



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0035622

(51)⁷ D21H 17/44; C08L 33/26; D21H 23/04; (13) B
D21H 17/56; D21H 21/18; D21H 21/20;
C08F 8/28; D21H 17/45

(21) 1-2019-04088

(22) 05/07/2017

(86) PCT/FI2017/050506 05/07/2017

(87) WO2018/122446 05/07/2018

(30) PCT/FI2016/050927 28/12/2016 FI

(45) 25/05/2023 422

(43) 25/09/2019 378A

(73) KEMIRA OYJ (FI)

Energiakatu 4, 00180 Helsinki, Finland

(72) KARPPI, Asko (FI); HIETANIEMI, Matti (FI); HALINEN, Martina (FI); TIMPERI, Salla (FI); GRIGORIEV, Vladimir (US); VIRTANEN, Mikko (FI).

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) CHẾ PHẨM POLYME POLYACRYLAMIT GLYOXYL HOÁ CATION,
PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT NÓ VÀ PHƯƠNG PHÁP LÀM TĂNG ĐẶC TÍNH
ĐỘ BỀN CỦA GIẤY, CÁCTÔNG HOẶC CÁC SẢN PHẨM TƯƠNG TỰ

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm polyme polyacrylamit glyoxyl hoá cation có được cải thiện độ bền bảo quản để sử dụng trong quá trình sản xuất giấy, cáctông hoặc các sản phẩm tương tự, trong đó chế phẩm nước này chứa polyme polyacrylamit glyoxyl hoá có mật độ điện tích cation nằm trong khoảng từ 0,8 - 1,8 meq/g polyme khô với hàm lượng khô nằm trong khoảng từ 5 - 15 % và dung dịch axit đậm. Chế phẩm nước này có độ pH nằm trong khoảng từ 2,2 - 4,0 và độ nhớt nhỏ hơn 80 mPas được đo ở 25 °C bằng cách sử dụng nhớt kế Brookfield sau 30 ngày bảo quản ở 35 °C hoặc sau 60 ngày bảo quản ở 23 °C.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm polyme polyacrylamit glyoxyl hoá có độ bền bảo quản được cải thiện và việc sử dụng chúng, cũng như đến phương pháp làm tăng đặc tính độ bền của giấy, cactông hoặc các sản phẩm tương tự.

Trình trạng kỹ thuật của sáng chế

Polyacrylamit glyoxyl hoá (glyoxylated polyacrylamide - GPAM) thường được sử dụng trong nhiều loại giấy khác nhau để gia tăng độ bền khô và ướt tạm thời. Polyacrylamit glyoxyl hoá cũng được áp dụng để làm tăng độ bền nén và độ bền kích thước của nhiều loại sản phẩm giấy cactông. Trong nhiều trường hợp, cả nước thải hoặc bộ phận ép tách nước cũng có thể được cải thiện đồng thời với việc cải thiện độ bền. Cả độ bền của súc giấy ướt có thể được cải thiện cho phép tốc độ chạy của súc giấy cao hơn.

Cũng đã biết rằng chế phẩm polyacrylamit glyoxyl hoá có những thách thức về ứng dụng thương mại của chúng. Chế phẩm polyacrylamit glyoxyl hoá thường được vận chuyển và bảo quản ở dạng dung dịch nước. Để tạo ra polyacrylamit glyoxyl hoá với độ bền bảo quản đủ, hàm lượng khô của polyacrylamit glyoxyl hoá thường nằm trong khoảng từ 7 - 7,5 %. Chi phí vận chuyển của chế phẩm GPAM gia tăng do thể tích lớn. Ngoài ra, chế phẩm GPAM không ổn định hoàn toàn, nhưng glyoxal vẫn có xu hướng tiếp tục liên kết ngang với polyme bazơ polyacrylamit và do vậy, độ nhớt của dung dịch nước có xu hướng tăng tổng quá trình bảo quản và cuối cùng dẫn đến việc tạo thành gel. Vì vậy, chế phẩm GPAM có thời hạn sử dụng bị giới hạn và sau khi tạo thành gel, chế phẩm này không thể được sử dụng nữa. Ngoài ra, nhiệt độ cao sẽ gia tốc việc tạo thành gel và do đó, thời hạn sử dụng thậm chí còn bị giới hạn hơn.

Do vậy, cần tìm ra chế phẩm GPAM với hàm lượng vừa phải và độ bền bảo quản vừa phải.

Nói chung, chế phẩm polyacrylamit glyoxyl hoá được điều chế bằng cách cho glyoxal phản ứng với polyme bazơ polyacrylamit trong dung dịch nước hơi kiềm và được làm ổn định trong điều kiện axit. Khi đạt được mức độ glyoxyl hoá mong muốn, thông thường khoảng một nửa lượng glyoxal được bổ sung vẫn còn chưa phản ứng trong chế phẩm cuối cùng. Khi sử dụng việc chế phẩm polyacrylamit glyoxyl hoá dưới dạng phụ gia trong quá trình sản xuất giấy hoặc cactông, glyoxal chưa phản ứng, nghĩa là, còn được gọi là glyoxal tự do, sẽ còn lại trong chu trình nước sản xuất giấy và cuối cùng đến đích ở quá trình xử lý nước thải.

Trong trường hợp glyoxal có mặt trong thành phẩm với lượng 1 % khối lượng hoặc lớn hơn, sản phẩm này có thể cần được phân loại và ghi nhãn là *Có tính gây đột biến tế bào mầm, loại 2*: “*Có thể gây ra những khuyết điểm về di truyền*”. Ngoài ra, hàm lượng glyoxal 1 % khối lượng trong thành phẩm có thể khiến cho sản phẩm được phân loại và ghi nhãn là *Nhạy cảm với da, loại 1*: “*Có thể gây phản ứng dị ứng cho da*”. Việc phân loại này là dựa trên Globally Harmonized System (GHS) chỉ ra các tiêu chí phân loại, và có hiệu lực toàn cầu ở các quốc gia đã thực hiện các quy định này, như các nước Châu Âu, Hoa Kỳ và một vài nước Châu Á.

Việc phân loại tính gây đột biến và nhạy cảm với da giới hạn việc sử dụng đáng kể chế phẩm GPAM trong quá trình sản xuất giấy và cactông ở các quốc gia nêu trên. Do vậy, thị trường cũng cần chế phẩm GPAM chứa glyoxal chưa phản ứng với lượng ít hơn 1 % khối lượng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là làm giảm hoặc thậm chí loại bỏ các vấn đề xuất hiện trong các quy trình đã biết như đã nêu ở trên.

Đặc biệt, mục đích của sáng chế là đề xuất chế phẩm polyme polyacrylamit glyoxyl hoá cation có độ bền bảo quản với mật độ điện tích cation nằm trong khoảng từ 0,8 – 1,8 meq/g polyme khô.

Mục đích khác nữa của sáng chế là đề xuất chế phẩm polyme polyacrylamit glyoxyl hoá cation có độ bền bảo quản tốt hơn là với glyoxal chưa phản ứng với lượng nhỏ hơn 1 % khối lượng.

