

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202391929** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.11.14

(51) Int. Cl. **C08L 33/26** (2006.01)
D21H 17/37 (2006.01)
D21H 21/20 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2022.01.04

**(54) ВОДНАЯ КОМПОЗИЦИЯ, СОДЕРЖАЩАЯ ГЛИОКСАЛИРОВАННЫЙ
ПОЛИАКРИЛАМИД**

(31) **63/133,449**

(32) **2021.01.04**

(33) **US**

(86) **PCT/US2022/070010**

(87) **WO 2022/147586 2022.07.07**

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

(72) Изобретатель:

**Варнелл Дэниел Ф., Риле Ричард Дж.
(US)**

(74) Представитель:

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

(57) В изобретении описана водная композиция, содержащая воду и катионогенную полимерную смолу, содержащую по меньшей мере одну реакционноспособную альдегидную группу, и полученную по реакции глиоксаля и полимера. Полимер содержит по меньшей мере одно акриламидное повторяющееся звено и по меньшей мере одно катионогенное повторяющееся звено, где отношение количества эквивалентов реакционноспособных альдегидных групп к количеству эквивалентов оставшегося глиоксаля составляет более примерно 1,2, количества указаны в пересчете на полную массу полимера, где до проведения реакции полимер содержит более примерно 50 мол. % акриламидных повторяющихся звеньев и от примерно 2 до примерно 30 мол. % катионогенных повторяющихся звеньев, где более примерно 5 мол. % акриламидных повторяющихся звеньев превращены в реакционноспособные альдегидные группы, содержащиеся в катионогенной полимерной смоле; и где композиция характеризуется увеличением вязкости, составляющим менее примерно 200%.

A1

202391929

202391929

A1

ВОДНАЯ КОМПОЗИЦИЯ, СОДЕРЖАЩАЯ ГЛИОКСАЛИРОВАННЫЙ ПОЛИАКРИЛАМИД

5

ПЕРЕКРЕСТНАЯ ССЫЛКА НА РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

По настоящей заявке испрашивается преимущество по предварительной заявке U.S. № 63/133449, поданной 4 января 2021 г., раскрытие которой во всей его полноте явно включено в настоящее изобретение в качестве ссылки.

10 ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Настоящее изобретение в целом относится к водной композиции, которая содержит полимер - глиоксалированный полиакриламид (ГПАМ). Точнее, настоящее изобретение относится к композиции, где в полимере ГПАМ содержится большое количество образованных функциональных альдегидных групп, между исходными цепями катионогенного полиакриламида содержится 15 меньшее количество межмолекулярных сшивок и в готовой композиции содержится меньшее количество глиоксаля.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Глиоксалированные полиакриламидные смолы (смолы ГПАМ) в течение 20 многих лет использовали в бумажной промышленности для придания готовой бумаге временной прочности во влажном состоянии, прочности во влажном состоянии, прочности в сухом состоянии. Также известно, что они улучшают обезвоживание при изготовлении бумаги. Однако не все смолы ГПАМ являются эффективными для придания бумаге прочности во влажном состоянии и не 25 известны такие, которые обеспечивают такую же прочность во влажном состоянии, как обеспечиваемая другими придающими прочность во влажном состоянии химическими веществами, такими как полиамидоамин-эпихлоргидринные смолы (смолы ПАЭ). Различные смолы и их эффективности описаны в многочисленных публикациях, таких как Principles of Wet End 30 Chemistry by William Scott, Tappi Press or Espy, H. H. (1995). "The mechanism of wet-strength development in paper – A review", Tappi Journal 78(4), 90-99. Хотя смолы ПАЭ являются чрезвычайно эффективными для придания прочности во влажном состоянии, они обеспечивают прочность во влажном состоянии,

которая является постоянной, т. е. прочность бумаги во влажном состоянии не уменьшается в течение промежутка времени, когда бумага остается во влажном состоянии. Смолы ГПАМ могут обеспечить так называемую, временную прочность во влажном состоянии, это означает, что прочность влажной бумаги уменьшается с течением времени. Поэтому необходима смола, придающая временную прочность во влажном состоянии, которая обеспечивает исходную прочность во влажном состоянии, сравнимую с прочностью во влажном состоянии, которую придает смола ПАЭ или другие смолы, придающие постоянную прочность во влажном состоянии, или превышающую ее.

Смолы ГПАМ обычно получают по реакции глиоксала с акриламидными группами, содержащимися в полимере, полученном из мономеров на основе акриламида и ионогенных мономеров. Конечные смолы ГПАМ обычно содержат реакционноспособную функциональную альдегидную боковую группу, содержащуюся в полимере. Они также обычно содержат избыток непрореагировавшего глиоксала. Для задач настоящего изобретения "смола ГПАМ" означает композиции, предлагаемые в настоящем изобретении, которые содержат ГПАМ и глиоксаль, и "ГПАМ" означает только глиоксалированные полимеры на основе акриламида, которые получают. В смолу ГПАМ обычно невозможно включить большое количество боковых реакционноспособных функциональных альдегидных групп, содержащихся в полимере, ниже в настоящем изобретении называемых функциональными альдегидными группами, содержащимися в полимере или ГПАМ, или функциональными альдегидными группами, содержащимися в ГПАМ, поскольку происходит существенное увеличение вязкости и гелеобразование. Кроме того, некоторые смолы ГПАМ обладают высокими содержаниями оставшегося глиоксала, это делает их неподходящими для использования. Необходима смола ГПАМ, которая обладает низким содержанием оставшегося глиоксала и при этом высокой реакционной способностью.

В смолах ГПАМ, содержащихся в водных композициях, медленно протекает реакция. Функциональные альдегидные группы, содержащиеся в смолах ГПАМ, продолжают вступать в реакцию с доступными акриламидными группами с образованием сшивок и это приводит к увеличению вязкости водных композиций. В смоле ГПАМ даже может протекать реакция с образованием

гелеобразной композиции, это приводит к уменьшению эффективности и легкости использования продукта.

Промежуток времени, в течение которого сохраняются боковые альдегидные функциональные группы, содержащиеся в ГПАМ, и отсутствует
5 увеличение или происходит минимальное увеличение вязкости композиции на основе смолы ГПАМ при состаривании, описан, как срок хранения. Имеющиеся в продаже смолы ГПАМ могут обладать сроком хранения примерно при 32°C, составляющим лишь примерно 30 дней. Вязкость увеличивается с течением времени до тех пор, пока становится затруднительно использовать продукт. В
10 случае обычных смол на основе ГПАМ увеличение содержания твердых веществ в готовой водной композиции или увеличение содержания функциональных групп, содержащихся в ГПАМ, или увеличение температуры хранения может привести к уменьшению срока хранения. Соответственно, сохраняется необходимость получения композиций на основе обладающего высоким
15 содержанием альдегидных функциональных групп ГПАМ при сравнительно высокой концентрации твердых веществ, такой как, равная более 10%, которые не содержат большого избыточного количества глиоксаля, и которая остается стабильной с течением времени.

Смолы на основе ГПАМ, содержащие их функциональные альдегидные
20 группы, придают бумаге начальную прочность во влажном состоянии, если бумагу изготавливают при значении pH, равном примерно от 5,5 до 7. Эффективность уменьшается, если изготовление бумаги проводят при более высоком значении pH. Соответственно, также сохраняется необходимость получения смолы ГПАМ, обладающей хорошей эффективностью в отношении
25 придания прочности во влажном состоянии при изготовлении бумаги при условиях нейтральной или даже щелочной среды.

Кроме того, при получении смол ГПАМ глиоксаль вступает в реакцию с акриламидными группами, содержащимися в базовом полимере на основе акриламида. Реакцию обычно проводят при значении pH, равном примерно 8 или
30 9,7 или 10, и при концентрации твердых веществ, подходящей для применения для получения готового продукта, такой как равная 10%. В таких случаях за вязкостью реакционной смеси наблюдают для определения момента остановки реакции с обеспечением того, чтобы ГПАМ содержал реакционноспособные

функциональные альдегидные группы и не являлся чрезмерно сшитым, поскольку это приводит к увеличению вязкости и уменьшению срока хранения. Вследствие процедуры наблюдения за вязкостью к технологической установке предъявляются требования. Если за протеканием реакции не наблюдать, то
5 реакционная смесь может превратиться в гель в сосуде для проведения реакции, это приводит к уменьшению производительности. Поэтому также сохраняется необходимость разработки реакции получения смолы ГПАМ, которая остается стабильной с течением времени, чтобы существенно уменьшить вероятность образования геля в сосуде для проведения реакции, и чтобы необходимость
10 наблюдения за вязкостью реакционной смеси с целью определения момента остановки реакции, не являлась такой существенной.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к водной композиции, которая содержит воду и катионогенную полимерную смолу, содержащую по меньшей мере одну
15 реакционноспособную альдегидную группу, и полученную по реакции глиоксаля и полимера. Полимер содержит по меньшей мере одно акриламидное повторяющееся звено и по меньшей мере одно катионогенное повторяющееся звено, где отношение количества эквивалентов реакционноспособных альдегидных групп к количеству эквивалентов оставшегося глиоксаля
20 составляет более примерно 1,2, предпочтительно более примерно 1,5, более предпочтительно более примерно 2, количества указаны в пересчете на полную массу полимера, где до проведения реакции полимер может содержать более примерно 50 мол.% акриламидных повторяющихся звеньев и от примерно 2 до примерно 30 мол.% катионогенных повторяющихся звеньев, где более примерно
25 5 мол.% акриламидных повторяющихся звеньев, содержащихся в полимере, превращены в реакционноспособные альдегидные группы, содержащиеся в катионогенной полимерной смоле.

Настоящее изобретение также относится к способу получения водной композиции, содержащей воду и катионогенный полимер, способ включает
30 стадии:

полимеризации двух или большего количества мономеров с помощью свободнорадикальной полимеризации с получением полимера, содержащего по

меньшей мере одно акриламидное повторяющееся звено и по меньшей мере одно катионогенное повторяющееся звено;

введения акриламидных групп, содержащихся в полимере, с глиоксалем с получением катионогенной полимерной смолы, содержащей боковые

5 реакционноспособные альдегидные группы, и необязательно удаления избытка глиоксаля с получением водной композиции;

где отношение количества эквивалентов реакционноспособных альдегидных групп, образовавшихся в полимере, к количеству эквивалентов оставшегося глиоксаля, составляет более примерно 1,2, количества указаны в пересчете на
10 полную массу полимера.

где стадию введения полимера в реакцию с глиоксалем проводят путем добавления водной смеси, содержащей полимер, к раствору глиоксаля таким образом, что реакция более 50, 65 или 80 мол.% полимера с глиоксалем протекает до того, как к раствору глиоксаля добавляют примерно 100%

15 содержащегося в растворе полимера; где выраженное в процентах количество полимера, вступившего в реакцию с глиоксалем, определено, как примерно максимальное выраженное в процентах количество акриламидных групп, которые вступили в реакцию после проведения реакции с глиоксалем примерно при 22°C и значении pH, равном примерно 8,9, в течение примерно 8 ч,

20 где после того, как добавлено примерно 100% содержащегося в растворе полимера, реакцию полимера с глиоксалем продолжают до обеспечения такой степени глиоксалирования, что не менее примерно 20 мол.% акриламидных повторяющихся звеньев, содержащихся в полимере, превращены в реакционноспособные альдегидные группы, и где во время проведения реакции
25 полимера с глиоксалем происходит меньшее увеличение вязкости, чем в случае добавления глиоксаля к раствору полимера; и

где композиция отличается увеличением вязкости, определенным при содержании твердых веществ, составляющем примерно 10%, и при значении pH, равном примерно 3,5, после состаривания примерно при 40°C в течение
30 примерно 30 дней, составляющим менее примерно 50%.

Настоящее изобретение также относится к способу изготовления бумаги, способ включает стадии:

получения водной суспензии целлюлозных волокон;

добавления к суспензии водной композиции, где водная композиция содержит:
воду и
катионогенную полимерную смолу, содержащую по меньшей мере одну
реакционноспособную альдегидную группу, и полученную по реакции глиоксаля
и полимера;
где полимер содержит по меньшей мере одно акриламидное повторяющееся
звено и по меньшей мере одно катионогенное повторяющееся звено;
где отношение количества эквивалентов реакционноспособных альдегидных
групп к количеству эквивалентов оставшегося глиоксаля составляет более
примерно 1,2, количества указаны в пересчете на полную массу полимера;
где до проведения реакции полимер содержит более примерно 50 мол.%
акриламидных повторяющихся звеньев и от примерно 2 до примерно 30 мол.%
катионогенных повторяющихся звеньев;
где более примерно 5 мол.% акриламидных повторяющихся звеньев,
содержащихся в полимере, превращены в реакционноспособные альдегидные
группы, содержащиеся в катионогенной полимерной смоле; и
где композиция отличается увеличением вязкости, определенным при
содержании твердых веществ, составляющем примерно 10%, и при значении pH,
равном примерно 3,2, после состаривания примерно при 40°C в течение
примерно 30 дней, составляющим менее примерно 200%;
изготовления листа из целлюлозных волокон; и
сушки листа с получением бумаги, обладающей исходной прочностью на разрыв
во влажном состоянии, которая по меньшей мере примерно на 10%, примерно на
15%, примерно на 20%, примерно на 25% или примерно на 30% выше, чем в
случае сравнительной бумаги, где только примерно 15 мол.% по меньшей мере
одного акриламидного повторяющегося звена превращены в
реакционноспособные альдегидные группы.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Приведенное ниже подробное описание по существу является лишь
иллюстративным и не предназначено для ограничения композиций и способов,
описанных в настоящем изобретении. Кроме того, не следует ограничиваться
никакими теоретическими соображениями, приведенными в предшествующем
описании уровня техники или последующем подробном описании. Все значения.

описанные в настоящем изобретении, альтернативно могут быть описаны, как
примерные значения, например, равные $\pm 0,1$, $0,5$, 1 , 5 , 10 , 15 или даже 20% , или
как любое значение или диапазон значений, находящихся в промежутке между
5 значениями и диапазонами значений, как целых, так и дробных, включая указанные
выше и находящиеся в промежутке между ними, явно предусмотрены для
использования в настоящем изобретении.

Варианты осуществления настоящего изобретения в целом относятся к
композициям на основе ГПАМ и к способам их получения. Для краткости
10 изложения в настоящем изобретении обычные методики, относящиеся к смолам
ГПАМ, могут быть не описаны подробно. Кроме того, различные стадии
операций и методик, описанные в настоящем изобретении, могут быть включены
в более общую процедуру или методику, включающую дополнительные стадии
или функциональные характеристики, подробно не описанные в настоящем
15 изобретении. В частности, различные стадии получения смол ГПАМ, являются
хорошо известными и поэтому для краткости изложения многие обычные стадии
описаны в настоящем изобретении лишь кратко или они не включены совсем и
не приведены хорошо известные подробности осуществления методики. В
различных вариантах осуществления в настоящем изобретении используется
20 термин "раствор" и он может быть описан, как смесь, в которой растворено по
меньшей мере 97% соединения. В других вариантах осуществления термин
"раствор" может означать, что отсутствует отдельная фаза, которая преломляет
излучение в видимой области спектра, где фазы не обладают разными
показателями преломления. В других неограничивающих вариантах
25 осуществления термин "раствор" при использовании в настоящем изобретении
может быть заменен термином "смесь".

В одном варианте осуществления настоящее изобретение относится к
водной композиции, содержащей воду и катионогенную полимерную смолу,
содержащую по меньшей мере одну реакционноспособную альдегидную группу,
30 и полученную по реакции глиоксаля и полимера. Полимер содержит по меньшей
мере одно акриламидное повторяющееся звено и по меньшей мере одно
катионогенное повторяющееся звено, где отношение количества эквивалентов
реакционноспособных альдегидных групп к количеству эквивалентов

оставшегося глиоксаля составляет более примерно 1,2, количества указаны в пересчете на полную массу полимера, где до проведения реакции полимер может содержать более примерно 50 мол.% акриламидных повторяющихся звеньев и от примерно 5 до примерно 30 мол.% катионогенных повторяющихся звеньев, где более примерно 5 мол.% акриламидных повторяющихся звеньев превращены в реакционноспособные альдегидные группы, содержащиеся в катионогенной полимерной смоле; и где композиция обычно отличается увеличением вязкости, определенным при содержании твердых веществ, составляющем примерно 10%, и при значении pH, равном примерно 3,2, после состаривания примерно при 40°C в течение примерно 30 дней, составляющим менее примерно 200%.

Настоящее изобретение также относится к водной композиции, которая содержит воду и катионогенную полимерную смолу, содержащую по меньшей мере одну боковую реакционноспособную альдегидную группу, и полученную по реакции глиоксаля и полимера. В настоящем описании этот полимер может быть описан, как "преполимер", и он отличается от конечной катионогенной полимерной смолы. Так, например, катионогенный полиакриламид (преполимер) до его реакции с глиоксалем отличается от глиоксалированного катионогенного полимера. Полимер содержит по меньшей мере одно акриламидное повторяющееся звено и по меньшей мере одно катионогенное повторяющееся звено, где отношение количества эквивалентов реакционноспособных альдегидных групп к количеству эквивалентов оставшегося глиоксаля составляет более примерно 1,2, количества указаны в пересчете на полную массу полимера, где до проведения реакции полимер может содержать более примерно 50 мол.% акриламидных повторяющихся звеньев и от примерно 5 до примерно 30 мол.% катионогенных повторяющихся звеньев, где более примерно 20 мол.% акриламидных повторяющихся звеньев превращены в реакционноспособные альдегидные группы, содержащиеся в катионогенной полимерной смоле; где композиция необязательно обладает содержанием твердых веществ, составляющим не менее примерно 4 мас.%, и где композиция отличается увеличением вязкости, определенным при содержании твердых веществ, составляющем примерно 10%, и при значении pH, равном примерно 3,2, после состаривания примерно при 40°C в течение примерно 30 дней, составляющим менее примерно 200%.

В одном варианте осуществления полимер содержит по меньшей мере одно акриламидное повторяющееся звено и по меньшей мере одно катионогенное повторяющееся звено, где отношение количества эквивалентов

5 оставшегося глиоксаля составляет более примерно 1,2, предпочтительно более примерно 1,5, более предпочтительно более примерно 2, количества указаны в пересчете на полную массу полимера, где до проведения реакции полимер может содержать более примерно 50 мол.% акриламидных повторяющихся звеньев и от
10 примерно 2 до примерно 30 мол.% катионогенных повторяющихся звеньев, где более примерно 5 мол.% акриламидных повторяющихся звеньев, содержащихся в полимере, превращены в реакционноспособные альдегидные группы, содержащиеся в катионогенной полимерной смоле; где композиция необязательно обладает содержанием твердых веществ, составляющим не менее
15 примерно 1 мас.%, и где композиция отличается увеличением вязкости, определенным при значении pH, равном примерно 3,2, после состаривания примерно при 25°C в течение примерно 30 дней, составляющим менее примерно 200%. Для задач настоящего изобретения термины "реакционноспособная группа", "альдегидная реакционноспособная группа", "реакционноспособный альдегид", "реакционноспособная функциональная альдегидная группа",
20 "реакционноспособная альдегидная группа", "функциональная альдегидная группа", "боковая функциональная альдегидная группа", "содержащаяся в полимере боковая альдегидная группа" и "боковая реакционноспособная альдегидная группа" можно использовать взаимозаменяемым образом и они включают боковые реакционноспособные функциональные альдегидные группы,
25 содержащиеся в глиоксалированном полиакриламиде.

В одном варианте осуществления настоящее изобретение в целом относится к композициям, содержащим катионогенную глиоксалированную
полиакриламидную смолу (ГПАМ), где в полимере ГПАМ содержится большее
количество образовавшихся функциональных альдегидных групп, меньшее
30 количество межмолекулярных сшивок между исходными цепями катионогенного полиакриламида и в то же время в конечной смеси содержится меньшее количество глиоксаля. Кроме того, при применении композиций на основе смолы ГПАМ, предлагаемых в настоящем изобретении, при изготовлении

бумаги они придают бумаге более высокую прочность во влажном состоянии (ПВ) и обеспечивают более существенное общее уменьшение ПВ с течением времени по сравнению с композициями на основе смол ГПАМ, которые не содержат такое же количество функциональных альдегидных групп, и такое же отсутствие сшивок. Кроме того, композиции на основе смолы ГПАМ, предлагаемые в настоящем изобретении, могут обладать лучшей стабильностью при состаривании. В другом варианте осуществления определен способ получения композиций, предлагаемых в настоящем изобретении. В способе существенно уменьшена вероятность образования геля или избыточного увеличения вязкости, происходящих в способах предшествующего уровня техники.

