении (Нм/г)	Стойкость к расслаиванию (Дж/м ²)	Рассеяние света, 420 нм (м ² /кг)
1			27,5	22,5	122	58,8
2			32,9	20,4	96	63,5
3			43,9	12,1	77	71,2
4	0,15		42,4	14,9	55	73,4
5	0,3		48,5	12,0	68	79,7
6	0,15	20	44,7	15,2	101	73,4
7	0,15	40	41,5	18,7	119	72,5
8	0,3	40	46,7	15,4	100	78,3

Значения показаны на фигурах 1-3.

Из таблицы видно, что содержание NFC в предварительно обработанной композиции наполнителя улучшает прочностные свойства бумаги. (% золы на фигурах = содержанию GCC в бумаге из таблицы).

Исходя из вышеизложенного и фигур 1-3, можно однозначно установить, что композиция из полимера для придания прочности, NFC и наполнителя согласно

настоящему изобретению придает

- такую же прочность при растяжении при содержании наполнителя на 8%-единиц больше;

- такую же внутреннюю прочность сцепления при содержании наполнителя на 11-14%-единиц больше;

- повышенные прочностные свойства без ухудшения оптики.

6. Прочность бумаги 2

Основной принцип проведения тестов на прочность бумаги на примере листов ручного отлива с помощью управляемой вручную листоформовочной машины, работающей по методу **Rapid-Köthen**.

Последовательность операций в тесте для подготовки массы (Смешивание (1000 об./мин.) в приборе динамического обезвоживания DDJ (от Paper Research Materials Inc)). В тестах применяли следующую поэтапную процедуру.

1. В момент времени 0 с и при скорости перемешивания 1000 об./мин. образец наполнителя GCC, разбавленный до консистенции 1%, вливали в прибор динамического обезвоживания DDJ (от Paper Research Materials Inc.),

2. В момент времени 10 с полимер для предварительной обработки дозировали в суспензию наполнителя,

3. В момент времени 20 с NFC дозировали в суспензию наполнителя,

4. В момент времени 40 с пульпу из березы дозировали в суспензию наполнителя,

5. В момент времени 50 с полимер для удерживания, 0,1 кг/т в сухом виде, дозировали в суспензию наполнителя,

6. В момент времени 55 с коллоидный кремнезем, 0,23 кг/т в сухом виде, дозировали в суспензию наполнителя,

7. В момент времени 60 с - начало подготовки листа ручного отлива.

Таблица 7

Образец	Вязкость, мПа·с, 10 об./мин., конц. 1,5%	Прозрачность, %, 800 нм, конц. 0,1%
MFC A	34000	71

Наполнитель GCC (75% частиц <3 микрон) перед добавлением разбавляли до концентрации 1% и корректировали дозируемое количество исходя из конечного содержания золы бумажного листа 30%. Полимер для придания прочности добавляли к суспензии наполнителя в виде разбавленного водного раствора в концентрации 0,1%. Применяемый полимер для придания прочности представляет собой сополимер акриламида и Q9 и имеет заряд 3,5 моль-% и молекулярный вес 6 мг/моль (согласно капиллярному вискозиметру Ubbelohde). NFC перед добавлением разбавляли водопроводной водой до концентрации 1%. Беленую крафт-целлюлозу из березы разбавляли водопроводной водой до концентрации 0,5%. Удерживающую добавку, катионный полиакриламид (заряд прим. 1 экв./г и молекулярный вес 6 мг/моль) и коллоидный кремнезем (размер частиц 5 нм) применяли в качестве удерживающих добавок.

Листы ручного отлива получали с помощью управляемой вручную листоформовочной машины, работающей по методу **Rapid-Köthen**, в соответствии со стандартом ISO 5269-2:2004. Целевой граммаж листов ручного отлива составлял 100 г/м².

Измеряли значение прочности при растяжении, определяли значения стойкости к расслаиванию и содержания золы в соответствии со стандартами ISO 1924-2:2008, Т 560 и ISO 1762:2001.

Таблица 8

Точка испытания	Полимер 4 (кг/т GCC в сухом виде)	NFC A (кг/т GCC в сухом виде)	Индекс прочности при растяжении (Нм/г)	Стойкость к расслаиванию (Дж/м ²)
1			18,9	85
2	0,15	40	22,3	123
3	0,3	40	23,9	148

Из таблицы 8 можно увидеть, что содержание NFC в предварительно обработанной композиции наполнителя улучшает прочностные свойства бумаги.