Mục đích khác nữa của sáng chế là đề xuất phương pháp điều chế chế phẩm polyme polyacrylamit glyoxyl hoá cation có độ bền bảo quản với hàm lượng chất rắn polyme cao và còn tốt hơn là với glyoxal chưa phản ứng với lượng nhỏ hơn 1 % khối lượng

Mục đích khác nữa của sáng chế là còn đề xuất chế phẩm polyme polyacrylamit glyoxyl hoá cation và phương pháp có thể làm tăng đặc tính độ bền của giấy hoặc cáctông thành phẩm.

Để đạt được các mục tiêu nêu trên, ngoài những mục tiêu khác, sáng chế được đặc trưng bởi những gì được thể hiện trong các yêu cầu bảo hộ độc lập kèm theo.

Một số phương án được ưu tiên của sáng chế sẽ được mô tả trong các điểm yêu cầu bảo hộ khác.

Chế phẩm polyme polyacrylamit glyoxyl hoá cation điển hình theo sáng chế để dùng trong việc sản xuất giấy, cáctông hoặc các sản phẩm tương tự, chứa:

- polyme polyacrylamit glyoxyl hoá có mật độ điện tích cation nằm trong khoảng từ 0,8 – 1,8 meq/g polyme khô, với hàm lượng khô nằm trong khoảng từ 5 – 15 %,
 - môi trường nước, và
 - dung dịch axit đậm, và tùy ý axit vô cơ,
- và chế phẩm nước này có trị số pH nằm trong khoảng từ 2,2 – 4,0.

Việc sử dụng điển hình chế phẩm polyme polyacrylamit glyoxyl hoá cation theo sáng chế là nhằm cải thiện đặc tính độ bền của giấy, cactông hoặc các sản phẩm tương tự.

Phương pháp điển hình làm tăng đặc tính độ bền của giấy, cactông hoặc các sản phẩm tương tự, bao gồm các bước:

- thu xơ nguyên liệu,
- bổ sung chế phẩm polyme polyacrylamit glyoxyl hoá cation theo sáng chế vào xơ nguyên liệu, và
- tạo hình xơ nguyên liệu thành giấy, cactông hoặc các sản phẩm tương tự.

Mô tả chi tiết sáng chế

Đã bất ngờ phát hiện ra rằng có thể thu được chế phẩm polyme polyacrylamit glyoxyl hoá cation (GPAM) với hàm lượng chất rắn polyme cao có độ bền bảo quản sau 30 ngày bảo quản ở 35 °C hoặc sau 60 ngày bảo quản ở 23 °C. Đặc biệt, đã phát hiện ra rằng độ bền bảo quản tốt có thể có thể được tạo ra cho chế phẩm polyme polyacrylamit glyoxyl hoá cation (GPAM) với hàm lượng chất rắn polyme cao và với glyoxal chưa phản ứng với lượng nhỏ hơn 1 % khối lượng. Ngoài ra, đã phát hiện ra rằng chế phẩm GPAM cation mà có độ bền bảo quản tốt và hàm lượng cao đồng thời và tốt hơn là glyoxal chưa phản ứng với lượng nhỏ hơn 1 % khối lượng, đòi hỏi polyme bazơ polyacrylamit với phân tử lượng thấp vừa phải, tốc độ phản ứng đủ cao của glyoxal trong quá trình glyoxyl hoá và cả quá trình tạo đệm của chế phẩm GPAM. Các đặc điểm này có thể cho phép việc glyoxyl hoá được tiếp tục đến độ nhớt cao hơn so với việc điều chế các polyacrylamit glyoxyl hoá thông thường, ít nhất đến bằng hoặc lớn hơn 17 mPas được đo ở 25 °C bằng cách sử dụng nhớt kế Brookfield, mà tương ứng với phân tử lượng cao hơn của polyacrylamit đã glyoxyl hoá. Do việc tăng phân tử lượng của polyacrylamit đã glyoxyl hoá, tính năng độ bền tốt hơn của giấy, cactông hoặc các sản phẩm tương tự là được mong đợi.

Chế phẩm polyme polyacrylamit glyoxyl hoá cation của sáng chế có thể thu được ví dụ, bằng cách sử dụng polyme bazơ polyacrylamit có phân tử lượng trung

bình khối MW nằm trong khoảng từ 4000 – 12 000 g/mol và bằng cách cho phép trên 50 % glyoxal bổ sung phản ứng trong phản ứng glyoxyl hoá. Do vậy, chế phẩm nước điển hình chứa polyme polyacrylamit glyoxyl hoá cation theo sáng chế có thể được điều chế bằng phương pháp bao gồm các bước:

- cho glyoxal phản ứng với polyme bazơ polyacrylamit có phân tử lượng trung bình theo khối lượng nằm trong khoảng từ 4000 – 12 000, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5000 – 11 000 g/mol và tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 6000 – 10 000 g/mol và còn tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 6500 – 9000 g/mol dung dịch kiềm trong nước, và
- dừng phản ứng glyoxyl hoá khi chế phẩm nước này có độ nhớt nằm trong khoảng từ 17 – 27 mPas và tốt hơn là từ 20 – 25 mPas được đo ở 25 °C bằng cách sử dụng nhớt kế Brookfield bằng cách bổ sung dung dịch axit đậm, và tùy ý axit vô cơ, vào chế phẩm nước chứa polyme polyacrylamit glyoxyl hoá để làm ổn định độ pH nằm trong khoảng từ 2,2 – 4,0.

Chế phẩm GPAM cation theo sáng chế có độ bền bảo quản được cải thiện, mà có thể được chứng minh bằng dung dịch nước chứa chế phẩm sau ít nhất 30 ngày bảo quản ở 35 °C hoặc sau 60 ngày bảo quản ở 23 °C bằng cách đo độ nhớt của chế phẩm nước. Chế phẩm này có độ nhớt nhỏ hơn 80 mPas đo được trên nhớt kế Brookfield sau 30 ngày bảo quản ở 35 °C hoặc sau 60 ngày bảo quản ở 23 °C. Ngoài ra, chế phẩm nước này theo sáng chế có trị số pH nằm trong khoảng từ 2,2 – 4,0, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2,5 – 3,5 và tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 2,8 – 3,5 để tạo ra chế phẩm polyacrylamit glyoxyl hoá ổn định với độ nhớt mong muốn. Độ pH của chế phẩm này sẽ nằm trong khoảng này kể cả sau thời gian bảo quản, nghĩa là, sau ít nhất 30 ngày bảo quản ở 35 °C hoặc sau 60 ngày bảo quản ở 23 °C.