В других неограничивающих вариантах осуществления раскрыты водные композиции, которые необязательно содержат не менее 4% твердых веществ - смолы ГПАМ, где ГПАМ, содержащийся в композициях, содержит боковые реакционноспособные альдегидные группы, образованные по реакции глиоксаля и полимера, где полимер содержит по меньшей мере одно акриламидное повторяющееся звено и по меньшей мере одно катионогенное повторяющееся звено, где содержание акриламидных повторяющихся звеньев составляет не менее 50 мол.% и содержание катионогенных повторяющихся звеньев составляет от 5 до 30 мол.%, и где в композиции отношение количества эквивалентов реакционноспособных альдегидных групп, содержащихся в ГПАМ (количество молей боковых реакционноспособных альдегидных групп в пересчете на 1 г полимера ГПАМ), к количеству эквивалентов оставшегося глиоксаля (количество молей непрореагировавшего глиоксаля в пересчете на 1 г полимера ГПАМ) составляет более примерно 1,2, и где не менее 20 мол.% акриламидных повторяющихся звеньев, содержащихся в полимере, превращены в боковые реакционноспособные альдегидные группы, и где состаривание водной композиции, содержащей 10% твердых веществ, при значении pH, равном примерно 3,2, и при 40°C в течение 30 дней приводит к увеличению вязкости, составляющему менее примерно 200%. В других вариантах осуществления раскрыта композиция на основе катионогенной смолы ГПАМ, обладающая высокой реакционной способностью, низким содержанием оставшегося глиоксаля и превосходной стабильностью при состаривании. Высокая

реакционная способность может являться такой, что 30 или 40% акриламидных групп, содержащихся в исходном полимере, превращены в боковые реакционноспособные функциональные альдегидные группы. Кроме того, примерно 40 мол.%, примерно 50 мол.% или примерно 60 мол.% акриламидных повторяющихся звеньев, содержащихся в полимере, вступают в реакцию с глиоксалем. В ходе некоторых реакций образуются боковые реакционноспособные функциональные альдегидные группы и в ходе других реакций образуются меж- или внутримолекулярные сшивки.

В других неограничивающих вариантах осуществления раскрыты водные композиции, которые необязательно содержат не менее 1% твердых веществ - смолы ГПАМ, где ГПАМ, содержащийся в композициях, содержит боковые реакционноспособные альдегидные группы, образованные по реакции глиоксаля и полимера, где полимер содержит по меньшей мере одно акриламидное повторяющееся звено и по меньшей мере одно катиногенное повторяющееся звено, где содержание акриламидных повторяющихся звеньев составляет не менее 50 мол.% и содержание катиногенных повторяющихся звеньев составляет от 2 до 30 мол.%, и где в композиции отношение количества эквивалентов реакционноспособных альдегидных групп, содержащихся в ГПАМ (количество молей боковых реакционноспособных альдегидных групп в пересчете на 1 г полимера ГПАМ), к количеству эквивалентов оставшегося глиоксаля (количество молей непрореагировавшего глиоксаля в пересчете на 1 г полимера ГПАМ) составляет более примерно 1,2, предпочтительно более примерно 1,5, более предпочтительно более примерно 2, и где не менее 5 мол.% акриламидных повторяющихся звеньев, содержащихся в полимере, превращены в боковые реакционноспособные альдегидные группы, и где состаривание водной композиции, содержащей 10% твердых веществ, при значении pH, равном примерно 3,2, и при 25°C в течение 30 дней приводит к увеличению вязкости, составляющему менее примерно 200%.

В различных вариантах осуществления типичными катиногенными мономерами являются диаллилдиметиламмонийхлорид (ДАДМАХ), 2-(акрилоилоксиэтил)триметиламмонийхлорид, 2-(диметиламино)этилакрилат, 3-акриламидопропилтриметиламмонийхлорид, диметиламинопропилакриламид или их комбинации.

В различных вариантах осуществления высокая степень функционализации ГПАМ обеспечивает придание бумаге, при изготовлении которой используют смолу ГПАМ, высокой начальной прочности во влажном состоянии. Однако при обеспечении более высокой степени функционализации, хотя не такой высокой, как обеспеченная в настоящем изобретении, смолы ГПАМ предшествующего уровня техники также обладали более высоким содержанием оставшегося глиоксаля. В настоящем изобретении конечное содержание глиоксаля, оставшегося в смоле ГПАМ, является низким по сравнению с обеспеченным содержанием функциональных альдегидных групп в ГПАМ. В водной композиции, соответствующей любому из предыдущих вариантов осуществления, отношение количества молей эквивалентов реакционноспособных альдегидных групп, содержащихся в указанной композиции, к количеству молей эквивалентов глиоксаля, содержащегося в указанной композиции, составляет более примерно 1,3, примерно 1,4 или примерно 1,5.

В различных вариантах осуществления, в которых ГПАМ обладает высоким содержанием боковых функциональных альдегидных групп, и в которых содержания оставшегося глиоксаля являются более низкими, в настоящем изобретении неожиданно обеспечена высокая стабильность смолы ГПАМ при состаривании. Стабильность можно определить различными путями, включая отсутствие увеличения вязкости при состаривании или сохранение количества реакционноспособных функциональных альдегидных групп, содержащихся в ГПАМ, при состаривании. Стабильность полимера ГПАМ в водной композиции на основе смолы ГПАМ зависит от значения pH и содержания твердых веществ в композиции. В случае водной композиции, предлагаемой в настоящем изобретении, содержащей 10 мас.% твердых веществ, и при значении pH, равном примерно 3,2, после состаривания примерно при 40°C в течение примерно 30 дней увеличение вязкости составляет менее 200% или менее 150%, или менее 100% или менее 50%, и/или уменьшение количества эквивалентов реакционноспособных альдегидных групп, содержащихся в ГПАМ, составляет менее примерно 40 мол.%, примерно 30 мол.% или примерно 20 мол.%. Увеличение вязкости и/или стабильность содержания функциональных групп

также может являться справедливым для водной композиции на основе смолы ГПАМ, содержащей 12 или 14% мас.% твердых веществ.

В одном варианте осуществления в случае водной композиции, предлагаемой в настоящем изобретении, при значении рН, равном примерно 3,2, после состаривания примерно при 25°C в течение примерно 30 дней уменьшение количества эквивалентов реакционноспособных альдегидных групп, содержащихся в ГПАМ, составляет менее примерно 40 мол.%, примерно 30 мол.%, примерно 20 мол.% или примерно 10 мол.%.

В одном варианте осуществления высокое содержание боковых реакционноспособных функциональных альдегидных групп в ГПАМ обеспечено по реакции глиоксаля с акриламидными группами, содержащимися в исходном катионогенном полимере на основе акриламида. Отношение количества молей глиоксаля к количеству молей акриламидных групп, содержащихся в исходном полимере, является критически важным. Обычно необходимо, чтобы значение отношения являлось достаточно высоким для того, чтобы обеспечить образование реакционноспособных функциональных альдегидных групп в ГПАМ, но ограничить количество образующихся сшивок. В случае водной композиции, предлагаемой в настоящем изобретении, где в ходе проведения реакции глиоксаль быстро добавляют к содержащей исходный полимер композиции, отношение количества молей глиоксаля к количеству молей акриламидных повторяющихся звеньев составляет более примерно 0,7:1, более примерно 1:1 или более примерно 2:1.

Способ глиоксалирования исходного полимера может быть дополнительно определен значением реакционного диапазона (РД), в котором учитывают молекулярную массу полимера, отношение количества молей глиоксаля к количеству молей акриламидных групп и содержание твердых веществ в водной смеси, содержащей глиоксаль и полимер, во время проведения реакции. В настоящем изобретении не могут быть описаны все варианты осуществления способа, однако они должны быть очевидны для специалиста в данной области техники. Для иллюстративного определения значения реакционного диапазона необходимо добавлять глиоксаль к раствору исходного катионогенного акриламидного полимера и его необходимо добавлять быстро, чтобы все или почти все количество глиоксаля было добавлено к моменту начала реакции

глиоксалирования. В отношении состава реакционной смеси и значения реакционного диапазона количество твердых веществ определено, как выраженная в мас.% концентрация исходного полимера ГПАМ во всей водной композиции в момент начала реакции, т. е. когда добавлен весь глиоксаль.

- 5 Использование исходного полимера, обладающего более высокой молекулярной массой, с более высокой вероятностью приведет к тому, что в ходе проведения способа произойдет гелеобразование ГПАМ, который содержит чрезмерно большое количество сшивок, это приведет к получению
- 10 высокоструктурированной композиции. Аналогичным образом, увеличение содержания твердых веществ во время проведения реакции с более высокой вероятностью приведет к тому, что вместо внутримолекулярных сшивок образуются межмолекулярные сшивки. Наличие чрезмерного количества межмолекулярных сшивок приводит к гелеобразованию. В заключение, необходимо, чтобы отношение количества глиоксаля к количеству
- 15 акриламидных групп являлось достаточно высоким для обеспечения избытка глиоксаля, который приводит к протеканию реакции с получением реакционноспособных функциональных альдегидных групп, а не сшивок. Молекулярная масса исходного полимера может быть выражена, как приведенная удельная вязкость (ПУВ). В настоящем изобретении при быстром
- 20 добавлении глиоксаля к смеси, содержащей исходный полимер, значение РД определено, как $\text{ПУВ} \times \text{ПУВ} \times (\text{выраженное в мас.\% содержание твердого катионогенного полимера на основе акриламида в момент начала реакции глиоксалирования}) / (\text{отношение количества молей глиоксаля к количеству молей акриламидных групп})$. Приемлемое значение РД равно менее примерно 0,14, примерно 0,12 или примерно 0,10. Как отмечено выше, при определении
- 25 значения РД содержание твердых веществ определено, как выраженное в мас.% содержание исходного катионогенного полимера на основе акриламида во всей используемой в реакции водной композиции, которая содержит полимер, глиоксаль и содержащуюся в реакционной смеси воду.

- 30 В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиции и способ обеспечивают неожиданное преимущество, которым является не только предотвращение гелеобразования во время проведения реакции глиоксалирования. Композиция и способ обеспечивают такую благоприятную

характеристику, что во время проведения глиоксалирования вязкость смеси не увеличивается быстро. Если во время проведения реакции вязкость быстро увеличивается, даже в более поздний момент времени проведения реакции, то затруднительно регулировать вязкость и молекулярную массу конечного ГПАМ.

5 Быстрое увеличение вязкости во время проведения реакции означает, что необходимо принимать особые меры, т. е. при крупномасштабном производстве необходимо следить за протеканием реакции для предотвращения образования обладающей высокой вязкостью или гелеобразной смеси в сосуде для проведения реакции. Если значение РД является таким, как описанное в
10 настоящем изобретении, то реакционная смесь, содержащая ГПАМ, не только не будет превращаться в гель, но и будет отличаться таким минимальным увеличением вязкости, что отсутствует необходимость тщательно следить за ней, как в случае композиций на основе смолы ГПАМ предшествующего уровня техники. Продолжительности проведения реакции могут отличаться даже на
15 несколько часов и при этом отсутствует существенное изменение вязкости, молекулярной массы или даже конечных рабочих характеристик смолы ГПАМ для придания бумаге исходной ПВ. В одном варианте осуществления отношение ПУВ конечной смолы ГПАМ к ПУВ исходного полимера составляет менее 3 или менее 2, или менее 1,5, или менее 1,2.

20 Для проведения реакции глиоксаля с акриламидными группами, содержащимися в катионогенном полимере на основе акриламида можно использовать другой, альтернативный способ. Вместо добавления глиоксаля к полимеру или быстрого смешивания двух веществ полимер можно медленно добавлять к раствору глиоксаля. После медленного добавления полимера к
25 глиоксалу можно продолжать проведение реакции. В этом варианте осуществления способа обеспечено в среднем более высокое значение отношения количества молей глиоксаля к количеству молей акриламидных групп, которые доступны для реакции с глиоксалем. Количество, скорость добавления и природа полимера, добавляемого к глиоксалу, могут являться
30 такими, что не менее 50% конечных реакционноспособных альдегидных групп, которые будут содержаться в ГПАМ, образуются в ГПАМ до того, как все количество полимера добавляют к глиоксалу. Количество, скорость добавления и природа полимера, добавляемого к глиоксалу, могут являться такими, что не

менее 65% или не менее 80% конечных реакционноспособных альдегидных групп, содержащихся в полимере, образуются до того, как все количество полимера добавляют к глиоксалу. Значение pH полученного ГПАМ необязательно уменьшают до равного примерно 3,2 и некоторое избыточное количество глиоксала необязательно удаляют.

В другом варианте осуществления композиции на основе ГПАМ, предлагаемые в настоящем изобретении, получают альтернативным способом. В способах получения ГПАМ, описанных в настоящем изобретении, глиоксаль добавляют к полимеру или глиоксаль и полимер быстро смешивают вместе и начинается реакция глиоксалирования. Альтернативным способом, предлагаемым в настоящем изобретении, является медленное добавление полимера к раствору глиоксала. Результатом является неожиданное увеличение значения реакционного диапазона и при этом обеспечение таких же преимуществ композиций и способа, описанных в других разделах в настоящем изобретении. В альтернативном способе получения смол ГПАМ использование выраженного в мол.% избыточного количества глиоксала по отношению к количеству молей акриламидных групп, содержащихся в катионогенном полимере на основе акриламида, во время всего времени проведения реакции приводит к получению ГПАМ, обладающего высокой реакционной способностью, при этом не менее 20% акриламидных групп превращены в реакционноспособные функциональные альдегидные группы, обеспечена превосходная стабильность при хранении и обеспечена высокая эффективность в отношении придания бумаге прочности во влажном состоянии. Кроме того, в конечной смоле ГПАМ отношение количества эквивалентов функциональных альдегидных групп, содержащихся ГПАМ, к количеству эквивалентов глиоксала, оставшегося в смоле ГПАМ, составляет более 1,2, это делает смолу ГПАМ более безопасной при ее применении для изготовления бумаги. В новом способе, в котором полимер добавляют к глиоксалу, который можно назвать обращенным способом глиоксалирования, в ходе проведения глиоксалирования происходит меньшее увеличение вязкости, чем в случае быстрого добавления глиоксала к полимеру. Результатом является увеличение значения реакционного диапазона, которое обеспечивает возможность использования исходного катионогенного полимера на основе акриламида, обладающего более высокой ПУВ,

обеспечивает возможность использования более высокого общего или конечного содержания твердого полимера во время проведения реакции глиоксалирования, обеспечивает возможность использования более низкого значения отношения количества молей глиоксаля к количеству молей акриламидных групп, содержащихся в катионогенном полимере на основе акриламида. Так, например, альтернативным (обращенным) способом является добавление преполимера к глиоксалу, в отличие от первого способа, в котором глиоксаль добавляют к преполимеру.

В настоящем изобретении также описан способ изготовления бумаги, в котором используют временную прочность во влажном состоянии (ПВ). Так, например, способ изготовления бумаги может включать

1. получение водной суспензии целлюлозных волокон;
2. добавление к суспензии водной композиции, где водная композиция содержит смолу ГПАМ, описанную в настоящем изобретении,
3. изготовление листа из целлюлозных волокон; и
4. сушку листа с получением бумаги, обладающей исходной прочностью на разрыв во влажном состоянии, которая по меньшей мере примерно на 10%, примерно на 15%, примерно на 20%, примерно на 25% или примерно на 30% выше, чем в случае сравнительной бумаги, где только примерно 15 мол.% по меньшей мере одного акриламидного повторяющегося звена превращены в реакционноспособные альдегидные группы.

Бумагу, изготавливаемая указанным выше способом, может быть изготовлена с добавляемым количеством смолы ГПАМ, составляющим примерно 0,3% в пересчете на массу сухого вещества, и она обладает исходной прочностью во влажном состоянии, которая по меньшей мере примерно на 10%, примерно на 15% или примерно на 20% выше, чем в случае сравнительной бумаги, изготовленной с применением эквивалентной композиции, полученной с использованием ГПАМ, где степень превращения при проведении реакции акриламидных групп, содержащихся в исходном полимере, с получением в ГПАМ реакционноспособных функциональных альдегидных групп, составляет менее примерно 15%.

Один вариант осуществления настоящего изобретения включает водную смесь или водный раствор катионогенной полимерной смолы, содержащей

боковые реакционноспособные функциональные альдегидные группы, глиоксалированного полиакриламида (ГПАМ), которую получают по реакции полимера, содержащего акриламидные и катиногенные повторяющиеся звенья, с глиоксалем с получением в полимере боковых реакционноспособных функциональных альдегидных групп (также называемых реакционноспособными альдегидными группами, содержащимися в полимере). Состав композиции на основе реакционноспособной катиногенной смолы, известной, как глиоксалированная полиакриламидная (ГПАМ) смола, может являться таким, что не менее 40% или 50%, или 55% амидных групп, содержащихся в исходном катиногенном полиакриламиде, вступают в реакцию с глиоксалем. Важным является не только количество амидных групп, которые вступают в реакцию, а то, сколько боковых реакционноспособных функциональных альдегидных групп содержится в конечном ГПАМ. Настоящее изобретение дополнительно отличается тем, что 40% или 50%, или 55% амидных групп, которые вступают в реакцию, образуют реакционноспособные функциональные альдегидные группы. В одном варианте осуществления более 20 мол.% или более 25 мол.%, или более 30 мол.% исходных амидных групп, содержащихся в исходном катиногенном полимере на основе акриламида, содержатся в конечном ГПАМ в виде функциональных альдегидных групп. Некоторые из содержащихся в полимере боковых альдегидных групп, образовавшихся по реакции глиоксаля с полимером, могут вступать в реакцию с другими полимерными цепями с образованием сшивок и некоторые могут вступать во внутримолекулярные реакции в той же полимерной цепи, на которой они расположены. Не все количество глиоксаля, используемое в реакции глиоксалирования, вступает в реакцию с полимером и некоторое количество остается в виде глиоксаля в смоле ГПАМ. Затем, после завершения реакции глиоксалирования некоторое количество глиоксаля можно удалить. Количество глиоксаля в конечной смеси, содержащей смолу ГПАМ и воду, называется количеством оставшегося глиоксаля. В настоящем изобретении конечный полимер ГПАМ обладает высоким содержанием реакционноспособных альдегидных групп и содержание оставшегося глиоксаля является низким по сравнению с содержанием полимера ГПАМ в композиции на основе смолы ГПАМ, это приводит к тому, что смола ГПАМ является чрезвычайно

эффективной в отношении придания бумаге прочности во влажном состоянии и более безопасной для применения по сравнению со смолами ГПАМ

предшествующего уровня техники. Более низкое содержание оставшегося глиоксаля является предпочтительным. Кроме того, конечная смола ГПАМ

5 может обладать превосходной стабильностью при состаривании. Кроме того, конечная смола ГПАМ может придавать бумаге высокую исходную прочность во влажном состоянии и в некоторых случаях лучшее уменьшение прочности во влажном, чем смолы ГПАМ предшествующего уровня техники, где ГПАМ обладает меньшим содержанием функциональных альдегидных групп.

10 В одном варианте осуществления смолы ГПАМ, предлагаемые в настоящем изобретении, обладают более высоким содержанием реакционноспособных альдегидных групп, чем смолы на основе ГПАМ предшествующего уровня техники. Поэтому они могут придать содержащей их бумаге улучшенную исходную прочность во влажном состоянии по сравнению со смолами ГПАМ, 15 обладающими более низким содержанием функциональных альдегидных групп. В одном варианте осуществления смолы ГПАМ обеспечивают улучшенную безопасность и отличаются улучшенной стабильностью при хранении, получение ГПАМ путем проведения глиоксалирования является более простым.