Исходя из таблицы 8, можно однозначно установить, что композиция из полимера для придания прочности, NFC и наполнителя согласно настоящему изобретению придает

- на 26% большую прочность при растяжении при постоянном содержании наполнителя;

- на 74% большую стойкость к расслаиванию при постоянном содержании наполнителя.

Из вышеприведенных примеров видно, что наполнитель, средство для предварительной обработки и нанофибрилярная целлюлоза согласно настоящему изобретению проявляют синергетические эффекты, если объединены в композицию агрегированного наполнителя для применения в получении пульпы и бумаги.

(57) Формула изобретения

1. Композиция агрегированного наполнителя, содержащая:

- частицы наполнителя из измельченного карбоната кальция (GCC);

- средство для предварительной обработки, выбранное из поливиниламина (PVAM) и катионного полиакриламида (CPAM) или их смеси; и

- нанофибрилярную целлюлозу (NFC);

где указанная композиция агрегированного наполнителя находится в виде суспензии, где указанное средство для предварительной обработки имеет средний молекулярный

вес ниже 6000000 г/моль и имеет плотность заряда ниже 7 мэkv./г, определенную при рН 7, и при этом нанофибрилярная целлюлоза присутствует в количестве приблизительно 0,1-40% от сухого веса частиц наполнителя.

2. Композиция агрегированного наполнителя по п. 1, где указанный поливиниламин имеет

плотность заряда 0,05-2 мэkv./г, определенную при рН 7, и средний молекулярный вес 2000000-5000000 г/моль.

3. Композиция агрегированного наполнителя по п. 1, где указанный поливиниламин имеет

плотность заряда 2-7 мэkv./г, определенную при рН 7, и средний молекулярный вес ниже 2000000 г/моль.

4. Композиция агрегированного наполнителя по п. 1, где указанный поливиниламин имеет произведение среднего молекулярного веса и плотности заряда 300000-7000000 мэkv./моль, предпочтительно 500000-4000000 мэkv./моль, наиболее предпочтительно

600000-2000000 мэкв./моль.

5. Композиция агрегированного наполнителя по п. 1, где указанный катионный полиакриламид имеет

плотность заряда 0,05-2 мэкв./г, предпочтительно 0,2-1,35 мэкв./г, определенную при рН 7, и

молекулярный вес 200000-2000000 г/моль.

6. Композиция агрегированного наполнителя по п. 1, где указанный катионный полиакриламид имеет

плотность заряда 0,05-6 мэкв./г, предпочтительно 0,2-4 мэкв./г, предпочтительно 0,2-1,4 мэкв./г, определенную при рН 7, и

молекулярный вес 200000-5000000 г/моль, предпочтительно 300000-2000000 г/моль, предпочтительно 400000-900000 г/моль.

7. Композиция агрегированного наполнителя по п. 1, где агрегаты из композиции агрегированного наполнителя характеризуются распределением агрегатов по размеру,

определенным как среднее значение длины хорды, которое на 10-150% больше исходного значения длины хорды исключительно частиц наполнителя, включающих измельченный карбонат кальция, при этом предпочтительно среднее значение длины хорды составляет 20-100%, предпочтительно 30-60%, предпочтительно приблизительно 40% от исходного значения длины хорды исключительно частиц наполнителя, включающих измельченный карбонат кальция, где средняя длина хорды измерена путем измерения коэффициента отражения сфокусированного пучка.

8. Композиция агрегированного наполнителя по любому из пп. 1-7, обладающая устойчивостью агрегированных флокул, что представляет собой отношение измеренных длин хорд после и до перемешивания при более 1000 об/мин после флокуляции,

составляющее по меньшей мере 70%, предпочтительно по меньшей мере 80%.

9. Масса, включающая композицию агрегированного наполнителя по любому из пп. 1-8.

10. Бумага или картон, изготовленные с применением композиции агрегированного наполнителя по любому из пп. 1-8.

11. Способ получения композиции агрегированного наполнителя по любому из пп. 1-8 для применения в изготовлении бумаги и картона, при этом указанный способ включает стадии:

a) обеспечения наполнителя, содержащего измельченный карбонат кальция;

b) обеспечения суспензии нанофибриллярной целлюлозы;

c) обеспечения средства для предварительной обработки, выбранного из поливиниламина или катионного полиакриламида;

d) объединения указанных наполнителя, нанофибриллярной целлюлозы и средства для предварительной обработки в любом порядке с образованием композиции агрегированного наполнителя, содержащей агрегаты.