Chế phẩm GPAM cation theo sáng chế ở dạng dung dịch nước và theo một phương án của sáng chế, chế phẩm này có độ nhớt nhỏ hơn 80 mPas đo được trên nhớt kế Brookfield sau 45 ngày và tốt hơn là sau 60 ngày bảo quản ở 35 °C. Chế phẩm theo sáng chế có độ nhớt nhỏ hơn 80 mPas đo được trên nhớt kế Brookfield thậm chí sau 90 ngày hoặc sau 120 ngày bảo quản ở 23 °C. Theo một phương án của sáng chế,

chế phẩm polyme polyacrylamit glyoxyl hoá cation này có độ nhớt nhỏ hơn 50 mPas đo được trên nhớt kế Brookfield sau 30 ngày bảo quản ở 35 °C hoặc sau 60 ngày bảo quản ở 23 °C. Đặc tính độ nhớt này dùng để chỉ độ bền bảo quản tốt bất ngờ của chế phẩm polyacrylamit glyoxyl hoá theo sáng chế với hàm lượng chất rắn polyme cao. Độ bền bảo quản tốt hơn thu được theo cách tự nhiên ở nhiệt độ thấp hơn và thời hạn sử dụng có thể được kéo dài hơn nhiều đáng kể. Độ bền bảo quản của chế phẩm polyme polyacrylamit glyoxyl hoá được cải thiện làm cho việc vận chuyển có thể dài hơn và nhiệt độ bảo quản cao hơn và, tất nhiên, cho phép thời hạn sử dụng dài hơn trước khi sử dụng. Trị số độ nhớt được chỉ ra trong sáng chế được đo ở 25 °C bằng cách sử dụng nhớt kế Brookfield DV1 được lắp với bộ tiếp hợp mẫu nhỏ và trục quay SC4-S18 với tốc độ vòng/phút tối đa.

Hàm lượng khô của polyme polyacrylamit glyoxyl hoá nằm trong khoảng từ 5 – 15 %, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 6 – 13 %, tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 8 – 12 %, và còn tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 9 – 11 %. Chế phẩm nước polyme polyacrylamit glyoxyl hoá cation theo sáng chế có độ bền bảo quản với hàm lượng khô của polyme polyacrylamit glyoxyl hoá nằm trong khoảng từ 5 – 15 %, 6 – 13 % hoặc 8 – 13 %, tốt hơn là 8 – 12 % hoặc 9 – 12 %, tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 9 – 11 %, và còn tốt hơn nữa khoảng 10 %. Hàm lượng chất rắn cao của chế phẩm là kinh tế khi xét về mặt bảo quản và vận chuyển do dung dịch cần vận chuyển được giảm thể tích.

Chế phẩm GPAM theo sáng chế có đủ điện tích cation để tạo ra ái lực cho các xơ trong nguyên liệu. Sáng chế đề xuất chế phẩm làm tăng độ bền của giấy trong quá trình sản xuất giấy, chế phẩm này chứa polyacrylamit glyoxyl hoá cation, mà có mật độ điện tích cation nằm trong khoảng từ 0,8 – 1,8 meq/g, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,0 – 1,7, và tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 1,1 – 1,5 meq/g polyme khô. Theo một phương án được ưu tiên, polyacrylamit glyoxyl hoá cation có mật độ điện tích cation là 1,1, 1,2, 1,3, 1,4 hoặc 1,5 meq/g polyme khô. Mật độ điện tích của polyacrylamit glyoxyl hoá cation được xác định bằng cách chuẩn độ điện tích, sử dụng dung dịch polyetylen sulfonat làm chất chuẩn độ và sử dụng Mütek PCD-03

hoặc thiết bị tương đương để phát hiện điểm cuối. Độ bền bảo quản của chế phẩm có thể được cải thiện bằng cách sử dụng thậm chí cation điện tích cao hơn, nhưng mật độ điện tích lớn hơn 2,5 meq/g sẽ gây ra vấn đề trong quá trình sản xuất giấy hoặc cáctông như tạo bọt, hoặc đặc tính độ bền của thành phẩm có thể bị giảm. Trong một số trường hợp, thậm chí lớn hơn 2,0 hoặc 1,8 meq/g có thể là quá cation và sẽ gây ra vấn đề. Do vậy, cũng cần phải tránh độ cation cao của GPAM và nguy cơ cation hoá quá mức khi GPAM được sử dụng trong sản xuất giấy, thậm chí với liều lượng cao, đặc biệt khi bổ sung vào xơ nguyên liệu có điện thế zeta tương đối gần tới zero hoặc khi nhựa tăng bền ướt hoặc tinh bột cation được bổ sung với lượng cao vào xơ nguyên liệu. Nói cách khác, nếu mật độ điện tích cao hơn 1,8 meq/g, có lẽ không thể bổ sung polyme với lượng đủ vào xơ nguyên liệu để đạt được độ bền khô thoả đáng hoặc độ bền ướt tạm thời cho giấy hoặc cáctông, mà không gây ra việc cation hoá quá mức. Điều quan trọng là cần tránh việc cation hoá quá mức do nó có thể dẫn đến việc hao hụt nước thải, làm tăng chất lắng phủ trong các bộ phận của máy sản xuất giấy, làm tăng việc tạo bọt trong nước trắng, làm giảm đặc tính độ bền và làm tăng nguy cơ tạo bụi. Nếu mật độ điện tích của polyacrylamit glyoxyl hoá cation nhỏ hơn 0,8 meq/g, sẽ không thu được độ bền bảo quản mong muốn. Đã quan sát được rằng mật độ điện tích của polyacrylamit glyoxyl hoá cation nằm trong khoảng từ 0,8 – 1,8 meq/g sẽ cải thiện độ bền bảo quản của chế phẩm GPAM cation bằng cách kiểm soát sự gia tăng độ nhớt của chế phẩm GPAM.

Chế phẩm polyacrylamit glyoxyl hoá cation theo sáng chế có thể được điều chế bằng cho glyoxal phản ứng với polyme bazơ polyacrylamit có phân tử lượng trung bình khối MW nằm trong khoảng từ 4000 – 12 000, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5000 – 11 000 g/mol và tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 6000 – 10 000 g/mol và còn tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 6500 – 9000 g/mol trong dung dịch kiềm trong nước và làm ổn định trong điều kiện axit. Phân tử lượng trung bình khối MW của polyme bazơ polyacrylamit được lựa chọn một cách cẩn thận để tạo ra chức năng tối ưu trong chế phẩm. Độ bền của giấy sẽ bị giảm khi phân tử lượng polyme bazơ quá thấp. Phân tử lượng quá cao sẽ làm cho độ bền của chế phẩm GPAM bị giảm, hoặc hàm lượng glyoxal chưa phản ứng bằng 1 % khối lượng hoặc lớn hơn trong chế phẩm này.

Phân tử lượng trung bình khối MW được xác định bằng Sắc ký loại trừ theo kích thước (SEC) sử dụng thiết bị sắc ký Agilent 1100 SE với bơm tích hợp, thiết bị lấy mẫu tự động và thiết bị khử khí. Chất rửa giải là dung dịch đệm (0,3125 M CH_3COOH + 0,3125 M CH_3COONa) với lưu lượng 0,5 ml/phút ở 35 °C. Hàm lượng mẫu điển hình nằm trong khoảng từ 2 - 4 mg/ml, với thể tích bơm là 50 μl . Etylen glycol (1 mg/ml) được sử dụng làm chất đánh dấu dòng. Bộ cột này gồm có ba cột (cột bảo vệ TSKgel PWXL và hai cột TSKgel GMPWXL). Cảm biến chỉ số khúc xạ của Agilent được sử dụng để phát hiện ($T = 35$ °C). Phân tử lượng được xác định bằng cách sử dụng sự hiệu chỉnh thông thường (cột) với tiêu chuẩn phân bố phân tử lượng hẹp poly(etylen oxit)/poly(etylen glycol) (Polymer Standards Service).