Смолы на основе ГПАМ, предлагаемые в настоящем изобретении, при 20 одинаковом выраженном в мас.% добавляемом к бумаге количестве и при одинаковых условиях могут обеспечить исходную прочность во влажном состоянии, которая на 10% или 15%, или 20%, или 25%, или более, чем на 30% выше, чем обеспечиваемая в настоящее время имеющейся в продаже смолой ГПАМ, известной, как смола Hercobond™ 1194, выпускающаяся фирмой Solenis 25 LLC, которая содержит 1,76 мэкв./г реакционноспособных альдегидных групп, и где лишь примерно 16% акриламидных групп превращены в реакционноспособные функциональные альдегидные группы. Если не ограничиваться теоретическими соображениями, то можно предположить, что это увеличение исходной прочности бумаги во влажном состоянии (ПВ) 30 обусловлено высоким содержанием реакционноспособных функциональных альдегидных групп. Кроме того, неожиданно оказалось, что выраженное в процентах уменьшение прочности во влажном состоянии с течением времени, когда бумага остается влажной, в случае использования смол ГПАМ,

предлагаемых в настоящем изобретении, является более существенным, чем с случае использования имеющегося в продаже продукта 1194. Тогда как при проведении описанного ниже соответствующего исследования обычные смолы на основе ГПАМ, включая имеющуюся в продаже контрольную смолу,

5 обеспечивают уменьшение прочности во влажном состоянии с течением времени, составляющее примерно 55%, смолы ГПАМ, предлагаемых в настоящем изобретении, обеспечивают уменьшение прочности во влажном состоянии, составляющее примерно на 5% или 10% выше, или уменьшение, составляющее примерно 60%. Более высокая прочность и более существенное
10 уменьшение прочности являются благоприятными характеристиками. В настоящем изобретении однозначно объединены улучшенные рабочие характеристики и улучшенная безопасность, улучшенная стабильность при хранении и простой способ получения путем глиоксалирования.

Способ изготовления бумаги обычно включает три стадии. Первой стадией
15 является получение водной суспензии целлюлозных волокон. Второй стадией является добавление к суспензии добавок, таких как предлагаемая в настоящем изобретении. Третьей стадией является изготовление и сушка листа. В случае сортов бумаги для салфеток и полотенец проводят четвертую стадию крепирования или придания бумаге структуры с обеспечением таких
20 характеристик, как мягкость. Специалист в данной области техники может внести изменения в эти стадии.

В одном варианте осуществления при проведении способа изготовления бумаги реакционноспособные катионогенные смолы, предлагаемые в настоящем изобретении, можно добавить в любой момент времени проведения способа, где
25 в настоящее время добавляют придающие прочность смолы, и смолы обычно добавляют к бумаге в виде водной композиции. В одном варианте осуществления смолы ГПАМ, предлагаемые в настоящем изобретении, можно добавить в любой момент времени до, во время или после изготовления бумаги. Так, например, смолу можно добавить до или после размолла целлюлозы, на
30 напорной стороне машинного бассейна, в секцию смесительного насоса или напорного ящика, или ее можно добавить путем распыления или нанесения пены на влажное полотно. Смолу также можно добавить к предварительно изготовленной бумаге путем поверхностного проклеивания или распыления на

высушенные листы бумаги. В большинстве случаев промышленного изготовления бумаги смолу обычно добавляют на напорной стороне машинного бассейна или в секцию смесительного насоса или напорного ящика в виде водной композиции. Можно использовать различные количества смолы.

- 5 Фактическое количество смолы, которое необходимо добавить к бумаге, легко может определить специалист в данной области техники.

Некоторые смолы ГПАМ, обладающие низким содержанием реакционноспособных функциональных альдегидных групп, обладают низкими содержаниями оставшегося глиоксаля, использовавшегося для получения смолы ГПАМ. В настоящем изобретении термин "реакционноспособная функциональная альдегидная группа" при использовании в отношении ГПАМ или смолы ГПАМ, означает реакционноспособную или функциональную группу. Полученные ранее ГПАМ, обладающие лишь немного более высоким содержанием реакционноспособных функциональных альдегидных групп, чем смолы ГПАМ предшествующего уровня техники, обладали более высокими содержаниями оставшегося глиоксаля, выраженными в % в пересчете на количество полимера ГПАМ. Содержание функциональных групп в ГПАМ, предлагаемом в настоящем изобретении, является более высоким, чем в смолах ГПАМ предшествующего уровня техники, и вследствие высокого содержания функциональных групп в смолах ГПАМ, предлагаемых в настоящем изобретении, они являются более эффективными в отношении обеспечения, т. е. придания готовой обработанной бумаге более высокой исходной прочности во влажном состоянии. В то же время, в ГПАМ, предлагаемом в настоящем изобретении, для заданных содержания функциональных групп в ГПАМ и степени исходной прочности бумаги во влажном состоянии в пересчете на количество ГПАМ в бумаге содержание оставшегося глиоксаля является более низким, это означает его эффективность. Это можно свести к отношению количества реакционноспособных альдегидных групп к содержанию глиоксаля в конечном ГПАМ. Содержания можно выразить в виде отношения количества эквивалентов в пересчете на количество повторяющихся звеньев полимера ГПАМ т. е. в виде количестве миллимолей реакционноспособных функциональных альдегидных групп или молей глиоксаля в пересчете на заданную массу полимера ГПАМ. Отношение количества эквивалентов

реакционноспособных альдегидных групп к количеству эквивалентов оставшегося глиоксаля определяет коэффициент безопасности (КБ). В одном варианте осуществления настоящего изобретения в композиции отношение количества эквивалентов реакционноспособных альдегидных групп к количеству эквивалентов оставшегося глиоксаля составляет более 1,2 или более 1,3, или более 1,4 или более 1,5.

Растворимые в воде альдегиды, такие как глиоксаль, существуют в водных растворах в различных формах, например, в виде гидратированных мономеров или в виде гидратированных димеров или олигомеров. Различные формы можно рассматривать, как базовые альдегидные структуры. Молярная концентрация альдегидных групп или соединения, включая молярную концентрацию оставшегося альдегида и функциональных групп на основе альдегида, содержащихся в полимере, представляет собой концентрацию альдегида в его наиболее простой форме, который не является гидратированным или не обладает удлиненной цепью, или не находится в любой другой форме. Количество миллиэквивалентов содержащихся в полимере функциональных альдегидных групп можно определить по методикам ЯМР (ядерный магнитный резонанс). Содержание глиоксаля, включая все его различные формы, можно определить по методике титрования.

Кроме того, в вариантах осуществления настоящего изобретения содержание глиоксаля в смоле ГПАМ, которая включает полимер ГПАМ и глиоксаль, может составлять менее 10 мас. %.

Растворы смол ГПАМ в воде, обладающие сравнительно высоким содержанием твердых веществ, таким как составляющее более примерно 8 или 10 мас. %, обычно обладают неудовлетворительным сроком хранения. После их получения и с течением времени они склонны к увеличению вязкости и уменьшению количества боковых реакционноспособных функциональных альдегидных групп. Вязкость может увеличиваться таким образом, что даже образуется гель. Срок хранения водных композиций на основе смол ГПАМ предшествующего уровня техники, обладающих сравнительно высоким содержанием твердых веществ, таким как составляющее 10%, при 30°C может составлять менее 30 дней, затем они становятся слишком густыми для возможность легкого использования в бумагоделательной машине. В одном

варианте осуществления настоящее изобретение относится к обеспечению стабильности при хранении в комбинации с высокой реакционной способностью и/или высокой эффективностью. Срок хранения представляет собой характеристику стабильности смолы ГПАМ в течение времени и стабильность или ее отсутствие можно охарактеризовать и определить на основании изменения вязкости смолы ГПАМ или на основании изменений количества функциональных альдегидных групп, содержащихся в ГПАМ, или на основании изменений однородности смолы ГПАМ, или на основании изменений эффективности смолы ГПАМ при ее применении для придания бумаге исходной прочности во влажном состоянии. Вязкость водных композиций на основе ГПАМ, обладающих содержанием твердых веществ, составляющим более 8 мас.% или более 10 мас.%, может являться такой, что после состаривания в герметичном контейнере при 40°C в течение более 1 месяца, или более 2 месяцев вязкость не увеличивается более, чем на 200%, или более, чем на 100%, или более, чем на 50%, или более, чем на 30%, или более, чем на 20%, или более, чем на 10%, стабильность определяют при оптимальном значении pH. Если не ограничиваться теоретическими соображениями, то можно предположить, что причиной является склонность реакционноспособных альдегидов вступать в реакцию со свободными группами, такими как амидные группы, с образованием дополнительных сшивок. В смолах, предлагаемых в настоящем изобретении, модификация содержащихся в преполимере групп, реакционноспособных по отношению к альдегиду, завершена или почти завершена, т. е. скорость реакции и степень превращения при протекании реакции при нормальных условиях, где реакция может протекать, существенно уменьшены. Смолы ГПАМ, предлагаемые в настоящем изобретении, отличаются чрезвычайно незначительным увеличением вязкости или отсутствием увеличения вязкости при состаривании и их реакционная способность уменьшается чрезвычайно медленно. Специалистам в данной области техники известно, как изменение содержания активных твердых веществ, т. е. выраженное в мас.% содержание полимера ГПАМ, и температура, и значение pH водной композиции на основе смолы ГПАМ могут влиять на стабильность. Стабильность водных композиций на основе смолы ГПАМ, предлагаемых в настоящем изобретении, при хранении таких композиций при нормальных условиях существенно увеличена по

сравнению с другими обладающими сравнительно высоким содержанием твердых веществ водными композициями на основе смолы ГПАМ. Еще более неожиданным является то, что водные композиции на основе смолы ГПАМ, предлагаемые в настоящем изобретении, являются стабильными при отсутствии

5 высокого содержания оставшегося, т. е. непрореагировавшего глиоксаля в водной композиции. И в этом случае, если не ограничиваться теоретическими соображениями, то можно предположить, что сравнительно длительная стабильность при хранении ГПАМ, предлагаемого в настоящем изобретении, обеспеченная в одном варианте осуществления, является неожиданной,

10 поскольку это противоречит результатам предыдущих исследований, показывающим, что использование смолы ГПАМ, обладающей более высокой реакционной способностью, и/или более низким содержанием оставшегося исходного глиоксаля в конечной смеси/конечном растворе приводит к короткому сроку хранения. Хотя показано, что более высокие содержания

15 реакционноспособных групп приводит к протеканию большего количества реакций в готовом продукте при состаривании, приводящим к увеличению вязкости, следует ожидать, что низкое содержание глиоксаля, такое как менее 10 мас.% в пересчете на массу полимера ГПАМ, приведет к протеканию реакций с глиоксалем, обратных тем, которые протекают во время получения смолы

20 ГПАМ. В настоящем изобретении при проведении исследований состаривания эта обратная реакция не протекает так быстро, как это ожидалось. Обратная реакция протекает медленно при более низких значениях pH, таких как равные от 2 до 4 или от 2,5 до 3,5, или от 3 до 3,5, или от 2,8 до 3,2. Протекание обратной реакции и стабильность могут зависеть от значения pH и одно

25 преимущество настоящего изобретения обнаружено при сопоставлении смол ГПАМ при одинаковых значениях pH. Стабильность может являться такой, что после состаривания при 40°C в течение более 1 месяца или более 2 месяцев содержание функциональных альдегидных групп, содержащихся в ГПАМ, уменьшается на менее 50% или на менее 40%, или на менее 30%, или на менее

30 20%, или на менее 10%, или на менее 5%. Стабильность может являться такой, что после состаривания при 40°C в течение более 1 месяца или более 2 месяцев не менее 98% смолы ГПАМ остается физически однородной. Стабильность может являться такой, что эффективность (прочность во влажном состоянии в

пересчете на выраженное в % количество смолы ГПАМ, удержанной в бумаге) смолы ГПАМ при применении для придания бумаге исходной прочности во влажном состоянии после состаривания при 40°C в течение более 1 месяца или более 2 месяцев остается составляющей не менее 50% от ее исходного значения или не менее 70% от ее исходного значения.

Реакции, связанные с уменьшением стабильности, замедляются при уменьшении значения рН композиции на основе смолы ГПАМ. Некоторая нестабильность и протекание обратной реакции с альдегидом может происходить при более высоком значении рН, таком как равное более 7, если содержание свободного глиоксала является низким, однако относительная тепень превращения при протекании реакций, которые происходят, является меньшей, чем в случае смол ГПАМ предшествующего уровня техники, обладающих таким же содержанием твердых веществ. В одном варианте осуществления настоящего изобретения уменьшение значения рН исключено и продолжительность сохранения стабильности композиции на основе смолы ГПАМ в два раза больше, чем продолжительность сохранения стабильности смолы ГПАМ предшествующего уровня техники при содержании твердых веществ, составляющем не менее 8%, и при одном и том же значении рН.

Получение композиций на основе ГПАМ, предлагаемых в настоящем изобретении, начинают с получения полимера, который может вступать в реакцию с глиоксалем с образованием полимера, содержащего реакционноспособные функциональные альдегидные группы. Вступающий в реакцию полимер содержит группы, которые могут вступать в реакцию с глиоксалем. Таким полимерами могут являться любые известные в данной области техники. Так, например, для получения реакционноспособных катионогенных смол, предлагаемых в настоящем изобретении, можно использовать сомономер, который является реакционноспособным по отношению к диальдегиду. В другом варианте осуществления можно использовать любой сомономер, который является реакционноспособным по отношению к диальдегиду, который способен вступать в свободнорадикальную цепную реакцию полимеризации с катионогенным сомономером с образованием реакционноспособного по отношению к диальдегиду сополимера. В одном

варианте осуществления сомономером, который является реакционноспособным по отношению к диальдегиду, обычно является акриламид.

Полимеры также включают ионогенные повторяющиеся звенья. Типичным ионным зарядом является положительный заряд. В одном варианте осуществления катионогенным сомономером, подходящим для получения реакционноспособных катионогенных смол, предлагаемых в настоящем изобретении, может являться любой катионогенный мономер, который способен вступать в свободнорадикальную цепную реакцию полимеризации с сомономером, который является реакционноспособным по отношению к диальдегиду, с образованием реакционноспособного по отношению к диальдегиду сополимера. Катионогенные мономеры включают третичные и четвертичные диаллиламинопроизводные или третичные и четвертичные аминопроизводные акриловой кислоты или (мет)акриловой кислоты, или акриламид, или (мет)акриламид, винилпиридины и четвертичные соединения винилпиридинов, или производные пара-стирола, включающие третичные и четвертичные аминопроизводные.

Катионогенными мономерами могут являться представители, выбранные из числа следующих: диаллилдиметиламмонийхлорид (ДАДМАХ), [2-(акриламидо)этил]триметиламмонийхлорид, [2-(метакриламидо)этил]триметиламмонийхлорид, [3-(акриламидо)пропил]триметиламмонийхлорид, [3-(метакриламидо)пропил]триметиламмонийхлорид, N-метил-2-винилпиридиний N-метил-4-винилпиридиний, p-винилфенилтриметиламмонийхлорид, p-винилбензилтриметиламмонийхлорид, [2-(акрилоилокси)этил]триметиламмонийхлорид, [2-(метакрилоилокси)этил]триметиламмонийхлорид, [3-(акрилоилокси)пропил]триметиламмонийхлорид, [3-(метакрилоилокси)пропил]триметиламмонийхлорид, и их комбинации.

Для такой же цели можно использовать смеси катионогенных сомономеров. Катионогенные сомомеры обычно не являются реакционноспособными по отношению к диальдегиду в щелочной среде, например, при значении pH, равном более 7.

Типичным катионогенным сомономером является диаллилдиметиламмонийхлорид (ДАДМАХ). Следует понимать, что для такой же цели можно использовать смеси катионогенных сомономеров.

Катионогенные сомомеры обычно не являются реакционноспособными по отношению к глиоксалу в щелочной среде, т. е. при значении pH, равном более 7. Обычное содержание катионогенного мономера составляет не менее 2% или не менее 5%, или не менее 10%, или не менее 15% в пересчете на количество молей исходного полимера.

Акриламид обычно используют в количестве, равном не менее от 50 до 95% или от 60 до 90% или от 65 до 90% в пересчете на количество молей преполимера, используемого для получения смолы ГПАМ.

Повторяющееся звено, содержащее реакционноспособные функциональные альдегидные группы, образовано по реакции глиоксала с акриламидом.

Глиоксаль является типичным альдегидом. Глиоксаль может вступать в реакцию, в основном приводящую к образованию реакционноспособных функциональных альдегидных групп, если он вступает в реакцию один раз, в отличие от случая, когда он вступает в реакцию дважды. Если глиоксаль вступает в реакцию дважды, то реакция может протекать с участием полимерных цепей, которая представляет собой межмолекулярную сшивку или

внутримолекулярную сшивку, когда две реакции протекают с участием одной и той же полимерной цепи. Отношение степени превращения при протекающей один раз реакции к степени превращения при протекающей дважды реакции может составлять более 1:1 или более 1,5:1, или более 2:1, или более 2,5:1, или более 3:1. Более высокое значение отношения означает более высокое

содержание реакционноспособных функциональных альдегидных групп в ГПАМ и меньшая степень сшивки ГПАМ. Сшивка вызывает увеличение вязкости во время проведения реакции глиоксалирования. Кроме того, отношение степени превращения при протекающей дважды внутримолекулярной реакции к степени превращения при протекающей дважды межмолекулярной реакции составляет более 1:2, более 1:1, более 2:1 или более 3:1.

При применении смол ГПАМ в способе изготовления бумаги можно добавить другие химические вещества. Так, например, для нейтрализации содержащихся в целлюлозе анионогенных веществ можно добавить небольшое

количество катионогенного полимера. Кроме того, для придания бумаге мягкости можно добавить агент, нарушающий сцепление волокон. Также можно добавить производные целлюлозы, такие как карбоксиметилцеллюлоза, или крахмалы различных типов, или синтетические полимеры, такие как сополимеры на основе акриламида, или смолы, придающие постоянную прочность во влажном состоянии, такие как полиамидоамин-эпихлоргидринные смолы. Можно добавить другие добавки, такие как обычно используемые при изготовлении бумаги, такие как неорганические наполнители или сульфат алюминия. Можно добавить соединения, улучшающие мягкость бумаги. Такие материалы, используемые для получения сортов бумаги, содержащей смолы ГПАМ, хорошо известны и описаны в литературе и статьях общего содержания, относящихся к изготовлению бумаги. Они могут влиять на рабочие характеристики смол ГПАМ путем изменения удерживания или значения pH. Однако при одинаковых условиях настоящее изобретение обеспечивает улучшенные характеристики по сравнению с другими смолами ГПАМ.

В различных вариантах осуществления исключительные характеристики смол ГПАМ, предлагаемых в настоящем изобретении, возможны благодаря новым способам. Поэтому способы являются другим объектом настоящего изобретения. В различных вариантах осуществления наиболее подходящим является получение композиции, предлагаемой в настоящем изобретении, путем проведения трех стадий. На первой стадии получают композицию преполимера, которая предназначена для реакции с глиоксалем. На второй стадии полученный полимер вводят в реакцию с глиоксалем с получением реакционноспособной смолы и регулируют значение pH реакционноспособной смолы. На третьей стадии проводят удаление некоторого избыточного (оставшегося) количества глиоксала.

Стадия 1: Полимеризация с получением преполимера

Существует множество методик получения преполимера, предлагаемого в настоящем изобретении. Одной методикой является проводимая в воде реакция свободнорадикальной полимеризации. Одной возможностью проведения реакции свободнорадикальной полимеризации является использование окислительно-восстановительной иницирующей системы, такой как комбинация метабисульфита натрия и персульфата натрия. Специалисты в

данной области техники могут получить конечный полимер, обладающий сравнительно низкой и регулируемой молекулярной массой, который необходим для проведения следующей стадии способа. Необходимо, чтобы содержание оставшихся мономеров было низким. Молекулярную массу можно определить на основании приведенной удельной вязкости (ПУВ) или с помощью эксклюзионной хроматографии (ЭКХ).

Для инициирования реакции полимеризации сомономеров в образовании сополимеров, применяющихся для получения смол, предлагаемых в настоящем изобретении, также можно использовать множество других окислительно-восстановительных иницирующих систем, включающих другие персульфаты, такие как персульфат калия или персульфат аммония, или другие компоненты, такие как бромат калия. Некоторые из этих окислительно-восстановительных иницирующих систем можно использовать в комбинации с реагентом-переносчиком цепи, таким как гипофосфит натрия или формиат натрия, или изопропанол, или меркаптосоединения, или метабисульфит натрия. Можно использовать любой инициатор и реагент-переносчик цепи, известные данной области техники.