12. Способ по п. 11, где стадию d) осуществляют путем сначала объединения нанофибриллярной целлюлозной суспензии со стадии b) с наполнителем со стадии a), а после этого путем объединения со средством для предварительной обработки со стадии c).

13. Способ получения бумаги или картона, включающий стадии обеспечения композиции агрегированного наполнителя по любому из пп. 1-8 и объединения указанной композиции агрегированного наполнителя с массой из волокон.

14. Способ по п. 13, где указанную композицию агрегированного наполнителя добавляют в жидкую массу перед образованием влажного полотна.

15. Способ по п. 13, где указанную композицию агрегированного наполнителя добавляют после смесительного насоса в напорный ящик.

16. Способ по п. 13, где указанную композицию агрегированного наполнителя добавляют к массе из волокон за 5-30 с до образования полотна и добавляют полимер для удерживания.

17. Способ по п. 13, где скорость движения сетки бумагоделательной машины составляет по меньшей мере 1000 м/мин относительно бумагоделательной машины.

18. Способ по любому из пп. 13-17, где к указанной массе из волокон добавляют полимер для улучшения удерживания, степени размола или прочности бумаги в сухом состоянии не более чем за 3 ч до указанной композиции агрегированного наполнителя, предпочтительно полимер добавляют к указанной массе из волокон не более чем за 1 мин до указанной композиции агрегированного наполнителя.

19. Применение композиции агрегированного наполнителя по любому из пп. 1-8 для получения лощеной бумаги (SC), легковесной мелованной бумаги (LWC), газетной бумаги, высокосортной бумаги, картона для складных коробок, облицовочного картона с белым покровным слоем или белого линованного макулатурного картона.

20

25

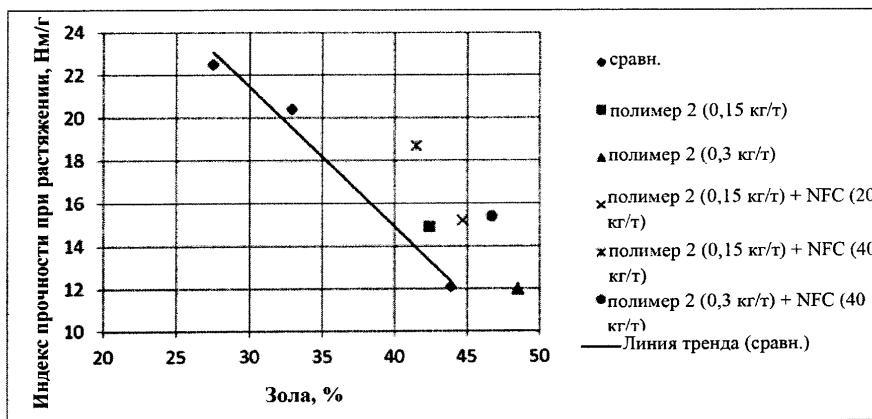
30

35

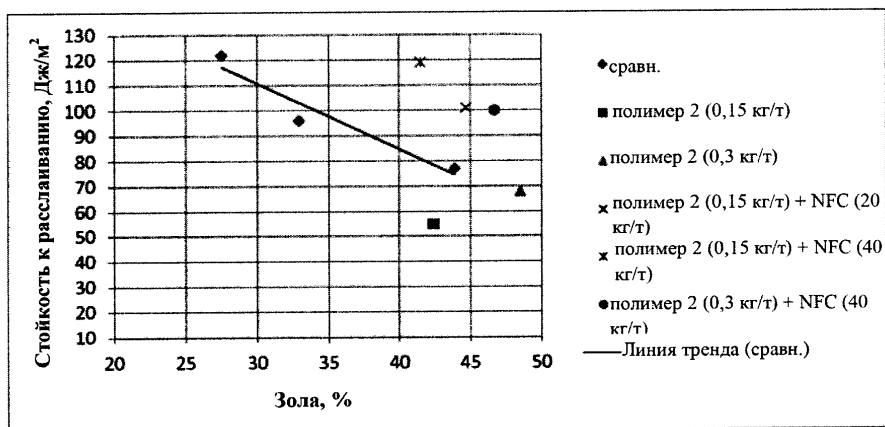
40

45

Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