Polyme bazơ polyacrylamit ở dạng dung dịch nước. Theo một phương án của sáng chế, dung dịch polyme bazơ polyacrylamit có độ nhớt Brookfield nằm trong khoảng từ 50 – 170 mPas, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 60 – 150 mPas và tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 70-130 mPas, với hàm lượng chất rắn là 40 %. Trị số độ nhớt được đo ở 25 °C bằng cách sử dụng nhớt kế Brookfield DV1 được lắp với bộ tiếp hợp mẫu nhỏ và trục quay SC4-S18 với tốc độ vòng/phút tối đa.

Polyme bazơ polyacrylamit có thể là copolyme của acrylamit và ít nhất một monome cation. Polyme bazơ có thể được điều chế bằng cách polyme hoá dung dịch. Theo một phương án của sáng chế, polyme bazơ polyacrylamit có thể được điều chế bằng cách polyme hoá dung dịch acrylamit và ít nhất một monome cation, mà được chọn từ dialyl dimetyl amoni clorua (DADMAC), [3-(acrylamit)propyl]trimetyl-amoni clorua (APTAC), và [3-(metacrylamido)propyl]trimetyl-amoni clorua (MAPTAC) và hỗn hợp của chúng. Các monome cation này có độ bền thủy phân mà có khả năng cải thiện độ bền của chế phẩm GPAM theo sáng chế. Tốt hơn nếu, polyme bazơ polyacrylamit được điều chế bằng cách polyme hoá dung dịch acrylamit và dialyldimetylamoni clorua (DADMAC). Polyacrylamit glyoxyl hoá cation có thể bao gồm chỉ một loại monome cation, hoặc nó có thể bao gồm nhiều hơn một loại monome cation.

Mật độ điện tích cation của polyacrylamit tương ứng với lượng cation polyme trong polyme bazơ. Polyme bazơ polyacrylamit có thể bao gồm monome cation với lượng ít nhất là 9 % mol, tốt hơn là ít nhất là 10 % mol và tốt hơn nữa ít nhất là 12 % mol. Theo một phương án của sáng chế, polyme bazơ polyacrylamit chứa monome cation với lượng nằm trong khoảng từ 9 – 40 % mol, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 – 30 % mol, tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 12 – 25 % mol và còn tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 12 – 20 % mol. Độ bền bảo quản của chế phẩm GPAM theo sáng chế được cải thiện với lượng monome cation cao, nhưng lượng monome cation cao có thể làm giảm đáp ứng độ bền của giấy với đồ đặc chứa điện thế zeta thấp. Lượng monome cation được lựa chọn để tối ưu hoá việc gắn kết của polyme với xơ trong nguyên liệu và do vậy, thu được tác dụng làm tăng độ bền khô của giấy. Lượng monome cation trong polyme bazơ cũng được lựa chọn để đạt được mật độ điện tích yêu cầu.

Theo một phương án được ưu tiên, polyme bazơ polyacrylamit là không chứa monome anion.

Acrylamit có thể là acrylamit hoặc monome chứa amin bậc một khác, như metacrylamit, etylacrylamit, N-etyl metacrylamit, N-butyl metacrylamit hoặc N-etyl metacrylamit hoặc hỗn hợp của chúng, tốt hơn là acrylamit.

Theo một phương án của sáng chế, lượng acrylamit monome dư có thể là < 500 mg/kg, < 100 mg/kg, < 50 mg/kg polyme bazơ khô. Sản phẩm không chứa acrylamit hoặc chứa ít acrylamit là an toàn để sử dụng trong các ứng dụng.

Theo một phương án của sáng chế, polyme polyacrylamit glyoxyl hoá có phân tử lượng trung bình khối $MW > 250\,000$ g/mol và tốt hơn là $> 300\,000$ g/mol để tạo ra chế phẩm GPAM có khả năng làm tăng độ bền của giấy trong quá trình sản xuất giấy. Phân tử lượng trung bình khối MW được xác định bằng sắc ký loại trừ theo kích thước (SEC) như được mô tả trên đây trong sáng chế.

Một đặc tính cũng tác động đến độ bền bảo quản của chế phẩm polyacrylamit glyoxyl hoá cation theo sáng chế là tỷ lệ mol glyoxal với đơn vị acrylamit trong polyacrylamit glyoxyl hoá. Theo một phương án của sáng chế, tỷ lệ mol glyoxal với đơn vị acrylamit nằm trong khoảng từ 0,50 – 0,65 và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,56 – 0,63. Lượng glyoxal cũng có ảnh hưởng đến đặc tính độ bền mong muốn thu được bởi chế phẩm. Tỷ lệ mol theo sáng chế nhằm cung cấp đủ lượng glyoxal cho mỗi đơn vị amit để xây dựng phân tử lượng của GPAM để cải thiện tính năng độ bền khô của nó khi được sử dụng trong sản xuất giấy, và mặt khác để kiểm soát lượng nhóm amit sẵn có sau khi glyoxyl hoá, do các nhóm này hoạt động và có thể ảnh hưởng độ bền của chế phẩm polyme. Đồng thời, lượng glyoxal trên mỗi đơn vị amit được giữ đủ thấp để kiểm soát lượng glyoxal chưa phản ứng trong chế phẩm polyme, là điều yêu cầu với độ an toàn của sản phẩm của cả chế phẩm polyme và giấy được sản xuất bằng cách sử dụng nó, và vì độ bền, nghĩa là, kiểm soát việc tăng độ nhớt của chế phẩm GPAM. Giới hạn trên của lượng glyoxal có thể phụ thuộc vào việc yêu cầu glyoxal chưa phản ứng với lượng nhỏ hơn 1 % khối lượng trong chế phẩm.

Chế phẩm polyme polyacrylamit glyoxyl hoá cation theo một phương án của sáng chế có thể bao gồm ít hơn 50 % khối lượng, tốt hơn là ít hơn 45 % khối lượng, tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ ít hơn 40 % khối lượng, và còn tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ ít hơn 37 % khối lượng glyoxal chưa phản ứng tính theo tổng lượng glyoxal trong chế phẩm. Một ưu điểm của hàm lượng thấp của glyoxal chưa phản ứng là nước thải và tính năng độ bền khô được cải thiện, do liên kết ngang glyoxal sẽ làm tăng phân tử lượng. Tương tự, tính năng độ bền sẽ ít phụ thuộc vào độ pH sản xuất giấy, khi glyoxal liên kết ngang với nhiều polyme bazơ. Polyacrylamit glyoxyl hoá thông thường với lượng cao của glyoxal chưa phản ứng thường đòi hỏi pH nhỏ hơn 7 để hoạt động tốt, bởi vì độ bền sẽ dựa vào việc glyoxal tạo liên kết cộng hoá trị với xơ hơn là với việc tạo thành liên kết ion bởi nhóm cation của polyacrylamit đã glyoxyl hoá. Bây giờ, sáng chế cũng tạo ra độ bền khô lên đến độ pH=8, là có liên quan với các loại giấy và cátông có chất độn canxi cacbonat hoặc xơ tái sinh trong đồ đặc.