Реакцию полимеризации обычно проводят в водном растворе при температуре, равной не менее примерно 25°C, или не менее примерно 45°C обычно при температуре, равной от примерно 50 до примерно 90°C. В некоторых случаях благоприятным является повышение температуры после завершения добавления всех сомономеров, чтобы уменьшить содержание оставшихся мономеров в продукте. Значение pH во время проведения реакции может зависеть от использующегося инициатора и его можно регулировать с помощью кислот или оснований, или с помощью буфера.

Можно добавить сразу все количество сомономеров или их можно добавлять в течение любого периода времени. Если один мономер обладает меньшей реакционной способностью, чем другой, то может оказаться благоприятным добавление части или всего количества менее реакционноспособного мономера в начале реакции полимеризации и затем проводимое медленно в непрерывном режиме или порциями добавление более реакционноспособного мономера. Регулирование скоростей добавления может обеспечить получение полимерных цепей, обладающих более однородным

составом. Аналогичным образом, можно добавить сразу все количество инициаторов или их можно добавлять в течение любого периода времени. Для уменьшения содержания оставшегося мономера в сополимере часто является благоприятным продолжение добавления иницирующей системы в течение
5 некоторого времени после того, как добавлено все количество мономеров, или проводимое порциями добавление дополнительных количеств инициатора. Специалисту в данной области техники известно регулирование однородности состава и молекулярной массы полимера путем регулирование продолжительности добавления.

10 Для регулирования молекулярной массы конечного преполимера можно использовать любую методику изменения условий проведения реакции полимеризации, известную в данной области техники, такую как изменение концентрации мономеров, концентрации инициаторов и концентрации реагентов-переносчиков цепи. Аналогичным образом, можно изменять
15 содержание кислорода в реакционной смеси, однако обычно кислород выдувают из реакционной смеси. Молекулярную массу также можно регулировать путем добавления мономеров, содержащих множество реакционноспособных винильных групп, или путем последующей обработки полученного полимера, известной в данной области техники. В различных вариантах осуществления
20 содержание катионогенного мономера, необходимое для включения в полимер, предлагаемый в настоящем изобретении, в одном варианте осуществления составляет не менее 2 мол.% или не менее 5 мол.%, или не менее 10 мол.%, или не менее 15 мол.% и менее 35 мол.% или менее 30 мол.%.

Функционализация альдегидом

25 Для получения реакционноспособных ионогенных смол, предлагаемых в настоящем изобретении, преполимер можно ввести в реакцию с глиоксалем. Реакцию содержащего акриламид полимера с глиоксалем обычно проводят при условиях слабощелочной или нейтральной среды, обычно при значении pH, равном 7,0-11, или при значении pH, равном 7,0-10,5, или при значении pH,
30 равном от 7,5 до 9,8, или при значении pH, равном от 8,0 до 10,5. Глиоксаль быстро добавляют к раствору преполимера для сведения к минимуму количества образующихся сшивок. Альтернативно, в другом варианте осуществления настоящего изобретения раствор преполимера можно добавить к глиоксалу.

Использование последней методики сводит к минимуму количество образующихся сшивок и увеличение вязкости конечной смолы ГПАМ путем поддержания большого избытка альдегидных групп, доступных для амидных групп, в течение длительного времени. Методика более подробно описана ниже.

- 5 Реакцию с альдегидом обычно проводят при температуре, равной от примерно 15 до примерно 40°C, или от 18 до 30°C или от 19 до 23°C.

Содержание в реакционной смеси твердых веществ, т. е. твердого катионогенного полимера на основе акриламида, в момент начала реакции, молекулярная масса преполимера и отношение количества глиоксаля к количеству акриламидных групп, содержащихся в исходном катионогенном полимере на основе акриламида, также известном как преполимер, являются важными. В одном варианте осуществления задачей настоящего изобретения является разработка способа, с помощью которого обеспечено высокое содержание реакционноспособных функциональных альдегидных групп в конечном полимере ГПАМ без образования чрезмерного количества межмолекулярных сшивок или избыточного увеличения молекулярной массы и, таким образом, вязкости готовой водной композиции на основе смолы ГПАМ. Наличие межмолекулярных сшивок приводит к избыточному или быстрому увеличению вязкости, при этом во время проведения реакции или в конечном полимере может образоваться гель, высокая молекулярная масса которого может привести к уменьшению стабильности готового продукта (срока хранения). Кроме того, ограничение количества межмолекулярных сшивок обеспечивает уменьшение увеличения вязкости во время проведения реакции, при этом отсутствует необходимость тщательного наблюдения за протеканием реакции. В то же время, для получения конечной смолы ГПАМ, обладающей более высокой молекулярной массой, может оказаться желательным наличие некоторого количества межмолекулярных сшивок. В одном варианте осуществления в настоящем изобретении обеспечен особый баланс между высокой реакционной способностью конечного полимера, выраженным в мас.% количестве полимера ГПАМ в готовой водной композиции на основе ГПАМ, содержанием оставшегося, т. е. непрореагировавшего глиоксаля в этой композиции и стабильностью этой композиции при состаривании. Высокая реакционная способность конечного полимера может обеспечить возможность придания

- бумаге, изготовленной с применением готовой композиции, предлагаемой в настоящем изобретении, более высокую прочность во влажном состоянии, и в одном варианте осуществления одновременно с более высокой полученной прочностью во влажном состоянии степень уменьшения прочности во влажном состоянии остается высокой. В одном варианте осуществления в настоящем изобретении обеспечение особого баланса начинается с использованием особых условий, при которых проводят реакцию, таких как молекулярная масса преполимера, отношение количества глиоксаля к количеству содержащихся в преполимере акриламидных групп и концентрация полимера ГПАМ.
- 10 Обеспечение баланса благоприятных характеристик готовой композиции на основе ГПАМ начинается с применения способа, в котором используют определенные условия проведения реакции. В одном варианте осуществления особые условия могут быть определены, как значение реакционного диапазона (РД).
- 15 Если не ограничиваться теоретическими соображениями, что можно предположить, что эффективность смол ГПАМ предшествующего уровня техники основана на увеличении молекулярной массы полимера для придания готовой бумаге более высокой прочности, тогда как настоящее изобретение во многих вариантах осуществления основано на обеспечении высокой
- 20 реакционной способности. Условия проведения реакции, описанные в настоящем изобретении, способствуют обеспечению возможности протекания реакции без избыточного увеличения вязкости или чрезмерно быстрого увеличения вязкости. Увеличение вязкости во время проведения реакции с альдегидом возникает вследствие увеличения молекулярной массы, которое
- 25 происходит вследствие образования сшивок между молекулами полимера. Некоторое увеличение молекулярной массы и некоторое увеличение вязкости являются приемлемыми. Приемлемые значения определены значением РД. Общая степень сшивки, количество межмолекулярных сшивок и конечная реакционная способность определяется тремя факторами. Эти три фактора
- 30 включают 1) концентрацию исходного катионогенного полимера на основе акриламида, т. е. содержание твердых веществ, 2) молекулярную массу исходного катионогенного полимера на основе акриламида, и 3) отношение количества молей глиоксаля, использующегося при проведении реакции, к

количеству молей акриламидных групп, содержащихся в катионогенном полимере на основе акриламида, используемом при проведении реакции. Надлежащая комбинация этих факторов, обеспечивающая осуществление настоящего изобретения и применение предложенного способа определяют параметр, который можно назвать значением РД.

В одном варианте осуществления значение РД применимо к способу, в котором глиоксаль добавляют к раствору преполимера. Другим вариантом осуществления настоящего изобретения является медленное добавление раствора преполимера к раствору глиоксаля. Если не ограничиваться теоретическими соображениями, то можно предположить, что проводимое в настоящем изобретении быстрое добавление глиоксаля к преполимеру приводит к тому, что во время протекания реакции глиоксаль может быстро вступить в реакцию со многими амидными группами. Обнаружено, что добавление небольшого количества глиоксаля или медленное добавление глиоксаля таким образом, что лишь его небольшое количество вступает в реакцию в начале, приводит к увеличению вязкости и большей вероятности получения гелеобразного полимера. В отличие от этого, при реакции более существенного количества амидных групп, происходит меньшее увеличение вязкости, поскольку существует меньшее количество возможностей образования сшивок при протекании второй реакции с глиоксалем.

Если не ограничиваться теоретическими соображениями, что можно предположить, что концентрация полимера при проведении реакции, количество твердых веществ в реакционной смеси, может существенно влиять на степень взаимодействия полимерных цепей или, другими словами, перекрывание разных молекул полимера в растворе. В чрезвычайно разбавленных растворах, обладающих концентрацией ниже так называемой критической концентрации растворения, не существует такого перекрывания полимерных цепей, при котором их перекрывание влияет на вязкость раствора. При более высоком содержании твердых веществ полимерные цепи перекрываются и перепутываются и при этом вязкость более существенным образом зависит от концентрации. Чем выше концентрация, тем больше количество разных полимерных цепей, находящихся рядом друг с другом. Поэтому проведение реакции при более низком содержании твердых веществ уменьшает количество

сшивок между полимерными цепями (межмолекулярные сшивки) и при этом способствует увеличению количества внутримолекулярных взаимодействий в полимерной цепи и, возможно, способствует протеканию одной реакции глиоксаля с полиакриламидом с образованием в полимере боковых функциональных альдегидных групп. Желательно получить смолу ГПАМ, обладающую более высокой конечной концентрацией ГПАМ. В этом случае увеличена производственная мощность и коэффициент использования реакционного сосуда и уменьшены затраты на транспортировку и хранение смолы ГПАМ. Поэтому реакцию глиоксалирования необходимо проводить при более высоком содержании твердых веществ, т. е. при более высокой общей концентрации исходного катионогенного полимера на основе акриламида, представляющего собой преполимер. Концентрация, которую можно использовать, зависит от молекулярной массы преполимера и отношения количества глиоксаля к количеству акриламидных групп. Как описано выше, содержание твердых веществ, которое можно использовать, можно определить с помощью значения РД. Проведение реакции при более высоком содержании твердых веществ также можно использовать для обеспечения необходимого увеличения молекулярной массы конечного ГПАМ с использованием того, как содержание твердых веществ влияет на межмолекулярные сшивки. В заключение, возможность регулирования содержания твердых веществ в реакционной смеси можно использовать для оказания влияния на относительные количества меж- и внутримолекулярных сшивок. Если полимерные цепи находятся на более существенном расстоянии друг от друга, то выраженное в процентах количество внутримолекулярных сшивок будет выше, чем количество межмолекулярных сшивок.

Вторым фактором является молекулярная масса преполимера, использующегося для получения смолы ГПАМ. Проведение реакции альдегида с обладающим более низкой молекулярной массой преполимером приводит к уменьшению количества сшивок между молекулами полимера. Насколько низкой или высокой может являться молекулярная масса преполимера и все же обеспечивать необходимые характеристики, такие как высокая реакционная способность и придание исходной прочности во влажном состоянии, зависит от двух других факторов, определяющих значение РД.

Третий фактор включает отношение количества реакционноспособных альдегидных групп, содержащихся в глиоксале, к количеству функциональных групп, содержащихся в преполимере, которые вступают в реакцию с альдегидом. В одном варианте осуществления это может означать отношение количества

5 молей глиоксаля к количеству молей акриламидных групп, содержащихся в преполимере. Добавление избыточного количества глиоксаля, превышающее определенное количество, может привести к протеканию большего количество отдельных реакций глиоксаля и, таким образом, к образованию большего конечного количества функциональных альдегидных групп. Неожиданно

10 оказалось, что существует верхнее предельное значение для выраженного в процентах количества акриламидных групп, содержащихся в преполимере, которые вступают в реакцию с глиоксалем с образованием реакционноспособных функциональных альдегидных групп. Это предельное значение составляет менее 100% вступающих в реакцию акриламидных групп.

15 Предельное значение составляет примерно 45% при предельном значении полного количества вступающих в реакцию акриламидных групп, составляющем примерно от 60 до 70%, и максимальное содержание групп, которые вступают в реакцию с глиоксалем, где глиоксаль не вступает в реакцию второй раз, также составляет примерно от 60 до 70%, при условии, что реакцию проводят при

20 содержании твердых веществ, составляющем 10%. Если не ограничиваться теоретическими соображениями, что можно предположить, что могут существовать стерические затруднения, препятствующие полной функционализации преполимера с помощью глиоксаля. При этом существует момент, в который выраженное в процентах количество вступающих в реакцию

25 акриламидных групп перестает увеличиваться или скорость, с которой протекает реакция, становится пренебрежимо низкой. Полимеры, предлагаемые в настоящем изобретении, вводят в реакцию с альдегидными группами до обеспечения как можно более полной степени превращения. Отношение количества альдегида к количеству функциональных групп, которое можно

30 использовать, является таким, что альдегид используют в избытке для обеспечения полной степени превращения при проведении реакции. Отношение количества глиоксаля к количеству акриламида может являться важным для

обеспечения необходимых характеристик смол ГПАМ, которые зависят от значения РД.

Баланс трех факторов определяет значение РД. Этими тремя факторами являются: 1) содержание твердых веществ, т. е. концентрация преполимера в момент начала реакции; 2) молекулярная масса преполимера и 3) отношение количества молей глиоксаля к количеству молей акриламидных групп, содержащихся в преполимере. В свою очередь, задачами являются обеспечение сравнительно высокого содержания функциональных альдегидных групп в ГПАМ, которое приводит к приданию бумаге, в которую добавляют ГПАМ, сравнительно высокой исходной прочности во влажном состоянии, и небольшое регулируемое увеличение вязкости реакционной смеси для проведения реакции глиоксалирования; и сравнительно высокое содержание твердых веществ в готовой водной композиции на основе смолы ГПАМ, и хорошая стабильность композиции на основе смолы ГПАМ при хранении. В одном варианте осуществления, а котором глиоксаль добавляют в преполимеру при постоянной скорости довольно быстро, например в течение 15 мин или менее, значение РД может быть определено, как $(\text{выраженная мас.\% в концентрации преполимера в реакционной смеси в момент начала реакции с альдегидом}) \times (\text{молекулярная масса преполимера, описанная как ПУВ}) \times \text{ПУВ} / (\text{отношение количества молей добавленного глиоксаля к количеству молей акриламидных групп, содержащихся в исходном катионогенном полимере на основе акриламида})$. В приведенном в настоящем изобретении примере молекулу глиоксаля рассматривают, как диальдегид, и рассматривают преполимер, содержащий акриламидное и катионогенное повторяющиеся звенья. Содержание твердых веществ, используемое для расчета значения РД, представляет собой выраженную в мас.% концентрацию (твердых веществ) преполимерной смолы в момент начала реакции. Используют отношение количества молей глиоксаля к количеству молей акриламидных групп, содержащихся в преполимере, до момента начала реакции. В заключение, молекулярная масса представляет собой молекулярную массу преполимера до момента начала реакции и она выражена с помощью ПУВ (методика описана в других разделах настоящего описания). Также предполагают, что в преполимере содержится чрезвычайно небольшое

количество оставшегося мономера, при этом определенная ПУВ является точной.

В различных вариантах осуществления значение $RД = (ПУВ \times ПУВ \times \text{содержание твердых веществ}) / (\text{отношение количества глиоксаля к количеству акриламида})$.

В одном варианте осуществления значение $RД$ может составлять менее 0,14 или менее 0,12, или менее 0,1. При расчете этого значения полагают, что используют преполимер на основе акриламида и глиоксаль, и что преполимер полностью растворим в воде.

В одном варианте осуществления полимер на основе акриламида (преполимер), который может быть глиоксалирован, может обладать индексом полидисперсности, равным менее 4, и таким составом, который обеспечивает диапазон температуры стеклования, составляющий менее 30°C. Известно, что полученные в промышленности полимеры могут обладать широким молекулярно-массовым распределением и широким распределением полимерных цепей по составам. Полимер следует рассматривать, как единое целое, а не как отдельные полимерные цепи. Тем не менее, в различных вариантах осуществления реакция не менее, чем на 80% или не менее, чем на 90%, или не менее, чем на 95% протекает в диапазоне значений $RД$. При изменении условий проведения реакции невозможно определить каждую характеристику переменных, определяющих значение $RД$. Для специалистов в области техники, относящейся к реакциям полимеризации и глиоксалирования, очевидно влияние таких переменных, как значение pH или температура при проведении реакции глиоксалирования, или однородность молекулярно-массового распределения или состава исходного полимера на основе акриламида.

Для задач настоящего изобретения в одном варианте осуществления, в котором глиоксаль добавляют к раствору преполимера, содержание твердых веществ, т. е. концентрация преполимера, определенная в значении $RД$, может составлять примерно от 5 до 20 мас.% или от 7 до 15 мас.%, или от 8 до 13 мас.%. Для задач настоящего изобретения в одном варианте осуществления ПУВ преполимера может составлять примерно от 0,07 до 1,5 или примерно от 0,07 до 1,0, или от 0,08 до 0,7, или от 0,09 до 0,4 дл/(г сухого вещества). Для задач настоящего изобретения в одном варианте осуществления отношение количества

молей глиоксаля к количеству молей акриламидных групп может составлять примерно от 0,65 до 3 или от 0,7 до 2,5, или от 0,8 до 2.

Предпочтительный вариант осуществления включает использование избыточного количества глиоксаля, достаточного для обеспечения высокой степени глиоксалирования и высокого содержания реакционноспособных альдегидных групп при отсутствии гелеобразования. Другая предпочтительная комбинация условий включает такую, при которой избыточное количество глиоксаля и молекулярная масса преполимера ГПАМ являются такими, что при реакции обеспечено предельное количество альдегида, вступающего в реакцию с акриламидными группами, и в ходе реакции не происходит образование геля, даже если реакции позволяют протекать в течение длительного периода времени. В некоторых вариантах осуществления в ходе реакции не происходит образование геля, даже если за ее протеканием не следят путем определения изменения вязкости. Это обеспечивает большое преимущество для способа получения вследствие исключения необходимости слежения за вязкостью и исключения возможности гелеобразования в реакторе. Благоприятным также является то, что во время реакции глиоксаля с преполимером происходит меньшее увеличение вязкости, чем в случае обычной процедуры получения смолы ГПАМ. Продолжительности проведения реакции могут различаться даже на несколько часов без существенного изменения вязкости, молекулярной массы или даже конечных рабочих характеристик смолы ГПАМ, таких как придание бумаге исходной ПВ. В одном варианте осуществления ПУВ конечной смолы смола ГПАМ к ПУВ исходного полимера составляет менее 3 или менее 2, или менее 1,5, или менее 1,2.

Благоприятным также является проведение реакции глиоксалирования при более высокой концентрации преполимера, т. е. содержании твердых веществ, для оптимизации эффективного использования реакционного сосуда и получения готового продукта, обладающего более высокой концентрацией ГПАМ.

В другом неограничивающем варианте осуществления смола ГПАМ остается растворимой в воде при высоких степенях превращения при реакции с глиоксалем, таких, что в реакцию вступает более примерно 55% и более

примерно 60%, более примерно 65% и более примерно 70%
реакционноспособных акриламидных групп.

В других вариантах осуществления способ включает удаление избытка
глиоксаля после завершения реакции или из готового продукта. Можно
5 использовать методики, хорошо известные в области химической
промышленности, такие как мембранное фильтрование. После удаления избытка
глиоксаля и регулирования значения pH содержание твердых веществ в
конечной смоле ГПАМ может составлять примерно от 2 до 25 мас.%, примерно
от 5 до 20 мас.% или примерно от 7 до 15 мас.%, или примерно от 8 до 13 мас.%.
10 После удаления избытка глиоксаля и регулирования значения pH содержание
оставшегося глиоксаля может составлять менее примерно 15 мас.% в пересчете
на количество конечного полимера ГПАМ или менее примерно 13% в пересчете
на количество конечного полимера ГПАМ, или менее примерно 10%, или менее
примерно 5%, или менее примерно 2%, или менее примерно 1% в пересчете на
15 количество конечного полимера ГПАМ, или после удаления избытка глиоксаля и
регулирования значения pH содержание оставшегося глиоксаля может
составлять менее примерно 1,2% в пересчете на массу готовой композиции на
основе смолы ГПАМ или менее примерно 1%, или менее примерно 0,8%, или
менее примерно 0,5%, или менее примерно 0,2%, или менее примерно 0,1% в
20 пересчете на массу готовой композиции на основе смолы ГПАМ.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения способ
проведения реакции глиоксаля с преполимером можно модифицировать и
получить другое значение реакционного диапазона. В одной группе вариантов
осуществления глиоксаль добавляют к катионогенному преполимеру на основе
25 акриламида. В другом варианте осуществления, например, путем изменения
порядка добавления регулируемым образом можно получить ГПАМ,
обладающий другим составом. В частности, раствор преполимера можно
медленно добавлять к раствору глиоксаля или его можно добавлять к раствору
глиоксаля постадийно и получить ГПАМ, обладающий другим составом. Состав
30 может являться одинаковым в отношении добавленных компонентов и
содержания оставшегося глиоксаля, или он может являться разным. Если не
ограничиваться теоретическими соображениями, что можно предположить, что
существенно изменяется распределение глиоксалированных групп и

межмолекулярных сшивок в смоле ГПАМ. Кроме того, концентрацию полимера или смолы ГПАМ, используемых в реакции можно легко регулировать во время проведения способа и отношение количеств можно изменять во время проведения способа. Значение РД можно увеличить путем разбавления

5 реакционной смеси по мере протекания реакции, чтобы на более поздних этапах протекания реакции, где наиболее вероятно образование внутримолекулярных сшивок, концентрация полимера являлась низкой. Аналогичным образом, изменение отношения количеств таким образом, что большее количество

10 глиоксаля добавляют к реакционной смеси позднее, где вероятность образования сшивок является более высокой, может увеличить значение РД. Невозможно описать все возможности для продолжительностей добавления и скоростей протекания реакции глиоксалирования. Для задач настоящего изобретения существуют две возможности. Первая возможность, к которой относится

15 подробное приведенное выше описание, относящееся к значению РД, представляет собой методологию предшествующего уровня техники, где глиоксаль добавляют к раствору полимера. Вторая возможность, которая является другим вариантом осуществления настоящего изобретения, представляет собой методологию, где преполимер добавляют к глиоксалу.

В этом альтернативном способе, в котором медленно добавляют к раствору

20 глиоксаля, исходное значение отношения количества глиоксаля к количеству акриламида является высоким. Так, например, в момент времени, в который 1/10 часть преполимера добавлена к глиоксалу, отношение количества глиоксаля к количеству акриламида может быть, например, в 10 раз выше, чем в случае добавления глиоксаля к преполимеру одной порцией. Поэтому на начальном

25 этапе этого модифицированного способа можно обеспечить высокую степень глиоксалирования и чрезвычайно небольшое количество межмолекулярных или даже внутримолекулярных сшивок, если они вообще образуются. Количество, скорость добавления и природа полимера, добавляемого к глиоксалу, могут являться такими, что ,не менее 50% от конечного количества

30 реакционноспособных альдегидных групп, содержащихся в конечном ГПАМ, будут содержаться в образующемся ГПАМ до того, как все количество полимера добавлено к глиоксалу. Количество, скорость добавления и природа полимера, добавляемого к глиоксалу, могут являться такими, что ,не менее примерно 65%

или не менее примерно 80% от конечного количества реакционноспособных альдегидных групп, содержащихся в полимере, образованы до того, как все количество полимера добавлено к глиоксалу. В альтернативном способе глиоксалирования, описанном в настоящем изобретении, значение pH ГПАМ можно уменьшить до равного 3,2 и некоторое избыточное количество глиоксала можно удалить.

По мере добавления полимера отношение количеств может оставаться благоприятным для образования реакционноспособных альдегидных групп до тех пор, пока не израсходована существенная часть глиоксала и оставшееся количество является меньшим, чем описанное выше. Проведение способа можно продолжать для получения порции ГПАМ, который может обладать более высокой молекулярной массой вследствие образования сшивок. Неожиданно оказалось, что этот обращенный способ может обеспечить более низкую общую вязкость конечной смолы ГПАМ, чем в случае использования такого же преполимера, отношения количеств глиоксала и полимера и содержания твердых веществ, определенных для значения РД.

Одной альтернативной возможностью является переход к использованию другого полимера незадолго до завершения протекания реакции, где для протекания реакции доступно меньшее количество глиоксала. Если второй преполимер может обладать низкой ПУВ, то значение реакционного диапазона сохраняется таким, что существует меньшая вероятность гелеобразования. Общей задачей различных вариантов осуществления является расширение возможностей использования обладающего более высокой молекулярной массой полимера или проведения реакции при более высокой концентрации полимера, или использования более низкого общего значения отношения количества глиоксала к количеству акриламида.

В случае смол ГПАМ, полученных альтернативным способом, использование избыточного количества молей глиоксала к количеству молей акриламидных групп, содержащихся в катионогенном полимере на основе акриламида, в течение всего времени проведения реакции глиоксалирования приводит к получению ГПАМ, обладающего высокой реакционной способностью, где не менее 20% акриламидных групп превращены в реакционноспособные функциональные альдегидные группы, обеспечена

превосходная стабильность при хранении и обеспечена высокая эффективность в отношении придания бумаге прочности во влажном состоянии. Кроме того, в конечной смоле ГПАМ отношение количества эквивалентов функциональных альдегидных групп, содержащихся в ГПАМ, к количеству эквивалентов оставшегося глиоксаля, содержащегося в смоле ГПАМ, составляет более 1,2, это делает смолу ГПАМ более безопасной для применения для изготовления бумаги. В новом способе, в котором полимер добавляют к глиоксалу, который можно назвать обращенным способом, во время проведения глиоксалирования происходит меньшее увеличение вязкости, чем в случае быстрого добавления глиоксаля к полимеру. Следствием является расширение реакционного диапазона и обеспечение возможности использования катионогенного полимера на основе акриламида, обладающего более высокой ПУВ, или обеспечение более высокого общего или конечного содержания твердого полимера при проведении реакции глиоксалирования, или обеспечение возможности использования более низкого значения отношения количества молей глиоксаля к количеству молей акриламидных групп, содержащихся в катионогенном полимере на основе акриламида.

Процедура очистки

В различных вариантах осуществления способ включает стадию удаления избытка глиоксаля. В одном варианте осуществления в способе используют мембранное фильтрование, с помощью которого удаляют вещества, обладающие более низкой молекулярной массой. Размер отверстий мембраны можно регулировать. Так, например, можно использовать установку для ультрафильтрования Amicon, снабженную мембраной с порогом отсечения, равным примерно 1000 г/моль. Технология мембранного фильтрования подробно описана в различных публикациях, таких как Dead End Membrane Filtration ENE 806 Laboratory Feasibility Studies in Environmental Engineering Spring 2006 Instructor: Dr. Syed A. Hashsham as reported by Ahsan Munir (PID: A37589962), которая в различных неограничивающих вариантах осуществления явно включена в настоящее изобретение в качестве ссылки. Оборудование выпускается рядом фирм, таких как Amicon или Molecular/Por®. Технологию мембранного фильтрования, описанную в патентах US 7932349 и 8101710, которые в различных неограничивающих вариантах осуществления во всей их

полноте явно включены в настоящее изобретение в качестве ссылки, можно использовать для удаления избытка оставшегося глиоксаля, например, с помощью процедуры диафильтрования. Процедуру фильтрования можно провести без приложения чрезмерного сдвигового усилия, которое приводит к разрыву полимерных цепей или вызывает избыточное нагревание, которые может вызвать уменьшение количества функциональных групп. Альтернативно, глиоксаль можно отделить от полимера путем осаждения, промывки и растворения полимера в воде. Можно использовать другие средства удаления избытка глиоксаля, известные в промышленности.

Методики характеристики

Молекулярная масса преполимера (полимера, который функционализируют с помощью глиоксаля) может являться важной для определения значения РД. В настоящем изобретении молекулярная масса может быть выражена с помощью приведенной удельной вязкости ("ПУВ") 1% раствора вещества в 1М водном растворе NH_4Cl , определенной при 25°C.

ПУВ ГПАМ или смолы ГПАМ можно определить по следующей методике. ПУВ 1% раствора вещества в 1М водном растворе NH_4Cl определяют при 25°C. с помощью вискозиметра Уббеллоде и вискозиметра Бринкмана. Определяют скорость потока 1% раствора вещества и чистого растворителя и рассчитывают относительную вязкость ($N_{\text{отн.}}$). На основании относительной вязкости рассчитывают приведенную удельную вязкость. Эта методика соответствует стандарту ASTM D446. Единицами измерения ПУВ являются следующие: дл/(г сухого вещества).

Существует различное оборудование для определения ПУВ. Так, например, можно использовать прибор Cannon MiniPV или вискозиметр Уббеллоде с трубками, выпускающийся фирмой Visco Systems, Yonkers, N.Y., или вискозиметр Бринкмана С, выпускающийся фирмой Brinkmann Instruments Inc., Cantiague Rd., Westbury, N.Y. 11590. В проводимых в настоящем изобретении экспериментах постоянную температуру образца, равную $25 \pm 1^\circ\text{C}$, поддерживали с помощью масляной бани.

Содержание твердых веществ в водной композиции на основе смолы ГПАМ или в преполимере, или в реакционной смеси для реакции глиоксалирования можно определить с помощью ряда стандартных методик, таких как нагревание

0,1 г образцов в алюминиевых тиглях в сушильном шкафу при 110°C до прекращения существенного уменьшения массы или использование весов для определения содержания влаги, таких как выпускающиеся фирмой Mettler.

Для исследования протекания реакции глиоксалирования можно следить за изменением вязкости во время реакции. Вязкость реакционной смеси можно определить с помощью трубчатого поточного вискозиметра, где определяют время протекания через трубку композиции на основе смолы ГПАМ, обладающей определенным объемом. Обычно размер трубки выбирают таким образом, что в момент начала реакции время протекания 5 мл композиции от одной метки на трубке до другой составляет примерно 5 с. Для исследования всех образцов, полученных в настоящем изобретении, использовали один и тот же трубчатый вискозиметр. Вязкость указывают, как "вязкость течения" и единицами измерения являются секунды. Конечная вязкость может быть примерно в 10 выше. Исследуют изменение вязкости, определенной в момент начала и завершения реакции, а также скорость изменения при проведении измерений. Реакционную смесь анализируют в том виде, в котором она находится в сосуде для проведения реакции, путем отбора небольшой порции смеси, помещения ее в вискозиметр и непосредственного определения вязкости. Быстрое увеличение вязкости в течение нескольких минут может указывать на то, что происходит быстрая сшивка ГПАМ и вскоре может образоваться гель. Если происходит медленное непрерывное увеличение вязкости ГПАМ, то легко может образоваться большое количество сшивок. Если вязкость увеличивается незначительно или не увеличивается, то образуется минимальное количество сшивок и реакцию можно проводить в течение определенного промежутка времени и не следить за изменением вязкости.

Для определения содержания свободного глиоксаля в образце глиоксалированного полимера на основе акриламида реакцию содержащей полимер смеси проводят таким образом, что глиоксаль образует аддукт, поглощающий ультрафиолетовое излучение. Затем определяют интенсивность поглощения УФ-излучения при длине волны, равной 295 нм, и определяют содержание глиоксаля. Реакцию с глиоксалем проводят путем разбавления водой и проведения реакции с реагентом Гирарда Т (99%, регистрационный номер CAS: 123-46-6) при 40°C и при значении pH, равном 2,9. Реагент вступает в

реакцию с функциональными альфа-дикарбонильными группами глиоксаля. В этой методике для калибровки используют глиоксаль, используемый в реакциях в том виде, в котором он получен, обычно представляющий собой 40% раствор. Получают буфер, содержащий формиат натрия, путем смешивания 4,3
5 мл муравьиной кислоты с достаточным количеством не содержащей глиоксаль воды до обеспечения полного объема жидкости, равного 1 л. При перемешивании значение pH устанавливают равным 2,9 с помощью 10 М раствора гидроксида натрия (также не содержащего глиоксаль). 1 мл Этой смеси смешивают с 2 мг реагента Гирарда Т. Для исследования готовят свежий
10 раствор. Для получения контрольного образца глиоксаля 0,1 мл глиоксаля помещают во взвешенную мерную колбу объемом 50 мл и определяют массу с точностью до 0,0001 г. В колбу добавляют не содержащую глиоксаль воду до метки. Калибровочные образцы и образцы растворов глиоксалированных полимеров исследуют путем добавления 0,1 мл (массу определяют с точностью
15 до 0,0001 г) образца в сосуд, добавления 25 мл не содержащей глиоксаль воды и последующего отбора 0,05 мл этого раствора и его смешивания с 10 мл раствора реагента Гирарда и нагревания смеси при 40°C в течение 30 мин. Затем образцы переносят в кюветы и определяют интенсивность поглощения УФ-излучения.

В различных вариантах осуществления задачей является обеспечение
20 высокого содержания реакционноспособных альдегидных групп. Содержание реакционноспособных групп и количество глиоксаля, который вступил в реакцию дважды моно определить путем анализа с помощью протонного или C^{13} ЯМР. С помощью протонного ЯМР определяют количество акриламида, вступившего в реакцию с глиоксалем с образованием реакционноспособных
25 альдегидных групп (протекающая один раз реакция с глиоксалем), а также полное количество акриламида, вступившего в реакцию с глиоксалем (протекающая один и два раза реакция с глиоксалем). Оборудованием, используемым в настоящем изобретении, является спектрометр ПФ-ЯМР (ЯМР с преобразованием Фурье), снабженный обратным зондом размером 5 мм,
30 и обладающий рабочей частотой 1H , равной 400 МГц, или более сильным полем. Реагентами могут являться диметилсульфоксид- d_6 ($DMCO-d_6$), содержащий 99,9% атомов D, и оксид дейтерия, содержащий 99,9% атомов D. Для получения наиболее точных результатов используют две методики исследования.

1. С помощью первой методики исследуют глиоксалированные смолы в том виде, в котором они получены, с добавлением ДМСО- d_6 . С помощью методики определяют количество вступивших в реакцию акриламидных групп в пересчете на количество акриламидных остатков, содержащихся в полимере. Протекание
5 реакции акриламидных групп основано на содержащемся в амидной группе протоне и важным является то, что значение рН образца соответствует кислой среде, т. е. значение рН равно примерно от 3,0 до 3,5. Если концентрация побочных продуктов является высокой, то соответствующие побочным продуктам сигналы перекрываются и это препятствует проведению
10 интегрирования сигналов ЯМР. Поэтому можно использовать методики удаления побочных продуктов, такие как методика диафильтрации, мембранного фильтрования.

2. При проведении второй методики используют смесь вступившего в реакцию полимера и D_2O и с ее помощью более точно исследуют протекание
15 одной реакции глиоксаля с акриламидом. Полное количество акриламида, вступившего в реакцию с глиоксалем определяют на основании интегрирования сигналов всех протонов амидогидроксигрупп. Для обеспечения приемлемо точного интегрирования обычно необходимо удаление побочных продуктов, образовавшихся при реакции с глиоксалем, по методике диафильтрации, мембранного фильтрования. Можно объединить результаты, полученные с
20 помощью каждой методики. Кроме того, можно использовать внутренний стандарт.

Результаты интегрирования, полученные для сигналов в диапазоне 0,4-2,8 част./млн, соответствуют количеству всех протонов в полимерной основной
25 цепи; результаты, полученные для сигналов в диапазоне 2,8-3,9 част./млн, соответствуют количеству протонов ДАДМАХ (если в полимере используют ДАДМАХ); результаты, полученные для сигналов в диапазоне 4,77-4,97 част./млн, соответствуют количеству протонов дигидроксиметина, образовавшегося при протекании одной реакции глиоксаля с акриламидом;
30 результаты, полученные для сигналов в диапазоне 4,95-5,9 част./млн, соответствуют количеству всех протонов амидогидроксигрупп, которые образуются при протекающей один и два раза реакции глиоксаля с

акриламидными группами; и результаты, полученные для сигналов в диапазоне 7,75-9,25 част./млн, соответствуют количеству протонов всех амидных групп.

Стабильность конечной смолы ГПАМ можно исследовать путем состаривания помещенных в закрытые сосуды образцов в сушильном шкафу при 32°C или при 40°C, или 50°C с последующего определения содержания реакционноспособных функциональных альдегидных групп и вязкости образца с течением времени.

В различных дополнительных неограничивающих вариантах осуществления способ, предлагаемый в настоящем изобретении, включает стадию, на которой глиоксаль добавляют к раствору полимера с такой скоростью, что к его полностью добавляют до того, как конечная реакция глиоксала с акриламидом протекает на 5%. В других вариантах осуществления глиоксаль добавляют к раствору полимера. В других вариантах осуществления избыток глиоксала необязательно удаляют, например, путем мембранного разделения. В других вариантах осуществления указанное содержание глиоксала представляет собой содержание глиоксала в пересчете на его содержание, когда реакция не протекала.

В других вариантах осуществления степень превращения при реакции глиоксала с акриламидными группами, содержащимися в полимере, является такой, что не менее 40% акриламидных групп превращены в реакционноспособные функциональные альдегидные группы; по меньшей мере одно катионогенное повторяющееся звено образовано из одного или большего количества следующих: диаллилдиметиламмонийхлорид (ДАДМАХ), 2-(акрилоилоксиэтил)триметиламмонийхлорид, 2-(диметиламино)этилакрилат, 3-акриламидопропилтриметиламмонийхлорид, диметиламинопропилакриламид, или из их комбинаций; более примерно 60 мол.% акриламидных повторяющихся звеньев, содержащихся в полимере, вступают в реакцию с глиоксалем; отношение количества молей эквивалентов реакционноспособных альдегидных групп, содержащихся в композиции, к количеству молей эквивалентов глиоксала, содержащегося в композиции, составляет более примерно 1,5; композиция содержит примерно 10 мас.% катионогенной смолы при значении рН, равном примерно 3,2, и отличается уменьшением количества эквивалентов реакционноспособных альдегидных групп после состаривания примерно при

40°C в течение примерно 30 дней, составляющим менее примерно 10 мол.%; композиция содержит примерно 10 мас.% катионогенной смолы при значении рН, равном примерно 3,2, и отличается увеличением вязкости после состаривания примерно при 40°C в течение примерно 30 дней, составляющим менее примерно 50%; композиция содержит примерно 10 мас.% катионогенной смолы при значении рН, равном примерно 3,2, и отличается увеличением количества эквивалентов свободного глиоксаля после состаривания примерно при 40°C в течение примерно 30 дней, составляющим менее примерно 30%; и композиция обладает содержанием твердых веществ, составляющим не менее примерно 14%. В родственных вариантах осуществления отношение количества молей глиоксаля к количеству молей по меньшей мере одного акриламидного повторяющегося звена, содержащегося в исходном катионогенном полимере, составляет более примерно 2:1, в пересчете на содержания до протекания реакции; более примерно 60 мол.% акриламидных повторяющихся звеньев, содержащихся в полимере, вступают в реакцию с глиоксалем; и отношение количества молей эквивалентов реакционноспособных альдегидных групп, содержащихся в композиции на основе смолы ГПАМ, к количеству молей эквивалентов глиоксаля, содержащегося в композиции, составляет более примерно 1,5.

Дополнительные варианты осуществления

Настоящее изобретение также относится к способу изготовления бумаги, способ включает стадии:

получения водной суспензии целлюлозных волокон;

добавления к суспензии водной композиции, где водная композиция содержит:

воду и

катионогенную полимерную смолу, содержащую по меньшей мере одну реакционноспособную альдегидную группу, и полученную по реакции глиоксаля и полимера;

где полимер содержит по меньшей мере одно акриламидное повторяющееся звено и по меньшей мере одно катионогенное повторяющееся звено;

где отношение количества эквивалентов реакционноспособных альдегидных групп к количеству эквивалентов оставшегося глиоксаля составляет более

примерно 1,2, предпочтительно более примерно 1,5, более предпочтительно более примерно 2, количества указаны в пересчете на полную массу полимера; где до проведения реакции полимер содержит более примерно 50 мол.% акриламидных повторяющихся звеньев и от примерно 2 до примерно 30 моля; где более примерно 5 мол.% акриламидных повторяющихся звеньев, содержащихся в полимере, превращены в реакционноспособные альдегидные группы, содержащиеся в катионогенной полимерной смоле; изготовления листа из целлюлозных волокон; и сушки листа с получением бумаги, обладающей исходной прочностью на разрыв во влажном состоянии, которая по меньшей мере примерно на 10%, примерно 15%, примерно на 20%, примерно на 25% или примерно на 30% выше, чем в случае сравнительной бумаги, где только примерно 15 мол.% по меньшей мере одного акриламидного повторяющегося звена превращены в реакционноспособные альдегидные группы.