Trong phương pháp điển hình để điều chế chế phẩm polyme polyacrylamit glyoxyl hoá cation theo sáng chế, glyoxal được bổ sung vào dung dịch nước chứa polyacrylamit polyme để gây ra việc glyoxyl hoá. Tốt hơn là glyoxal có thể được bổ sung trong một bước. Việc glyoxyl hoá có thể được tiến hành theo mẻ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20 – 40 °C và độ pH nằm trong khoảng từ 8,0 – 9,5.

Theo một phương án của sáng chế, ít nhất 50% và tốt hơn là ít nhất 60 % lượng glyoxal được bổ sung có thể được phản ứng với polyme bazơ polyacrylamit trong phản ứng glyoxyl hoá. Khi đạt được độ nhớt mong muốn, phản ứng glyoxyl hoá có thể được dừng bằng cách tôi bằng axit bằng cách làm giảm độ pH của dung dịch xuống khoảng 3. Để đạt được đặc tính độ bền bảo quản theo sáng chế, phản ứng glyoxyl hoá có thể được dừng khi dung dịch nước của chế phẩm có độ nhớt nằm trong khoảng từ 17 – 27 mPas và tốt hơn là 20 – 25 mPas khi được đo ở 25 °C bằng cách sử dụng nhớt kế Brookfield DV1 được lắp với bộ tiếp hợp mẫu nhỏ và trục quay SC4-S18 với tốc độ vòng/phút tối đa. Hàm lượng khô của polyme polyacrylamit glyoxyl hoá trong dung dịch nước nằm trong khoảng từ 5 – 15 %, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 6 – 13 %, tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 8 – 12 % và còn tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 9 – 11 %. Chế phẩm polyme polyacrylamit glyoxyl hoá cation theo sáng chế có độ nhớt nằm trong khoảng từ 17 – 27 mPas được đo ở 25 °C bằng cách sử dụng nhớt kế Brookfield ngay sau khi glyoxyl hoá. Tương tự, hàm lượng của glyoxal chưa phản ứng trong GPAM thành phẩm phụ thuộc vào phản ứng giữa glyoxal được bổ sung và polyme bazơ polyacrylamit.

Một đặc tính của chế phẩm polyme polyacrylamit glyoxyl hoá cation và phản ứng glyoxyl hoá, là phân tử lượng trung bình khối (MW) lớn hơn 250 000 g/mol, hoặc tốt hơn là lớn hơn 300 000 g/mol, dựa trên việc xác định SEC/GPC bằng cách sử dụng việc hiệu chuẩn PEO (polyetylenoxit). Nếu MW thấp hơn 250 000 g/mol, thì việc tạo liên kết ngang do glyoxal là không đủ và sự đáp ứng độ bền trong các ứng dụng là không thoả đáng.

Độ pH của chế phẩm polyacrylamit đã glyoxyl hoá (GPAM) theo sáng chế được kiểm soát bằng cách sử dụng dung dịch axit đậm, tùy ý cả axit vô cơ như axit sulphuric, mà được bổ sung sau khi glyoxyl hoá vào chế phẩm nước này. Axit đậm là được ưu tiên bởi vì nó tạo ra tác dụng đậm trong khoảng pH axit, là điều mong muốn với độ bền của chế phẩm, và nó cũng có thể giúp làm dừng phản ứng glyoxyl hoá khi được sử dụng riêng rẽ, hoặc cùng với axit vô cơ. Thông thường, dung dịch axit đậm là dung dịch nước chứa axit hữu cơ và/hoặc muối của nó. Theo một phương án của sáng chế, dung dịch axit đậm bao gồm axit formic hoặc axit xitric, hoặc muối bất kỳ của nó, như natri formiat hoặc natri xitrat. Dung dịch chứa axit formic tốt hơn là với lượng nằm trong khoảng từ 10-200 mmol/l và tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 20-150 mmol/l, hoặc axit xitric tốt hơn là với lượng 5-100 mmol/l và tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 10-60 mmol/l. Dung dịch đậm làm tăng độ bền của dung dịch nước của chế phẩm GPAM bằng cách ngăn ngừa trị số pH bị tăng quá mức trong thời gian bảo quản ít nhất là 30 hoặc 60 ngày và còn ngăn ngừa việc tạo thành gel. Thông thường, độ pH của chế phẩm được điều chỉnh đến giữa 2,2 và 4,0 bằng cách sử dụng dung dịch axit đậm. Nếu độ pH của chế phẩm nước cao hơn 3,5 hoặc đặc biệt là cao hơn 4,0, sẽ có nguy cơ tạo thành gel.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, chế phẩm nước chứa polyme polyacrylamit glyoxyl hoá cation chứa

- polyme polyacrylamit glyoxyl hoá có mật độ điện tích cation nằm trong khoảng từ 0,8 – 1,8 meq/g polyme khô, với hàm lượng khô nằm trong khoảng từ 5 – 15 %, ,

được điều chế bằng phương pháp bao gồm các bước:

- cho glyoxal phản ứng với polyme bazơ polyacrylamit trong dung dịch kiềm trong nước, trong đó polyme bazơ polyacrylamit chứa ít nhất 9 % mol monome cation được chọn từ dialyldimetylmoni clorua (DADMAC), 3-(acrylamidopropyl)trimetylmoni clorua (APTAC), 3-(metacrylamidopropyl)trimetylmoni clorua (MAPTAC) và hỗn hợp của chúng, và trong đó polyme bazơ polyacrylamit có độ nhớt nằm trong khoảng từ 50 - 170 mPas, tốt hơn là 60 - 150 mPas và tốt hơn nữa nằm trong khoảng từ 70 – 130 mPas được

đo ở 25 °C bằng cách sử dụng nhớt kế Brookfield với hàm lượng chất rắn là 40 %, và

- dùng phản ứng glyoxyl hoá, khi dung dịch nước có độ nhớt nằm trong khoảng từ 17 – 27 mPas và tốt hơn là 20 – 25 mPas được đo ở 25 °C bằng cách sử dụng nhớt kế Brookfield bằng cách bổ sung dung dịch axit đậm, và tuỳ ý axit vô cơ, vào chế phẩm nước này để làm ổn định độ pH nằm trong khoảng từ 2,2 – 4,0.

Theo một phương án được ưu tiên, chế phẩm nước chứa polyme polyacrylamit glyoxyl hoá cation còn chứa glyoxal chưa phản ứng với lượng nhỏ hơn 1 % khối lượng tính theo tổng khối lượng của chế phẩm.