ПРИМЕРЫ

Пример 1 - Сравнительная эталонная смола ГПАМ

В этом примере описан способ получения типичной смолы ГПАМ, придающей прочность во влажном состоянии, и результаты.

Стадия 1

Получали полимер, содержащий акриламид (АМ) и диаллилдиметиламмонийхлорид (ДАДМАХ). 4,9 г 65 мас.% Раствора ДАДМАХ в воде (0,0197 моля) и 17,6 г воды добавляли в колбу и продували азотом. Раствор нагревали до 65°C и выдерживали при этой температуре. В колбу, в которой поддерживали атмосферу азота, добавляли 61,9 г 43 мас.% раствора АМ в воде (0,375 моля). АМ добавляли при постоянной скорости в течении 90 мин. В эту же колбу добавляли 1,57 г 12,1% раствора персульфата натрия и 4,05 г 37% раствора метабисульфита натрия. Два последних раствора добавляли в течении 100 мин при постоянной скорости. Растворы инициаторов до добавления продували азотом. Реакцию останавливали через 150 мин. Определяли конечное содержание твердых веществ в композиции полимера и оно составляло 35%. Определяли ПУВ полимера и она составляла 0,118 дл/(г сухого вещества).

Стадия 2

21,8 г Раствора преполимера при 20°C помещали в колбу. Добавляли 70,4 г воды. Добавляли 5,6 г 40% раствора глиоксаля в воде. До проведения реакции глиоксалирования исходное отношение количества молей глиоксаля к количеству молей групп АМ составляло 0,4 моля глиоксаля в пересчете на 1 моль акриламидных групп, содержащихся в полимере. Значение pH реакционной смеси сразу устанавливали равным 8,7 с помощью 4% раствора гидроксида натрия и значение pH поддерживали равным 8,7 до тех пор, пока вязкость течения, определенная в трубке, обладающей внутренним диаметром, равным 1,48, не увеличивалась до равной 22 с. Исходная вязкость, определенная таким же образом, составляла примерно 6 с. Дальнейшее проведение реакции приведет к гелеобразованию. Реакцию останавливали путем уменьшения значения pH до равного 3,3 с помощью 20% раствора серной кислоты.

Конечный полимер ГПАМ анализировали и с помощью спектроскопии ЯМР установлено, что он содержал 15 мол.% акриламидных групп, модифицированных с образованием реакционноспособных функциональных альдегидных групп. Это означает, что среднее количество мономерных звеньев в каждой полимерной цепи, содержащих реакционноспособную функциональную альдегидную группу, составляло $15\% \times 0,95$ или 14%. Таким образом, если средняя длина полимерных цепей составляет 30 мономерных звеньев, то в среднем примерно 4,2 из них содержит функциональную альдегидную группу. Если глиоксаль вступает в реакцию дважды (обе альдегидные группы вступают в реакцию), то образуются внутри- или межмолекулярные сшивки. В этом примере содержание групп АМ, которые вступили в реакцию с образованием сшивок на основе глиоксаля, составляло 7,6 мол.% в пересчете на исходное количество групп АМ или 7,2% в пересчете на количество всех мономерных звеньев. Для полученных в этом примере образцов содержание реакционноспособных групп составляло 1,6 мэкв./г. Расчет проводили следующим образом. Средняя молекулярная масса повторяющегося звена полимера равна $0,05 \times 161,5 + 0,95 \times 71,08 = 75,6$ г/моль. К этому значению прибавляют массу 0,14 моля глиоксаля, вступившего в реакцию один раз. К молекулярной массе каждого повторяющегося звена прибавляют 58 г/моль. Кроме того, к значению прибавляли массу глиоксаля, вступившего в реакцию дважды, равную $0,072/2$,

это означает, что к молекулярной массе каждого повторяющегося звена прибавляли $0,036 \times 58$. Таким образом, средняя молекулярная масса повторяющегося звена конечного полимера равна 85,8 г. Поэтому содержится 0,14 реакционноспособных альдегидных групп в пересчете на 85,8 г или 1,6 мэкв./г реакционноспособных альдегидных групп.

При расчете выраженного в мэкв./г содержания полагают, что молекулярная масса повторяющегося звена, содержащего реакционноспособную альдегидную группу, образовавшуюся при протекающей один раз реакции с глиоксалем, равна 133,6 г/моль, при этом глиоксаль находится в форме базового альдегида. Если глиоксаль вступает в реакцию дважды то массу глиоксаля, равную 58 г/моль прибавляют к массе двух мономерных звеньев и поэтому средняя масса каждого мономерного звена равна $75,6 + 29$ или 104,6. Можно предположить, что содержится 5 мол.% групп ДАДМАХ, 14 мол.% акриламидных групп, содержащих функциональную альдегидную группу, 7,2 мол.% акриламидных групп, содержащих сшивки на основе глиоксаля, и 95 - 14 - 7,2 или 73,8 мол.% акриламидных групп. Концевые групп не учитывали.

$$0,05 \times 161,5 + 0,14 \times 133,6 + 0,072 \times 104,6 + 0,738 \times 71,08 = 86,7.$$
$$0,14 \text{ моля} / 86,7 \text{ г} = 0,0016 \text{ экв./г или } 1,6 \text{ мэкв./г.}$$

Образец водной композиции на основе смолы ГПАМ, полученный в этом примере, содержащий 10% твердых веществ, обладал вязкостью по Брукфилду при 22°C, равной примерно 10 сП.

Концентрация преполимера, т. е. содержание твердых веществ, определенная в значении РД, в момент начала реакции составляла примерно 7,8 мас.%. ПУВ составляла 0,118 дл/(г сухого вещества).

Значение РД для этого образца $= 0,118 \times 0,118 \times 7,8\% / 0,4 = 0,27$.

Содержание оставшегося глиоксаля в 10% растворе составляло 0,9 мас.%. Поэтому содержание глиоксаля составляло 1,6 мэкв./г. Значение КБ составляло $1,6 / 1,6$ или примерно 1,0.

Пример 2. ГПАМ, обладающий характеристиками, соответствующими значению РД, и более высоким значением КБ

Стадия 1. Полимеризация

Полимер АМ:ДАДМАХ состава 80:20

Полимер на основе акриламида получали следующим образом. В реакционный сосуд добавляли 93,3 г воды и 31,8 г 65% раствора ДАДМАХ в воде и 15,6 г 50% раствора акриламида в воде. Раствор продували азотом в течение 30 мин. Затем атмосферу азота поддерживали в течение оставшегося времени проведения реакции. Содержимое сосуда нагревали до 45°C. После установления температуры, равной 45°C добавляли 4 мл 5% раствора персульфата натрия и 4 мл 10% раствора метабисульфита натрия. Затем в течение 345 мин при постоянной скорости добавляли по 69,4 г каждого раствора. Растворы инициаторов до добавления продували азотом. После установления температуры в сосуда, равной 45°C, также начинали добавление смеси мономеров. Смесь 97,4 г 50% раствора акриламида и 26,1 г 65% раствора ДАДМАХ добавляли в течение 195 мин. В промежуток времени, составляющий от 210 до 240 мин после установления температуры, равной 45°C, дополнительно добавляли 15,6 г раствора акриламида. После начала добавления инициаторов и смеси мономеров температуру повышали до 55°C и эту температуру поддерживали в течение 345 мин и затем температуру повышали до 70°C и ее поддерживали в течение еще 90 мин. Во время проведения реакции через равные промежутки времени несколько раз проводили регулирование значения pH с обеспечением равного 6 с помощью раствора бикарбоната натрия. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и хранили до последующего использования. Приведенная удельная вязкость (ПУВ) содержащей полимер смеси, определенная при содержании твердых веществ, составляющем 1%, составляла 0,114 дл/(г сухого вещества).

Стадия 2. Глиоксалирование

В реакционной колбе готовили 250 г 10% водного раствора полимера, значение pH полученного выше в этом примере полимера увеличивали до равного 8,9 с помощью 10% раствора NaOH. В колбу в течение нескольких секунд добавляли 48,7 г 40% водного раствора глиоксаля. Отношение количества молей глиоксаля к количеству молей акриламида составляло 1,5. Это означало, что отношение количества альдегидных групп к количеству акриламидных групп составляло 3,0. Смесь перемешивали в течение 4,5 ч, при этом значение pH поддерживали равным 8,9 с помощью 10% раствора NaOH. Затем значение pH уменьшали до равного 3,2 с помощью 10% раствора серной

кислоты. Значение РД было равно 0,073 (рассчитанное на основании содержания твердых веществ, составляющего 8,37, ПУВ, равной 0,114, и отношения количеств, составляющего 1,5). В ходе проведения реакции вязкость течения увеличивалась от равной 4 с до равной 6 с в течение 6 ч. Другими словами, реакционная смесь оставалась стабильной, отсутствовало легкое образование геля и отсутствовала необходимость слежения за протеканием реакции при ее проведении с использованием промышленной установки.

В этом примере реакционную способность смол ГПАМ определяли с помощью спектроскопии протонного ЯМР по методике, описанной в этом документе, и по такой же методике, как описанная в примере 1. Определяли отношение количество молей вступивших в реакцию групп АМ к полному количеству молей АМ. Затем на основании теоретически определенного количества молей АМ в полимере определяли количество молей вступивших в реакцию групп АМ.

Из водной композиции на основе смолы ГПАМ удаляли некоторое избыточное количество глиоксаля путем фильтрования через мембрану с порогом отсека, равным 1000 г/моль. После фильтрования конечное содержание твердых веществ составляло 4,41 мас.% и содержание глиоксаля составляло 0,49 мас.%. Выраженное в мэкв./г содержание глиоксаля в пересчете на полное содержание твердых веществ составляло $1000 \times (0,49/58) / 4,41 = 1,91$. ПУВ полимера после проведения реакции и фильтрования составляла 0,143 дл/(г сухого вещества).

В этом примере коэффициент безопасности, выраженный как отношение количества мэкв./г реакционноспособных альдегидных групп к количеству мэкв./г оставшегося глиоксаля, равен $2,84/1,91 = 1,49$, в отличие равного лишь 1,0 в примере 1.

В этом примере содержание функциональных альдегидных групп в каждом повторяющемся звене полимера (мол.%) составляло 31,9% и содержание внутри- и межмолекулярных сшивок в повторяющихся звеньях на основе акриламида составляло 18,7%. Отношение количества реакционноспособных альдегидных групп в АМ к количеству групп АМ, являющихся частью сшивок, составляло $31,9/18,7$ или 1,7. Несмотря на существенное количество сшивок во время проведения реакции глиоксалирования наблюдалось чрезвычайно небольшое

увеличение вязкости. Это являлось неожиданным результатом. Кроме того, в примере 2 в реакцию с глиоксалем вступало большее количество акриламидных групп, чем в примере 1, однако наблюдалось меньшее увеличение вязкости. Это являлось неожиданным результатом. На основании этого и других результатов определяли значение реакционного диапазона, где увеличение вязкости течения являлось сравнительно небольшим.

Проводили сопоставление характеристик конечной смолы ГПАМ и смол, полученных в примере 1, таких как придание прочности во влажном состоянии, и результаты приведены в представленной ниже таблице. Образцы бумаги изготавливали с использованием устройства для изготовления листов вручную Noble and Woods. Использовали приведенную ниже методику.

Готовили смесь пульпы для изготовления бумаги. Она представляла собой смесь, содержащую 70% древесины твердых пород и 30% древесины мягких пород, при густоте, равной 3-4%, и ее измельчали до равной 500 степени помола, определенной на стандартном канадском приборе. Из пульпы и добавок изготавливали отдельные листы бумаги с помощью устройства для изготовления бумаги Noble and Wood и с использованием стандартной жесткой воды при значении pH, равном 6. В дозирующее устройство добавляли химические вещества, придающие прочность во влажном состоянии. Изготавливали листы бумаги размером 8 дюймов×8 дюймов и массой в полностью высушенном состоянии, равной примерно 2,6 г (плотность листа равна примерно 60 г/м², это также известно, как лист массой 40 фунтов, т. е. масса листа площадью 3000 фут² равна 40 фунтов). Листы бумаги выдерживали в течение не менее 1 недели. Листы бумаги разрезали на полосы размером 0,75 дюйма и в середине полосы делали надрез размером 0,5 дюйма для определения положения разрыва при проведении испытания на разрыв. Прочность на разрыв полосок бумаги определяли для различных продолжительностях смачивания водой. Исследовали по 6 образцов бумаги для каждой продолжительности смачивания каждого образца. Уменьшение прочности во влажном состоянии определяли, как в выраженное в % отношение прочности при двух различных продолжительностях смачивания к прочности во влажном состоянии после смачивания в течение 3 с. Для листов впитывающей бумаги, полученной в примерах, приведенных в настоящем изобретении, продолжительность смачивания, равная 3 с, была

выбрана, как продолжительность нахождения во влажном состоянии для получения значения начальной или исходной прочности во влажном состоянии. Во время испытания на разрыв измерения, проводимые после смачивания в течение 3 с, проводили автоматически с помощью компьютера. При определении прочности во влажном состоянии или при сопоставлении прочностей во влажном состоянии для обработанной бумаги, можно вычесть базовое значение, которое определено, как прочность после выдерживания во влажном состоянии в течение 2 ч эквивалентной бумаги, где к бумаге не добавляли ГПАМ. Базовое значение для образцов бумаги, полученных в примерах, описанных в настоящем изобретении, составляло примерно 0,8 Н/ширина, равная 0,5 дюйма.

В каждом примере количество ГПАМ, добавленного к бумаге, составляло 0,35% сухого вещества в пересчете на массу сухой пульпы. Результаты приведены ниже.

	Зависимость прочности во влажном состоянии от времени (Н/ширина, равная 0,5 дюйма)			Уменьшение через 2 ч, %
ГПАМ	3 с	30 с	2 ч	
Пример 1	3,89	3,71	1,89	52
Пример 2	5,28	4,75	2,15	59

ПВ = прочность во влажном состоянии, выраженная в Н/ширина, равная 0,5 дюйма

Результаты, полученные в примере 2, показывают, что полученный в этом примере ГПАМ обладает более высокой реакционной способностью и придает более существенную прочность во влажном состоянии, при этом он является более стабильным во время получения, при этом отсутствует необходимость слежения за вязкостью во время проведения реакции. Значение РД было равно 0,073 в отличие от равного 0,27 в примере 1.

ГПАМ, полученный в примере 2, также более безопасно использовать, вследствие того, что осталось меньшее количество глиоксаля в пересчете на количество реакционноспособных групп, и, таким образом, меньшее количество глиоксаля будет добавлено к бумаге при использовании ГПАМ для придания заданной конечной прочности во влажном состоянии. Кроме того, неожиданно оказалось, что ГПАМ, полученный в примере 2, также придает более

существенное уменьшение прочности во влажном состоянии, составляющее 59%, в отличие от составляющего 52% в примере 1.

Пример 3. Полимер АМ:ДАДМАХ состава 80:20

Стадия 1. Полимеризация

5 Полимер на основе акриламида получали по методике, сходной с описанной в примере 2, за исключением того, что изменяли количество инициатора для обеспечения конечной ПУВ, равной 0,143 дл/(г сухого вещества), и определенная средняя молекулярная масса была равна 27000.

Стадия 2. Глиоксалирование

10 Глиоксалирование полимера, полученного в этом примере, проводили по методике, сходной с описанными в примерах 2 и 3. Готовили 250 г 10% водного раствора полимера. Значение рН увеличивали до равного 8,9 с помощью 10% раствора NaOH. Добавляли 65,5 г 40% водного раствора глиоксаля и 200 г воды. Смесь перемешивали в течение 6 ч, при этом значение рН поддерживали равным
15 8,9 с помощью 15% раствора NaOH. Затем после проведения реакции в течение 6 ч значение рН уменьшали до равного 3,2 с помощью 10% раствора серной кислоты. В момент начала реакции содержание твердых веществ составляло 4,85%. Отношение количества молей глиоксаля к количеству молей акриламидных групп составляло 2,0. Значение РД = $0,143 \times 0,143 \times 4,85 / 2,0 =$
20 0,050.

Во время проведения реакции глиоксалирования вязкость течения увеличивалась от равной 5 с до равной 6 с. Таким образом, в течение всего времени реакционная смесь оставалась чрезвычайно стабильной и, таким образом, это соответствует низкому значению РД. При получении с
25 использованием промышленной установки отсутствует необходимость слежения за увеличением вязкости.

По данным исследования с помощью спектроскопии ЯМР конечный ГПАМ содержал 33,0% реакционноспособных функциональных альдегидных групп. Количество акриламида, вступившего в реакцию с глиоксалем, который вступал
30 в реакцию дважды, составляло 14,2%. Поэтому, содержание реакционноспособных групп составляло 2,97 мэкв./г.

Проводили сопоставление с прочностью во влажном состоянии, обеспечиваемой имеющейся в продаже смолой ГПАМ, выпускающейся фирмой

Solenis под названием смола Herculobond™ 1194 (1194), обладающей характеристиками, чрезвычайно сходными с характеристиками смолы ГПАМ примера 1. Изготовление бумаги и условия исследования являлись чрезвычайно сходными с описанными в методиках, использующихся в примерах 1 и 2.

5 Результаты приведены в представленной ниже таблице.

	Зависимость прочности во влажном состоянии от времени			Уменьшение через 2 ч, %
ГПАМ	3 с	30 с	2 ч	
1194	3,89	3,45	1,58	59
Пример 3	6,40	5,17	2,32	64

ПВ = прочность во влажном состоянии, выраженная в Н/ширина, равная 0,5 дюйма

10 Обладая высокой реакционной способностью ГПАМ, полученный в этом примере, обладал низким значением РД и являлся чрезвычайно стабильным во время проведения реакции глиоксалирования. Он обладал высоким содержанием реакционноспособных альдегидных групп и придавал улучшенную прочность во влажном состоянии и обеспечивал существенное уменьшение прочности во влажном состоянии.

15 Пример 4

Глиоксалирование полимера, полученного в примере 2

Готовили 250 г 10% водного раствора полимера с использованием полимера примера 2. Значение pH увеличивали до равного 8,9 с помощью 10% раствора NaOH. Добавляли 39,06 г 40% водного раствора глиоксаля и 117,17 г воды.

20 Отношение количества молей глиоксаля к количеству молей акриламидных групп составляло 1,2. Смесь перемешивали в течение 4,5 ч, при этом значение pH поддерживали равным 8,9 с помощью 10% раствора NaOH. В ходе проведения реакции в течение 4,5 ч вязкость медленно увеличивалась от равной 4 с до равной 10 с. В течение последних 47 мин вязкость течения оставалась

25 равной 10 с. Отсутствовала вероятность образования геля в реакционной смеси или избыточного увеличения вязкости. Затем после проведения реакции в течение 4,5 ч значение pH уменьшали до равного 3,2 с помощью 10% раствора серной кислоты. Содержание твердых веществ, определенной в значении РД, т. е. концентрация преполимера преполимер в момент начала реакции, составляло

30 6,15%. Содержание твердых веществ в водной композиции на основе смолы

ГПАМ в момент завершения реакции глиоксалирования, т. е. после регулирования значения рН, составляло 10,1% и содержание оставшегося глиоксаля составляло 1,69%. Затем некоторое избыточное количество глиоксаля удаляли путем фильтрования через мембрану с порогом отсечения, равным 1000 г/моль, и содержание твердых веществ составляло 4,03% и содержание глиоксаля составляло 0,46%. После фильтрования ПУВ содержащей ГПАМ смеси составляла 0,189 дл/(г сухого вещества). Реакционноспособные альдегидные группы содержались в 41,4 мол.% акриламидных групп и, таким образом, в 33,1% всех повторяющихся звеньев. Содержание акриламидных групп, участвующих в сшивках (меж- и внутримолекулярных) составляло 21,9% и, таким образом в сшивках участвовало 17,5% всех повторяющихся звеньев. Содержание реакционноспособных групп составляло 2,59 мэкв. Содержание глиоксаля составляло 1,97 мэкв.

Значение РД = $6,15 \times 0,114 \times 0,114 / 1,2 = 0,067$.

Значение КБ было равно 1,31.

Проводили сопоставление прочности во влажном состоянии, обеспечиваемой конечной смолой ГПАМ, с обеспечиваемой смолой ГПАМ примера 1, и исследование проводили одновременно с исследованием ГПАМ примеров 1 и 2. Результаты приведены в представленной ниже таблице.

	Зависимость прочности во влажном состоянии от времени			Уменьшение через 2 ч, %
ГПАМ	3 с	30 с	2 ч	
Пример 1	3,89	3,71	1,89	52
Пример 4	5,22	4,57	2,10	60

ПВ = прочность во влажном состоянии, выраженная в Н/ширина, равная 0,5 дюйма

ГПАМ примера 4 обладал более высокой реакционной способностью, придавал более существенную прочность во влажном состоянии, ее уменьшение являлось более существенным, реакция его глиоксалирования протекала легче и он являлся более безопасным, чем ГПАМ примера 1.

Пример 5

Преполимер примера 3 глиоксалировали по методике, сходной с описанной в примерах 3 и 4, с использованием 3 разных отношений количества глиоксаля к количеству акриламида. Отношения составляли 1,7, 1,5 и 1,25. В момент начала

реакции содержания твердого преполимера составляли 5,82, 6,12 и 6,25 соответственно. В представленной ниже таблице приведены значения РД для каждого образца, а также увеличение вязкости, количество мэкв./г реакционноспособных альдегидных групп, количество мэкв. глиоксаля и ПУВ образцов, где избыток глиоксаля удаляли путем мембранного фильтрования.

Отношение	Содержание твердого преполимера в момент реакции	РД	Изменение вязкости течения	Реакционноспособные группы, мэкв./г	Глиоксаль, мэкв./г	ПУВ (дл/(г сухого вещества))	КБ
1,7	5,82	0,070	от 5 до 12	2,66	1,68	0,214	1,58
1,5	6,12	0,083	от 5 до 16	3,21	1,93	0,256	1,66
1,25	6,25	0,102	от 5 до 38	2,43	1,94	0,339	1,25

Значение РД увеличивается при уменьшении значения отношения количества глиоксаля к количеству акриламида и поэтому повышается увеличение вязкости во время проведения реакции.

Как и в предыдущих примерах исследовали прочность во влажном состоянии для бумаги, полученной с использованием каждого ГПАМ.

Результаты приведены в представленных ниже таблицах.

	Зависимость прочности во влажном состоянии от времени			Уменьшение через 2 ч, %	Прочность в сухом состоянии
ГПАМ	3 с	30 с	2 ч		
1194	3,01	2,60	1,22	60	28,9
Пример 5, 1,7:1	7,41	6,22	2,87	61	36,0
Пример 5, 1,5:1	7,23	6,19	2,84	61	36,3

ПВ = прочность во влажном состоянии, выраженная в Н/ширина, равная 0,5 дюйма

	Зависимость прочности во влажном состоянии от времени			Уменьшение через 2 ч, %
ГПАМ	3 с	30 с	2 ч	
1194	4,97	4,86	2,19	56
Пример 5, 1,25:1	7,97	7,56	3,30	59

ПВ = прочность во влажном состоянии, выраженная в Н/ширина, равная 0,5 дюйма

Полученные выше смолы ГПАМ, предлагаемые в настоящем изобретении, придают более высокую прочность во влажном состоянии. Уменьшение прочности во влажном состоянии остается достаточным и оно превышает

определенное для контрольного образца. Также улучшена прочность в сухом состоянии. В образцах обеспечены высокие содержания реакционноспособных групп, однако они остаются стабильными и отсутствует необходимость слежения за протеканием реакции. При уменьшении отношения количества глиоксаля к количеству акриламидных групп во время проведения реакции глиоксалирования существенно увеличивается вязкость течения, однако скорость увеличения вязкости все же остается низкой по сравнению с наблюдаемой в случае смол ГПАМ предшествующего уровня техники. Различие находится в соответствии с увеличенным значением РД. Смолы ГПАМ, предлагаемые в настоящем изобретении, также являются более безопасными для использования, чем контрольный образец, который отличался коэффициентом безопасности, равным примерно 1.

Также проводили исследование стабильности образцов, полученных в этом примере, при состаривании. Во всех водных композициях на основе смолы ГПАМ обеспечивали содержания твердых веществ, составляющие 8%, и равные количества образцов помещали в герметично закрытые сосуды. Затем образцы выдерживали при 50°C в течение вплоть до 9 дней. Исследовали зависимость изменения вязкости течения от выраженного в количестве дней времени. В представленной ниже таблице приведены результаты влияния состаривания на вязкости течения образцов.

День	1194	Отношение: 1,7	Отношение: 1,5	Отношение: 1,25
0	9	11	12	11
1	9	11	12	11
2	9	11	12	11
5	11	11	11	9
6	12	9	12	7
7	12	9	10	6
8	19	8	10	6
9	114	8	10	6

В контрольном образце наблюдали быстрое увеличение вязкости течения через 8 дней, тогда как в новых смолах ГПАМ не наблюдали какого-либо увеличения вязкости при состаривании.

Исследовали выраженное мэкв./г содержание реакционноспособных групп до и после состаривания в течение 9 дней. Результаты приведены в представленной ниже таблице.

День	Отношение: 1,7	Отношение: 1,5
0	2,37	2,24
9	2,47	2,42

В случае новых смол с помощью этой методики обнаружено незначительное увеличение содержания функциональных альдегидных групп в полимере.

- 5 Также проводили состаривание образцов, содержащих 10% твердых веществ, и при температуре, равной 40°C. Результаты исследования вязкости течения и содержания оставшегося глиоксаля приведены в представленной ниже таблице.

День	Отношение: 1,7			Отношение: 1,5			Отношение: 1,25		
	Вязкость течения	Вязкость, сП	Содержание глиокс-аля	Вязкость течения	Вязкость, сП	Содержание глиокс-аля	Вязкость течения	Вязкость, сП	Содержание глиокс-аля
0	18	17,2	0,83	17	16,7	0,82	29	37,4	0,59
1	18	17,4	-	18	16,7	-	29	36	-
7	26	20,2	-	24	17,8	-	34	32,7	-
14	29	23	0,96	24	19,1	0,94	30	27,9	0,71
21	28	21,4	0,98	25	18,7	0,97	30	25,6	0,7
31	28	24,2	1	25	19	0,94	26	22,4	0,79
61	47	42,5	1,13	32	24,1	1,31	30	21,7	1,07

- 10 Тогда как известно, что смола ГПАМ предшествующего уровня техники отличается сроком хранения при жаркой погоде, такой как температура, равная 32°C, составляющим не более примерно 30 дней, смолы ГПАМ, предлагаемые в настоящем изобретении, при хранении при 40°C в течение 31 дня отличаются
- 15 крайне незначительным увеличением вязкости и в случае третьей смолы даже через 61 день увеличение вязкости являлось небольшим или практически отсутствовало. Аналогичным образом, содержание глиокс-аля при проведении обращенной реакции глиоксалирования являлось сравнительно небольшим. Этот результат являлся неожиданным и представлял собой признак изобретения. В различных вариантах осуществления водная композиция содержит примерно
- 20 мас.% катионогенной смолы при значении pH, равном примерно 3,2, и после состаривания примерно при 40°C в течение примерно 30 дней отличается увеличением количества эквивалентов свободного глиокс-аля, составляющим менее примерно 30%, 25%, 20%, 15%, 10% и т. п.

Пример 6 - Реакционный диапазон

- 25 По методикам, сходным с описанными в приведенных выше примерах, получали и глиоксалировали различные преполимеры. Некоторые из них

оставались стабильными во время проведения реакции глиоксалирования, другие не оставались стабильными. На основании результатов определяли значение реакционного диапазона.

Образец	6А	6В	6С	Пример 2
Состав (АМ:ДАДМАХ)	94:6	80:20	80:20	80:20
ПУВ преполимера	0,098	0,134	0,169	0,114
Содержание твердого преполимера в момент начала реакции	7,94	7,93	6,60	8,37
Отношение количества глиоксалу к количеству акриламидных групп	0,4	0,56	1,5	1,5
Продолжительность проведения реакции (мин)	144	78	82	360
Вязкость течения в момент начала реакции	3	3	5	4
Вязкость течения в момент остановки реакции (до уменьшения значения pH)	20	33	33	6
Ускорение увеличения вязкости	да	да	да	нет
РД	0,19	0,25	0,126	0,073

Образец	Пример 1	6D	6E	6F
Состав (АМ:ДАДМАХ)		80:20	80:20	80:20
ПУВ преполимера	0,118	0,109	0,146	0,130
Содержание твердого преполимера в момент начала реакции	7,8	7,02	6,60	6,6
Отношение количества глиоксалу к количеству акриламидных групп	0,4	0,8	1,5	1,5
Продолжительность проведения реакции (мин)		300	360	360
Вязкость течения в момент начала реакции		3	5	5
Вязкость течения в момент остановки реакции (до уменьшения значения pH)		6	48	14
Ускорение увеличения вязкости		нет	нет	нет
РД	0,27	0,10	0,094	0,074

5

Результаты для образцов, приведенные в представленной выше таблице, показывают, что, если значение реакционного диапазона равно более примерно 0,1, то во время проведения реакции глиоксалирования в образцах наблюдается существенное увеличение вязкости течения и во многих случаях реакции останавливали при меньшей продолжительности реакции глиоксалирования. Определенное значение реакционного диапазона не является идеальным параметром, однако его можно использовать в качестве критерия.

10

Пример 7 - Реакционный диапазон

По методикам, сходным с описанными в приведенных выше примерах, получали и глиоксалировали различные преполимеры. Некоторые из них оставались стабильными во время проведения реакции глиоксалирования, другие не оставались стабильными. На основании результатов определяли значение реакционного диапазона.

Образец	7A	7B	7C	7D	7E
Состав (АМ:ДАДМАХ)	80:20	80:20	80:20	80:20	80:20
ПУВ преполимера	0,140	0,157	0,157	0,157	,223
Содержание твердого преполимера в момент начала реакции	6,12	4,68	5,30	6,12	5,62
Отношение количества глиоксалу к количеству акриламидных групп	1,5	1,2	1,5	1,5	2
Продолжительность проведения реакции (мин)	293	360	360	101	153
Вязкость течения в момент начала и завершения реакции	5	4	5	5	7
Вязкость течения в момент остановки реакции (до уменьшения значения рН)	47	6	15	44	44
Ускорение увеличения вязкости	нет	нет	нет	да	да
РД	0,080	0,096	0,087	0,101	0,140

Пример 8 - Сопоставление временных прочностей во влажном состоянии, обеспечиваемых смолами ГПАМ

Для исследования добавок, придающих бумаге прочность во влажном состоянии, использовали такую же методику, как описанная выше. В каждом образце количество ГПАМ, добавленного к бумаге, составляло 0,35% в пересчете на сухое вещество.

Образец	ПВ через 3 с	ПВ через 30 с	Уменьшение через 30 с, %	ПВ через 2 ч	Уменьшение через 2 ч, %
Имеющийся в продаже 1194	3,76	3,52	6,4	1,67	55,6
8A	4,78	4,44	7,1	2,13	55,4
8B	5,50	4,86	11,6	2,82	48,7
8C	4,83	4,47	7,4	2,28	52,8
Имеющийся в продаже 1194	3,89	3,71	4,6	1,89	51,4
8D	5,28	4,75	10,4	2,15	59,3
8E	5,89	5,27	10,5	2,62	55,5

ПВ = прочность во влажном состоянии, выраженная в Н/ширина, равная 0,5 дюйма

Пример 9

Как отмечено выше, существует альтернативный способ получения смол ГПАМ, предлагаемых в настоящем изобретении. В альтернативном способе в момент начала реакции глиоксаля с полимером на основе акриламида существует большой избыток глиоксаля по отношению к количеству акриламидных групп, содержащихся в полимере. Это обеспечено путем медленного добавления полимера к раствору глиоксаля вместо добавления глиоксаля к раствору полимера. В результате этого, во время практически всего времени проведения реакции высокое выраженное в процентах количество преполимера вступает в реакцию с глиоксалем при максимальной степени превращения или близкой к ней и в то же время образуется минимальное количество сшивок. Реакцию можно остановить вскоре после завершения добавления полимера или ее можно продолжать до обеспечения более полного возможного превращения и при этом обеспечить решение задачи настоящего изобретения. Согласно изобретению неожиданно было обнаружено, что для заданных ПУВ полимера и отношения количества глиоксаля к количеству акриламидных групп во время проведения этого способа наблюдается меньшее увеличение вязкости течения, чем в случае добавления глиоксаля к раствору полимера.

Кроме того, в другом варианте осуществления настоящего изобретения и этого альтернативного способа можно использовать добавление двух разных полимеров, где исходный преполимер, добавляемый к глиоксалу, когда содержание непрореагировавшего глиоксаля все еще является высоким, может обладать более высокой ПУВ, и второй преполимер, обладающий более низкой ПУВ, добавляют, когда избыточное количество глиоксаля уменьшается вследствие протекания реакции с первым преполимером. При добавлении обладающего более низкой ПУВ полимера позднее при проведении реакции образуется меньшее количество сшивок и, таким образом, меньшее увеличение вязкости течения. В другом варианте осуществления полимер добавляют в момент времени, близкий к завершению реакции, для израсходования избытка глиоксаля. В другом варианте осуществления альтернативного способа степень

превращения при реакции глиоксаля с акриламидными группами составляет не менее 50% или не менее 60% до того, как добавлено все количество полимера.

Преимущества и значения КБ всех композиций, описанных выше, сохраняются в альтернативном способе, однако диапазон значений ПУВ

5 преполимера становится шире.

Как и в приведенных выше примерах, получали полимер на основе акриламида. Он содержал 80 мол.% акриламида и 20 мол.% ДАДМАХ. ПУВ полимера составляла 0,140 дл/(г сухого вещества).

Образец А

10 Проводили реакцию глиоксалирования по методике, сходной с описанной в приведенных выше примерах, при отношении количества молей глиоксаля к количеству молей акриламидных групп, содержащихся в исходном полимере, составляющем 1,50. Глиоксаль быстро добавляли к раствору полимера.

15 Содержание твердого преполимера, определенное в значении РД, в момент начала реакции глиоксалирования после добавления всего количества глиоксаля составляло 6,12%. Значение РД было равно 0,08. Во время проведения реакции вязкость течения увеличивалась от равной 5 с до равной 47 с и она продолжала увеличиваться с увеличением времени проведения реакции. Реакцию
20 останавливали через 4 ч и 53 мин для предотвращения гелеобразования в растворе реакционной смеси. Реакцию останавливали путем уменьшения значения рН до равного 3,2 с помощью раствора серной кислоты.

Образец В

Затем проводили реакцию глиоксалирования по альтернативной методике. Готовили 25% раствор полимера и значение рН не регулировали. 302,8 г 6,33%
25 Раствора глиоксаля помещали в реакционную колбу. Значение рН устанавливали равным 8,8 с помощью 10% раствора NaOH. Реакционную колбу выдерживали при 22°C и следили за значением рН. Во время проведения реакции значение рН поддерживали равным 8,9 путем непрерывного добавления 10% раствора NaOH. 100 г Раствора полимера в течение 2,5 ч медленно и при постоянной скорости
30 добавляли к раствору глиоксаля. Реакцию продолжали после добавления всего количества полимера и в заключение реакцию останавливали через 5 ч путем уменьшения значения рН. Периодически определяли вязкость течения. Затем реакционную смесь выдерживали при 22°C и значение рН поддерживали равным

8,9 во время всего времени проведения реакции. Во время всего времени проведения реакции содержимое колбы перемешивали. В ходе проведения реакции в течение 3 ч вязкость увеличивалась от равной 3 с до равной 19 с. Соответствующее значению РД содержание твердого преполимера составляло 6,12%.

Продукт каждой реакции подвергали мембранному фильтрованию для удаления избытка глиоксаля. Конечные образцы ГПАМ исследовали путем их использования для изготовления образцов бумаги так, как это описано в предыдущих примерах. Затем исследовали временную прочность образцов бумаги во влажном состоянии и результаты приведены в представленной ниже таблице.

Образец	Методика	Увеличение вязкости течения	Прочность во влажном состоянии через 3 с	Прочность во влажном состоянии через 30 с	Прочность во влажном состоянии через 2 ч
9А	добавление глиоксаля к полимеру	от 5 до 47	4,64	3,64	1,93
9В	добавление полимера к глиоксалу	от 3 до 19	4,80	4,14	2,02

Использование альтернативной методики глиоксалирования приводит к меньшему увеличению вязкости течения во время проведения реакции глиоксалирования, это обеспечивает более существенную свободу при проведении способа, например, возможность проведения реакции и получения конечного раствора полимера, обладающего более высоким содержанием твердых веществ, или, например, возможность уменьшения значения отношения количества глиоксаля к количеству акриламидных групп. Использование альтернативного способа, в котором полимер добавляют к раствору глиоксаля, также обеспечивает получение смолы ГПАМ, которая придает бумаге исходную прочность во влажном состоянии, сходную с обеспечиваемой в случае использования способа получения, в котором глиоксаль добавляют к полимеру.

Пример 10

Получали полимер, содержащий 80 мол.% акриламида и 20% ДАДМАХ. ПУВ составляла 0,169 дл/(г сухого вещества). Глиоксалирование этого полимера при отношении количества глиоксаля к количеству акриламида, составляющем

- 1,5, и при соответствующем значению РД содержанию твердых веществ, составляющем 6,6%, по методикам, описанным выше, в которых глиоксаль добавляют к раствору полимера, является затруднительным, как это показано в примере 6. Значение РД было равно 0,123. В ходе проведения глиоксалирования реакцию останавливали через 82 мин поскольку вязкость течения увеличивалась от равной 5 с до равной 33 с. Реакцию глиоксалирования повторяли, но вместо добавления глиоксаля к полимеру раствор полимера медленно добавляли к раствору глиоксаля по такой же методике, как описанная в примере 9. Полимер добавляли в течение 2,5 ч и реакцию продолжали в течение еще 1,5 ч.
- 10 Преполимер и содержание твердых веществ в реакционной смеси в пересчете на концентрацию полимера (не вступившего в реакцию) являлись такими же в момент времени, когда добавляли все количество полимера. При использовании обращенного способа вязкость течения увеличивалась от исходного значения, равного 2 с, до конечного значения, равного 11 с. Полимер, который невозможно с легкостью глиоксалировать при добавлении глиоксаля к полимеру, легко глиоксалировать путем добавления полимера к глиоксальному.

Во течение всего времени проведения реакции вязкость течения, определенная таким же образом, как в предыдущих примерах, увеличивалась чрезвычайно незначительно в первые 2,5 ч и затем она увеличивалась более быстро. Через 4 ч вязкость увеличивалась от исходного значения, равного 3 с, до 40 с. В примере 6 проводили подобную реакцию по методике добавления глиоксаля к полимеру и ее останавливали через 82 мин вследствие быстрого увеличения вязкости. Альтернативный способ позволяет проводить реакцию в течение более длительного времени.

- 25 ГПАМ, полученный обращенным способом, фильтровали через мембрану для уменьшения количества оставшегося глиоксаля и затем использовали в качестве добавки при изготовлении бумаги по таким же методикам, как описанные в приведенных выше примерах. ГПАМ, полученный альтернативным способом, сопоставляли с имеющимся в продаже продуктом - смолой Hercobond™ 1194, выпускающейся фирмой Solenis. Значения прочности бумаги во влажном состоянии приведены в представленной ниже таблице.
- 30

	Зависимость относительной прочности во влажном состоянии от времени			Уменьшение через 2 ч, %
ГПАМ	3 с	30 с	2 ч	
Контрольный образец	4,19	3,66	1,99	52
Пример 10	5,42	4,48	2,12	61

ПВ = прочность во влажном состоянии, выраженная в Н/ширина, равная 0,5 дюйма

Альтернативный способ глиоксалирования обеспечивает лучшее глиоксалирование полимера на основе акриламида, обладающего более высокой молекулярной массой (более высокой ПУВ), и получение продукта, который придает превосходную исходную и временную прочность во влажном состоянии.