Sáng chế cũng đề xuất việc làm tăng đặc tính độ bền như độ bền khô, độ bền ướt tạm thời và đặc tính độ bền kéo căng, của giấy, cactông hoặc các sản phẩm tương tự, bao gồm các bước

- thu xơ nguyên liệu,
- bổ sung chế phẩm polyme polyacrylamit glyoxyl hoá theo mục bất kỳ của sáng chế vào xơ nguyên liệu, và
- tạo hình xơ nguyên liệu thành giấy, cactông hoặc các sản phẩm tương tự.

Chế phẩm polyme polyacrylamit glyoxyl hoá cation có thể được bổ sung với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 – 4 kg ở dạng chế phẩm khô/tán nguyên liệu khô, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1-3 kg ở dạng chế phẩm khô/tán nguyên liệu khô. Chế phẩm GPAM theo sáng chế có thể được bổ sung vào nguyên liệu dưới dạng dung dịch nước mà không pha loãng sơ bộ bất kỳ. Theo một phương án của sáng chế, chế phẩm GPAM có thể được bổ sung vào xơ nguyên liệu bao gồm ít nhất 50 % khối lượng là bột giấy kraft chưa tẩy trắng, bột giấy kraft tẩy trắng hoặc bột giấy tái chế. Theo một phương án của sáng chế, xơ nguyên liệu có điện thế zeta nằm trong khoảng từ -25 mV - +10 mv, tốt hơn là nằm trong khoảng từ -15 mV - +10 mV, trước khi bổ sung chế phẩm polyme polyacrylamit glyoxyl hoá cation. Đặc biệt, nguyên liệu xơ tái sinh có thể có điện thế zeta gần đến không, trong trường hợp đó không thể bổ sung nhựa làm

bền cation với lượng đủ để tạo ra độ bền yêu cầu. GPAM cation trung bình theo sáng chế có thể được sử dụng với liều lượng cao hơn, mà không cation hoá quá mức, vì vậy nó đặc biệt có lợi cho xơ nguyên liệu có điện thế zeta đã định, và với xơ nguyên liệu chứa nguyên liệu xơ tái sinh với lượng cao hơn, thậm chí lên đến 100%. Theo một phương án, điện thế zeta của xơ nguyên liệu là âm. Khi chế phẩm polyme polyacrylamit glyoxyl hoá cation được bổ sung vào xơ nguyên liệu có điện thế zeta âm, đặc biệt độ bền ướt tạm thời tốt và độ bền khô thu được cho giấy hoặc cáctông. Chế phẩm GPAM theo sáng chế có mật độ điện tích cation có khả năng tạo ra liều lượng tối ưu của chế phẩm GPAM trong nguyên liệu để đạt được độ bền khô hoặc độ bền ướt tạm thời thoả đáng.

Chế phẩm polyme polyacrylamit glyoxyl hoá theo sáng chế có thể được bổ sung vào xơ nguyên liệu ở vị trí thích hợp bất kỳ, ví dụ, ở vị trí đầu ướt thích hợp bất kỳ, để tạo ra giấy hoặc sản phẩm xơ nguyên liệu với độ bền được gia tăng. Xơ nguyên liệu có thể cũng be được gọi là vữa bột giấy hoặc huyền phù bột giấy. Chế phẩm GPAM theo sáng chế có thể được bổ sung vào quy trình sản xuất giấy tại điểm bất kỳ tại đó chất phụ gia độ bền thường được bổ sung. Tốt hơn là chế phẩm này được bổ sung dưới dạng dung dịch nước. Chế phẩm GPAM có thể được bổ sung vào thời điểm bất kỳ trước khi súc giấy giấy được tạo thành. Việc bổ sung chế phẩm polyme polyacrylamit glyoxyl hoá có thể được tiến hành với nguyên liệu dày hoặc nguyên liệu mỏng. Tốt hơn nếu thời gian giữa bước bổ sung và tạo hình súc giấy giấy nhỏ hơn 20 phút. Điểm bổ sung điển hình là bơm bể chứa hoặc bơm cánh quạt thùng đầu. Chất phụ gia độ bền anion tùy ý có thể được bổ sung trước hoặc sau khi bổ sung GPAM. GPAM có thể được dùng liều lượng dưới dạng nồng độ gốc hoặc nó có thể được pha loãng thêm để cải thiện việc trộn vào nguyên liệu.

Theo phương án ví dụ, phương pháp này bao gồm các bước: tạo thành huyền phù nước chứa xơ xenlulo, như bột giấy, bổ sung một lượng chế phẩm GPAM vào huyền phù này, tạo hình xơ xenlulo thành tấm và sấy khô tấm này để tạo ra giấy.

Chế phẩm theo sáng chế thích hợp để cải thiện làm tăng độ bền khô của giấy ăn, cactông hoặc giấy mịn.

Phương pháp theo sáng chế có thể được áp dụng cho mọi loại quy trình sản xuất giấy và cactông bất kỳ. Tất cả các loại và loại giấy và cactông thích hợp bao gồm, ví dụ như, giấy báo, tấm lót, cactông làm hộp, sóng trung bình, cactông bìa màu trắng, cactông lõi, giấy ăn, giấy mịn, giấy siêu láng (super calendered - SC), giấy tráng nhẹ (light weight coated – LWC), giấy làm túi, và giấy kraft, và các nguyên liệu giấy khác.

Sáng chế có thể được hiểu rõ hơn nhờ các ví dụ sau đây, các ví dụ này được thiết lập chỉ nhằm mục đích minh họa mà không nhằm giới hạn sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các phương pháp phân tích

- Hàm lượng khô được xác định bằng Mettler Toldedo HR73 thiết bị sấy khô hồng ngoại, ở 150 °C.
- Độ nhớt được xác định bằng nhớt kế Brookfield DV1, được lắp với bộ tiếp hợp mẫu nhỏ, trục quay là SC4-S18, tối đa vận tốc quay, nhiệt độ là 25 °C.
- Độ pH được xác định với pH kế hiệu chỉnh được.
- Phân tử lượng trung bình khối (MW) được xác định bằng Sắc ký loại trừ theo kích thước (SEC) sử dụng thiết bị sắc ký Agilent 1100 SE với bơm tích hợp, thiết bị lấy mẫu tự động và thiết bị khử khí. Chất rửa giải là dung dịch đệm (0,3125 M CH₃COOH + 0,3125 M CH₃COONa) với lưu lượng 0,5 ml/phút ở 35 °C. Hàm lượng mẫu điển hình nằm trong khoảng từ 2 - 4 mg/ml, với thể tích bơm là 50 µl. Etylen glycol (1mg/ml) được sử dụng làm chất đánh dấu dòng. Bộ cột này gồm có ba cột (cột bảo vệ TSKgel PWXL và hai cột TSKgel GMPWXL). Cảm biến chỉ số khúc xạ của Agilent được sử dụng để phát hiện (T = 35 °C). Phân tử lượng được xác định bằng cách sử dụng sự hiệu

chính thông thường (cột) với tiêu chuẩn phân bố phân tử lượng hẹp poly(etylen oxit)/poly(etylen glycol) (Polymer Standards Service).