Пример 11

Для мембранного разделения смолы ГПАМ использовали установку VSEP series L, снабженную мембраной NP010 (Microdyn Nadir™, простой полиэфирсульфон, порог отсечения по номинальной молекулярной массе: 1000 Да). Оба устройства выпускаются фирмой New Logic Research, Inc., Minden, NV. Подробное описание методик, проводимых с использованием этого оборудования, приведено в руководстве для пользователя, предоставленном фирмой New Logic International (Version 2.1; Dated 3/96), которое во всей его полноте явно включено в настоящее изобретение в качестве ссылки.

Содержимое рабочего резервуара непрерывно охлаждали для поддержания температуры, равной от 20 до 25°C. В рабочий резервуар также погружали датчик для определения значения pH и в рабочий резервуар по каплям добавляли 10 мас.% раствор серной кислоты в количестве, необходимом для поддержания значения pH, равного от 3,0 до 3,8. Процедуру начинали при массе смолы ГПАМ, обладающей содержанием твердых веществ, составляющим 2 мас.%, равной 15 кг. Смолой ГПАМ являлась придающая прочность в сухом состоянии добавка Hercobond™ Plus 555 (выпускающаяся фирмой Solenis, которая получена в соответствии с процедурой, описанной в примере 1, приведенном в патенте US 7875676). Включали установку VSEP и рабочее давление поддерживали равным 400 фунт-сила/дюйм². Фильтрат удаляли для концентрирования твердых веществ в рабочем резервуаре, при этом в рабочем резервуаре поддерживали температуру и значение pH. Постоянно определяли

массу собранного фильтрата. Содержимое рабочего резервуара концентрировали до обеспечения содержания твердых веществ, составляющего 4 мас.%. Отбирали образец фильтрата. затем оставшуюся часть отбрасывали и загружаемый раствор сохраняли. В рабочий резервуар добавляли еще 15 кг смолы ГПАМ, обладающей
5 содержанием твердых веществ, составляющим 2 мас.%, и концентрировали до обеспечения содержания твердых веществ, составляющего 4 мас.%, по такой же методике, как описанная выше. Затем в рабочем резервуаре объединяли два раствора смолы ГПАМ, обладающих содержанием твердых веществ, составляющим 4 мас.%, и отбирали образец раствора смолы ГПАМ.

10 Затем этот раствор смолы ГПАМ концентрировали для увеличения содержания твердых веществ от составляющего 4 мас.% до составляющего 6 мас.%, при этом поддерживали температуру и значение pH. В этом случае рабочее давление также было равно 400 фунт-сила/дюйм² и постоянно определяли массу собранного фильтрата. После обеспечения в растворе смолы
15 ГПАМ содержания твердых веществ, составляющего 6 мас.%, отбирали образец фильтрата и оставшуюся часть отбрасывали. Также отбирали образец раствора смолы ГПАМ, обладающего содержанием твердых веществ, составляющим 6 мас.%, затем постадийно концентрировали до обеспечения содержания твердых веществ, составляющего 8 мас.% и 10 мас.%, по такой же методике, как
20 использовавшаяся для концентрирования раствора смолы ГПАМ для увеличения содержания твердых веществ от составляющего 4 мас.% до составляющего 6 мас.%, при этом отбирали образцы фильтрата и раствора смолы ГПАМ.

Образцы исходной смолы ГПАМ и смолы ГПАМ, полученные после мембранного разделения, стабилизировали путем добавления 500 част./млн
25 сорбата калия (масса сухого сорбата калия в пересчете на массу влажной смолы ГПАМ) и значение pH устанавливали равным 3,2 с помощью 10% водного раствора серной кислоты. Затем образцы состаривали при 4°C, 25°C и 32°C, путем хранения в холодильнике при 4°C и в инкубаторах при 25°C и 32°C (для обеспечения точной температуры). Исследовали стабильность вязкости путем
30 определения вязкости по Брукфилду при 25°C. В случае образцов смолы ГПАМ, обладающих вязкостью по Брукфилду, равной более 10 сП, использовали вискозиметр LV Series (выпускающийся фирмой Brookfield Engineering Laboratories, 11 Commerce Blvd., Middleboro, MA 02346) и шпиндель № 1 при

скорости, равной 60 об/мин. В случае образцов смолы ГПАМ, обладающих вязкостью по Брукфилду, равной менее 15 сП, использовали вискозиметр Брукфилда LV Series, снабженный адаптером UL, температуру вискозиметра поддерживали равной 25°C и использовали шпиндель UL (№ 00) при скорости, равной 30 об/мин.

Результаты исследования вязкости по Брукфилду и содержания глиоксаля приведены в представленных ниже в таблицах. Не содержащие значения ячейки означают, что измерения не проводили.

Номинальное количество твердых веществ, %	Измеренное содержание твердых веществ, %	Относительное ^(с) содержание глиоксаля, %	Исходная вязкость	3 дня при 4°C	7 дней при 4°C	14 дней при 4°C	21 день при 4°C	28 дней при 4°C	59 дней при 4°C
2 ^(а)	2,18	ИВ	4,5	-	-	-	-	-	5,2
4 ^(а)	3,90	14	7,0	-	-	7,1	-	-	7,0
6 ^(а)	6,04	19	13,4	-	13,3	-	-	-	-
6 ^(b)	6,04	19	13,0	-	12,9	13,2	-	13,6	14,0
8 ^(b)	8,15	24	23,7	25,5	27,5	30,4	28,2	27,6	38,9
10 ^(b)	9,90	19	50,0	53,5	53,7	58,4	62,6	62,4	78,1

Номинальное количество твердых веществ, %	Измеренное содержание твердых веществ, %	Относительное ^(с) содержание глиоксаля, %	Исходная вязкость	3 дня при 25°C	7 дней при 25°C	14 дней при 25°C	21 день при 25°C	28 дней при 25°C	59 дней при 25°C
2 ^(а)	2,18	ИВ	4,5	-	-	-	-	-	-
4 ^(а)	3,90	14	7,0	-	-	7,5	-	7,9	-
6 ^(а)	6,04	19	13,4	-	-	-	-	-	-
6 ^(b)	6,04	19	13,0	-	14,0	15,6	-	26,3	гель
8 ^(b)	8,15	24	23,7	32,2	39,8	68,0	гель	-	-
10 ^(b)	9,90	19	50,0	66,8	134,5	гель	-	-	-

Номинальное количество твердых веществ, %	Измеренное содержание твердых веществ, %	Относительное ^(с) содержание глиоксаля, %	Исходная вязкость	3 дня при 32°C	7 дней при 32°C	Относительное ^(с) содержание глиоксаля через 7 дней при 32°C, %	14 дней при 32°C	21 день при 32°C	28 дней при 32°C	59 дней при 32°C
2 ^(а)	2,18	ИВ	4,5	-	-	-	-	-	5,3	-
4 ^(а)	3,90	14	7,0	-	7,3	-	8,0	-	9,1	-
6 ^(а)	6,04	19	13,4	15,1	-	-	-	-	-	-
6 ^(b)	6,04	19	13,0	14,4	15,7	-	23,3	-	гель	-
8 ^(b)	8,15	24	23,7	33,0	65,7	14	гель	-	-	-
10 ^(b)	9,90	19	50,0	104,4	гель	-	-	-	-	-

В приведенных выше таблицах (а) означает, что для определения вязкости, указанной в сП, использовали вискозиметр Брукфилда LV Series, снабженный адаптером UL, с использованием шпинделя № 00 и скорости, равной 30 об/мин.

В приведенных выше таблицах (b) означает, что для определения вязкости, указанной в сП, использовали вискозиметр Брукфилда LV Series, с использованием шпинделя № 1 и скорости, равной 60 об/мин.

В приведенных выше таблицах (c) означает значения, в пересчете на значения, полученные для исходной придающей прочность в сухом состоянии добавки Hergobond™ Plus 555 (исходное вещество ИВ).

Эти результаты показывают, что смолы ГПАМ (например, придающую прочность в сухом состоянии добавку Hergobond™ Plus 555) можно концентрировать путем мембранного фильтрования для удаления глиоксаля и тем не менее получить смолу ГПАМ, обладающую стабильностью по отношению к гелеобразованию, сравнимой со стабильностью имеющих в продаже смол ГПАМ. Концентрирование с помощью мембранного фильтрования не приводит ни к существенному уменьшению боковых реакционноспособных функциональных альдегидных групп, ни к увеличению содержания оставшегося глиоксаля во время состаривания. Эти результаты также показывают, что процедуру диафильтрования можно использовать для уменьшения содержания оставшегося глиоксаля и обладающих низкой молекулярной массой олигомеров.

Хотя в приведенном выше подробном описании представлен по меньшей мере один типичный вариант осуществления, следует понимать, что существует большое количество модификаций. Кроме того, следует понимать, что типичный вариант осуществления или типичные варианты осуществления являются лишь примерами и они не предназначены для какого-либо ограничения объема, применимости или конфигурации настоящего изобретения. С помощью приведенного выше подробного описания специалистам в данной области техники скорее предоставлена подходящая схема выполнения типичного варианта осуществления настоящего изобретения. Следует понимать, что в функции и расположение элементов, описанных в типичном варианте осуществления, можно внести различные изменения без отклонения от объема настоящего изобретения, приведенного в прилагаемой формуле изобретения.

ПЕРВОНАЧАЛЬНАЯ ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Водная композиция, содержащая:

воду и

5 катионогенную полимерную смолу, содержащую по меньшей мере одну реакционноспособную альдегидную группу, и полученную по реакции глиоксаля и полимера;

где полимер содержит по меньшей мере одно акриламидное повторяющееся звено и по меньшей мере одно катионогенное повторяющееся звено;

10 где отношение количества эквивалентов реакционноспособных альдегидных групп к количеству эквивалентов оставшегося глиоксаля составляет более примерно 1,2, количества указаны в пересчете на полную массу полимера; где до проведения реакции полимер содержит более примерно 50 мол.% акриламидных повторяющихся звеньев и от примерно 2 до примерно 30 мол.% катионогенных повторяющихся звеньев;

15 где более примерно 5 мол.% акриламидных повторяющихся звеньев, содержащихся в полимере, превращены в реакционноспособные альдегидные группы, содержащиеся в катионогенной полимерной смоле.

20 2. Водная композиция по п. 1, где композиция отличается увеличением вязкости, определенным при содержании твердых веществ, составляющем примерно 10%, и при значении рН, равном примерно 3,2, после состаривания примерно при 25°C в течение примерно 30 дней, составляющим менее примерно 200%.

25 3. Водная композиция по п. 1 или 2, где отношение количества эквивалентов реакционноспособных альдегидных групп к количеству эквивалентов оставшегося глиоксаля составляет более примерно 2, количества указаны в пересчете на полную массу полимера.

30 4. Водная композиция по п. 1 или 2, где количество эквивалентов реакционноспособных альдегидных групп, содержащихся в ГПАМ

(глиоксалированный полиакриламид), после состаривания примерно при 25 °С в течение примерно 30 дней уменьшается на менее примерно 40 мол.%.

5 5. Водная композиция по п. 1 или 2, где количество эквивалентов
реакционноспособных альдегидных групп, содержащихся в ГПАМ, после
состаривания примерно при 25 °С в течение примерно 30 дней уменьшается на
менее примерно 20 мол.%.

10 6. Водная композиция по п. 1 или 2, где количество эквивалентов
реакционноспособных альдегидных групп, содержащихся в ГПАМ, после
состаривания примерно при 25 °С в течение примерно 30 дней уменьшается на
менее примерно 10 мол.%.

15 7. Водная композиция по любому предыдущему пункту, где степень
превращения при реакции глиоксаля с акриламидными группами,
содержащимися в полимере, является такой, что не менее 30% акриламидных
групп превращены в реакционноспособные функциональные альдегидные
группы.

20 8. Водная композиция по любому предыдущему пункту, где по меньшей
мере одно катионогенное повторяющееся звено образовано из одного или
большого количества следующих: диаллилдиметиламмонийхлорид (ДАДМАХ),
2-(акрилоилоксиэтил)триметиламмонийхлорид, 2-(диметиламино)этилакрилат,
3-акриламидопропилтриметиламмонийхлорид, диметиламинопропилакриламид,
25 или из их комбинаций.

9. Водная композиция по любому из предыдущих пунктов, где более
примерно 40 мол.% акриламидных повторяющихся звеньев, содержащихся в
полимере, вступают в реакцию с глиоксалем.

30 10. Водная композиция по любому из предыдущих пунктов, содержащая
примерно 10 мас.% указанной катионогенной смолы при значении pH, равном
примерно 3,2, и отличающаяся уменьшением количества эквивалентов

реакционноспособных альдегидных групп после состаривания примерно при 40°C в течение примерно 30 дней, составляющим менее примерно 40 мол.%.

5 11. Водная композиция по любому из предыдущих пунктов, содержащая примерно 10 мас.% указанной катионогенной смолы при значении pH, равном примерно 3,2, и отличающаяся увеличением количества эквивалентов свободного глиоксаля после состаривания примерно при 40°C в течение примерно 30 дней, составляющим менее примерно 30%.

10 12. Водная композиция по любому из предыдущих пунктов, где отношение количества молей эквивалентов реакционноспособных альдегидных групп, содержащихся в композиции на основе смолы ГПАМ, к количеству молей эквивалентов глиоксаля, содержащегося в указанной композиции, составляет более примерно 1,5.

15 13. Способ получения водной композиции по любому из предыдущих пунктов, где указанный способ отличается значением реакционного диапазона, которое равно менее примерно 0,14, и которое в момент времени проведения стадии реакции определено, следующим образом: (ПУВ (приведенная удельная вязкость) полимера)×(ПУВ полимера)×(содержание твердых веществ, 20 определенное в реакционном диапазоне)/(отношение количества молей глиоксаля к количеству молей акриламидных групп в полимере до начала реакции глиоксалирования).

25 14. Способ по п. 13, где отношение количества молей глиоксаля к количеству молей по меньшей мере одного акриламидного повторяющегося звена, предназначенного для реакции глиоксалирования, составляет более примерно 0,7:1.

30 15. Способ по п. 13 или 14, где отношение ПУВ смолы к ПУВ полимера составляет менее 1,5.

16. Способ получения водной композиции, содержащей воду и катионогенный полимер, указанный способ включает стадии: полимеризации двух или большего количества мономеров с помощью свободнорадикальной полимеризации с получением полимера, содержащего по меньшей мере одно акриламидное повторяющееся звено и по меньшей мере одно катионогенное повторяющееся звено; введения акриламидных групп, содержащихся в полимере, в реакцию с глиоксалем с получением катионогенной полимерной смолы, содержащей боковые реакционноспособные альдегидные группы, и необязательно удаления избытка глиоксаля с получением водной композиции; где отношение количества эквивалентов реакционноспособных альдегидных групп, образовавшихся в полимере, к количеству эквивалентов оставшегося глиоксаля, составляет более примерно 1,2, количества указаны в пересчете на полную массу полимера; где стадию введения полимера в реакцию с глиоксалем проводят путем добавления водной смеси, содержащей полимер, к раствору глиоксаля таким образом, что реакция более 50 мол.% полимера с глиоксалем протекает до того, как к раствору глиоксаля добавляют примерно 100% содержащегося в растворе полимера; где выраженное в процентах количество полимера, вступившего в реакцию с глиоксалем, определено, как примерно максимальное выраженное в процентах количество акриламидных групп, которые вступили в реакцию после проведения реакции с глиоксалем примерно при 22°C и значении pH, равном примерно 8,9, в течение примерно 8 ч, где после того, как добавлено примерно 100% содержащегося в растворе полимера, реакцию полимера с глиоксалем продолжают до обеспечения такой степени глиоксалирования, что не менее примерно 20 мол.% акриламидных повторяющихся звеньев, содержащихся в полимере, превращены в реакционноспособные альдегидные группы, и где во время проведения реакции полимера с глиоксалем происходит меньшее увеличение вязкости, чем в случае добавления глиоксаля к раствору полимера; и где композиция отличается увеличением вязкости, определенным при содержании твердых веществ, составляющем примерно 10%, и при значении pH,

равном примерно 3,5, после состаривания примерно при 40°C в течение примерно 30 дней, составляющим менее примерно 50%.

17. Способ по п. 16, где стадию введения полимера в реакцию с глиоксалем проводят путем добавления водной смеси, содержащей полимер, к раствору глиоксаля таким образом, что реакция более примерно 65 мол.% полимера с глиоксалем протекает до того, как к содержащей глиоксаль смеси добавляют примерно 100% содержащегося в растворе полимера.

18. Способ изготовления бумаги, указанный способ включает стадии: получения водной суспензии целлюлозных волокон; добавления к суспензии водной композиции, где водная композиция содержит воду и катионогенную полимерную смолу, содержащую по меньшей мере одну реакционноспособную альдегидную группу, и полученную по реакции глиоксаля и полимера; где полимер содержит по меньшей мере одно акриламидное повторяющееся звено и по меньшей мере одно катионогенное повторяющееся звено; где отношение количества эквивалентов реакционноспособных альдегидных групп к количеству эквивалентов оставшегося глиоксаля составляет более примерно 1,2, количества указаны в пересчете на полную массу полимера; где до проведения реакции полимер содержит более примерно 50 мол.% акриламидных повторяющихся звеньев и от примерно 2 до примерно 30 мол.% катионогенных повторяющихся звеньев; где более примерно 5 мол.% акриламидных повторяющихся звеньев, содержащихся в полимере, превращены в реакционноспособные альдегидные группы, содержащиеся в катионогенной полимерной смоле; и где композиция отличается увеличением вязкости, определенным при содержании твердых веществ, составляющем примерно 10%, и при значении pH, равном примерно 3,2, после состаривания примерно при 40°C в течение примерно 30 дней, составляющим менее примерно 200%; изготовления листа из целлюлозных волокон; и

сушки листа с получением бумаги, обладающей исходной прочностью на разрыв во влажном состоянии, которая по меньшей мере примерно на 10% выше, чем в случае сравнительной бумаги, где только примерно 15 мол.% по меньшей мере одного акриламидного повторяющегося звена превращены в

5 реакционноспособные альдегидные группы.

19. Способ по п. 18, где при сушке листа получают бумагу, обладающую исходной прочностью на разрыв во влажном состоянии, которая по меньшей мере примерно на 30% выше, чем в случае сравнительной бумаги, где только
10 примерно 15 мол.% по меньшей мере одного акриламидного повторяющегося звена превращены в реакционноспособные альдегидные группы.

20. Водная композиция по п. 1, где степень превращения при реакции глиоксаля с акриламидными группами,
15 содержащимися в полимере, является такой, что не менее 40% акриламидных групп превращены в реакционноспособные функциональные альдегидные группы;

указанное по меньшей мере одно катионогенное повторяющееся звено образовано из одного или большего количества следующих:
20 диаллилдиметиламмонийхлорид (ДАДМАХ), 2-(акрилоилоксиэтил)триметиламмонийхлорид, 2-(диметиламино)этилакрилат, 3-акриламидопропилтриметиламмонийхлорид, диметиламинопропилакриламид, или из их комбинаций;

более примерно 60 мол.% акриламидных повторяющихся звеньев, содержащихся
25 в полимере, вступают в реакцию с глиоксалем;
отношение количества молей эквивалентов реакционноспособных альдегидных групп, содержащихся в указанной композиции, к количеству молей эквивалентов глиоксаля, содержащегося в указанной композиции, составляет более примерно 1,5; и где

30 указанная композиция содержит примерно 10 мас.% указанной катионогенной смолы при значении pH, равном примерно 3,2, и отличается уменьшением количества эквивалентов реакционноспособных альдегидных групп после

состаривания примерно при 40°C в течение примерно 30 дней, составляющим менее примерно 10 мол.%;

указанная композиция содержит примерно 10 мас.% указанной катионогенной смолы при значении pH, равном примерно 3,2, и отличается увеличением

5 вязкости после состаривания примерно при 40°C в течение примерно 30 дней, составляющим менее примерно 50%;

указанная композиция содержит примерно 10 мас.% указанной катионогенной смолы при значении pH, равном примерно 3,2, и отличается увеличением

10 количества эквивалентов свободного глиоксаля после состаривания примерно при 40°C в течение примерно 30 дней, составляющим менее примерно 30%; и указанная композиция обладает содержанием твердых веществ, составляющим не менее примерно 14%.