- Glyoxal chưa phản ứng được xác định bằng cách sử dụng phương pháp được mô tả trong bài báo Zhu *et al.* “HPLC determination of glyoxal in aldehyde solution with 3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazone” (Front. Chem. Sci. Eng. 2011, 5(1): 117–121) bằng cách sử dụng UPLC. 1,2 ml nước pha loãng mẫu hoặc glyoxal chuẩn được pha loãng đến 20 ml với dung dịch MBTH vừa điều chế, và giữ trong bể nước ở 70 °C trong 110 min để tạo thành diazin màu vàng. Phân tích bằng Acquity UPLC BEH C18 1,7 µm, 2,1mmx50mm, bơm 2 µl, 0,4 ml/phút ; phát hiện UV ở 410 nm.
- Acrylamit dư được xác định bằng HPLC.

Ví dụ 1

Polyme bazơ polyacrylamit (BP-1) dùng cho GPAM loại 1 (hàm lượng DADMAC 12,5 % mol monome (42,0 % khối lượng monome))

Nước (140 g), dialyldimethylamoni clorua (DADMAC) 65 % khối lượng dung dịch nước (31,0 g), dietylntriaminpenta-axit axetic (DTPA) 40 % khối lượng dung dịch nước (0,52 g), và axit xitric (0,84 g) được nạp vào bình phản ứng thủy tinh loại 1 lit, được lắp khuấy cơ và áo bao để gia nhiệt và làm mát. Độ pH được điều chỉnh đến 4,5 - 5,0 bằng dung dịch natri hydroxit (20 % khối lượng). Hỗn hợp này được đun nóng đến 100 °C. Cho dòng nitơ nhỏ vào. Acrylamit (AMD) 50 % khối lượng dung dịch nước (459 g) và DADMAC 65 % khối lượng dung dịch nước (84,2 g) được nạp vào bể monome và trộn trong 5 phút. Dung dịch amoni persulfat (APS) được làm thành bể chất xúc tác 1 bằng cách hoà tan APS (4,76 g) trong nước (35,0 g). Dung dịch natri metabisulfit (MBS) được làm thành bể chất xúc tác 2 bằng cách hoà tan MBS (9,59 g) trong nước (34,2 g). Việc nạp chất xúc tác 1 (APS), chất xúc tác 2 (MBS), và hỗn hợp monome (AMD/DADMAC) được bắt đầu đồng thời, khi nước được đun sôi/hồi lưu rõ ràng và nhiệt độ là 100 °C. Thời gian phản ứng bắt đầu. Thời gian nạp cho chất xúc tác 1 (APS) là 130 phút. Thời gian nạp cho chất xúc tác 2

(MBS) là 120 phút. Thời gian nạp cho hỗn hợp monome (AMD/DADMAC) là 105 phút. Nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng được giữ ở 100 °C và hỗn hợp phải được hồi lưu trong khi nạp chất xúc tác và monome. Hỗn hợp phản ứng được giữ ở 100 °C trong 45 phút, khi kết thúc việc nạp chất xúc tác 1. Sản phẩm (BP-1) được làm mát xuống dưới 25 °C.

Hàm lượng khô của BP-1 là 40,0 % khối lượng, độ nhớt của dung dịch là 159 mPas và độ pH là 3,8. Phân tử lượng trung bình (MW) là 8400 g/mol theo phân tích SEC. Acrylamit không phản ứng không phát hiện được trong dung dịch polyme và lượng này nhỏ hơn giới hạn phát hiện là 5 mg/kg dung dịch. Acrylamit không phản ứng tương ứng với trị số nhỏ hơn 12,5 mg/kg nguyên liệu khô.

Chế phẩm polyme polyacrylamit glyoxyl hoá cation loại 1, glyoxyl hoá polyme bazơ BP-1

Sản phẩm GPAM được sản xuất theo quy trình sau. BP-1 và nước được định liều vào bình phản ứng. Trộn hỗn hợp này trong 5 phút. Độ pH được điều chỉnh đến 7 - 8 với dung dịch NaOH 10 % khối lượng (khoảng 1,2 g). Glyoxal được bổ sung vào bình phản ứng. Trộn hỗn hợp này trong 5 phút. Nhiệt độ được điều chỉnh đến 23 - 26 °C. Độ pH được điều chỉnh đến 8,7 – 9,2 với dung dịch NaOH 32 % khối lượng. Độ nhớt được theo dõi dưới dạng hàm số của thời gian phản ứng. Nếu độ pH giảm xuống nhỏ hơn 8,7, thì cần phải điều chỉnh lại nó đến 9,0 với dung dịch NaOH 32 % khối lượng. Tổng lượng dung dịch NaOH 32 % là khoảng 4 g. Nhiệt độ được giữ ở 23 - 26 °C trong phản ứng glyoxyl hoá. Khi độ nhớt được tăng đến trị số đích, thì phản ứng được dừng bằng cách bổ sung ngay lập tức dung dịch axit sulphuric (20 % khối lượng) và/hoặc axit formic và độ pH bị giảm xuống khoảng 3,0. Hàm lượng khô, độ nhớt, độ pH và glyoxal chưa phản ứng và MW_r được xác định.

Lượng nguyên liệu, tỷ lệ mol glyoxal với amit trong polyme bazơ và hàm lượng glyoxal vào lúc bắt đầu được thể hiện trong Bảng 1. Trị số xác định được thể

hiện trong Bảng 2. Sản phẩm GPAM 1-A và 1-B là các sản phẩm tham chiếu không được đệm.

Bảng 1. GPAM loại 1.

Sản phẩm	GPAM 1-A	GPAM 1-B	GPAM 1-C	GPAM 1-D	GPAM 1-E	GPAM 1-F
Hợp chất	Lượng, g	Lượng, g	Lượng, g	Lượng, g	Lượng, g	Lượng, g
BP-1 (40,0 % khối lượng)	177,1	179,6	182,9	180,6	181,9	177,1
Nước	734,4	734,4	734,4	737,7	737	735,7
Glyoxal (40,0 % khối lượng)	66,52	64,06	64,1	63,0	61,9	66,5
Axit formic (25 % khối lượng)	0,0	0,0	3,7	3,7	4,2	5,6
Tỷ lệ mol, Glyoxal/Amit	0,64	0,61	0,61	0,60	0,58	0,64
Glyoxal vào thời điểm ban đầu, % khối lượng	2,66	2,56	2,56	2,52	2,47	2,66

Bảng 2. Trị số xác định được của GPAM loại 1.

Sản phẩm	Axit formic	Hàm lượng khô	Độ nhớt	Độ pH	Mật độ điện tích (mili đương lượng/g , khô)	Glyoxal chưa phản ứng trong chế phẩm (%)	Glyoxal chưa phản ứng so với tổng lượng glyoxal (%)
GPAM 1-A	0	10,0	22	3,1	~ 0,95	0,99	37
GPAM 1-B	0	10,1	18	3,1	~ 0,95	0,99	39
GPAM 1-C	20	9,9	26	3,0	~ 0,95	0,98	38
GPAM 1-D	20	9,7	26	3,0	~ 0,95	0,93	37
GPAM 1-E	23	9,7	24	3,0	~ 0,95	0,90	36
GPAM 1-F	31	10,0	24	3,0	~ 0,95	0,98	37

Phân tử lượng trung bình khối MW của GPAM 1-A là 464 200 g/mol và GPAM 1-B là 460 250 g/mol. Dựa trên hàm lượng khô và độ nhớt tương tự của các mẫu trong Bảng 2, tầm ảnh hưởng của phân tử lượng trung bình khối Mw của mẫu cũng có thể được cho là tương tự.

Chế phẩm polyme polyacrylamit glyoxyl hoá cation với hàm lượng khô khoảng 10 % và lượng glyoxal chưa phản ứng so với tổng lượng glyoxal nhỏ hơn 40 % có lượng glyoxal chưa phản ứng nhỏ hơn 1 % khối lượng tính theo tổng khối lượng của chế phẩm.

Sản phẩm GPAM loại 1 được bảo quản ở 23 °C và 35 °C. Độ pH và độ nhớt được xác định trong quá trình bảo quản. Độ pH và độ nhớt được xác định ở 25 °C. Kết quả được thể hiện trong Bảng 3 và 4.

Bảng 3. Độ ổn định pH của GPAM loại 1 chưa được đệm trong quá trình bảo quản ở 23 °C và 35 °C.

Sản phẩm	GPAM 1-A	GPAM 1-A	GPAM 1-B	GPAM 1-B
Thời gian/ngày	23 °C	35 °C	23 °C	35 °C
0	3,1	3,1	3,1	3,1
6	3,6	4,2	3,6	4,2
19	3,9	4,6	3,8	4,6
30	-	-	4,1	-

Bảng 4. Độ ổn định pH của GPAM loại 1 đã được đệm trong quá trình bảo quản ở 35 °C.

Sản phẩm	GPAM 1-C	GPAM 1-D	GPAM 1-E	GPAM 1-F
Glyoxal/AMD	0,61	0,60	0,58	0,64
Chất rắn khô, %	9,9	9,7	9,7	10,0
Axit formic, mM	20	20	23	31
Thời gian/ngày	Độ pH	Độ pH	Độ pH	Độ pH
0	3,0	3,0	3,0	3,0
8	3,3	3,2	3,2	3,0
20	3,3	3,2	3,1	3,0
33	3,3	3,2	3,1	3,0
49	-	-	3,3	3,1
60	-	-	3,3	3,1

Độ pH của chế phẩm polyme polyacrylamit glyoxyl hoá cation chưa được đệm biến đổi tăng trong quá trình bảo quản. Tốc độ biến đổi tăng nhanh ở nhiệt độ cao hơn. Dung dịch đệm tạo điều kiện cho việc giữ độ pH nhỏ hơn 4 trong 60 ngày ở 35 °C.

Dung dịch đệm cải thiện độ bền bảo quản của sản phẩm GPAM được thể hiện trong Bảng 5.

Bảng 5. Độ ổn định độ nhớt của GPAM loại 1 trong quá trình bảo quản ở 35 °C.

Sản phẩm	GPAM 1-A	GPAM 1-B	GPAM 1-C	GPAM 1- D	GPAM 1-E	GPAM 1-F
Glyoxal/AMD	0,64	0,61	0,61	0,60	0,58	0,64
Chất rắn khô, %	10,0	10,1	9,9	9,7	9,7	10,0
Axit formic, mM	0	0	20	20	23	31
Số ngày ở 35 °C	mPas	mPas	mPas	mPas	mPas	mPas
0	22	18	26	26	24	24
6	23	18	-	-	-	-
8	-	-	28	25	22	23
19	Gel	27	-	-	-	-
20		-	36	28	24	25
30		Gel	-	-	-	-
33			75	35	27	27
49			Gel	Gel	39	35
60					71	44

Ví dụ 2

Polyme bazơ polyacrylamit (BP-2) dùng cho GPAM loại 2 (hàm lượng DADMAC 14,3 % mol monome (27,5 % khối lượng monome))

Nước (148 g), dialyldimethylamoni clorua (DADMAC) 65 % khối lượng dung dịch nước (32,1 g), diethyltriaminpenta-axit axetic (DTPA) 40 % khối lượng dung dịch nước (0,50 g), và axit xitric (0,81 g) được nạp vào bình phản ứng. Độ pH được điều chỉnh đến 4,5 - 5,0 bằng dung dịch natri hydroxit (20 % khối lượng). Hỗn hợp này được đun nóng đến 100 °C. Cho dòng nitơ nhỏ vào. Acrylamit (AMD) 50 % khối lượng dung dịch nước (444 g) và DADMAC 65 % khối lượng dung dịch nước (97,4 g) được nạp vào bể monome và trộn trong 5 phút. Dung dịch amoni persulfat (APS) được làm thành bể chất xúc tác 1 bằng cách hoà tan APS (5,4 g) trong nước (35,0 g). Dung dịch natri metabisulfit (MBS) được làm thành bể chất xúc tác 2 bằng cách hoà tan MBS (10,9 g) trong nước (34,2 g). Việc nạp chất xúc tác 1 (APS), chất xúc tác 2 (MBS), và hỗn hợp monome (AMD/DADMAC) được bắt đầu đồng thời, khi nước được đun sôi/hồi lưu rõ ràng và nhiệt độ là 100 °C. Thời gian phản ứng bắt đầu. Thời gian nạp cho chất xúc tác 1 (APS) là 130 phút. Thời gian nạp cho chất xúc tác 2 (MBS) là 120 phút. Thời gian nạp cho hỗn hợp monome (AMD/DADMAC) là 105 phút. Nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng được giữ ở 100 °C và hỗn hợp phải được hồi lưu trong khi nạp chất xúc tác và monome. Hỗn hợp phản ứng được giữ ở 100 °C trong 45 phút, khi kết thúc việc nạp chất xúc tác 1. Sản phẩm được làm mát xuống dưới 25 °C và tiếp theo phân tích.

Hàm lượng khô là 40,0 % khối lượng, độ nhớt của dung dịch là 117 mPas và độ pH là 3,5. Acrylamit không phản ứng không phát hiện được trong dung dịch polyme và lượng này nhỏ hơn giới hạn phát hiện là 5 mg/kg dung dịch. Acrylamit không phản ứng tương ứng với trị số nhỏ hơn 12,5 mg/kg nguyên liệu khô.

Chế phẩm polyme polyacrylamit glyoxyl hoá cation loại 2, glyoxyl hoá polyme bazơ BP-2

Sản phẩm GPAM được sản xuất theo quy trình sau. BP-2 và nước được định liều vào bình phản ứng. Trộn hỗn hợp này trong 5 phút. Độ pH được điều chỉnh đến 7 - 8 với dung dịch NaOH 10 % khối lượng (khoảng 1,2 g). Glyoxal được bổ sung vào bình phản ứng. Trộn hỗn hợp này trong 5 phút. Nhiệt độ được điều chỉnh đến 23 - 26 °C. Độ pH được điều chỉnh đến 8,7 – 9,2 với dung dịch NaOH 32 % khối lượng. Độ nhớt được theo dõi dưới dạng hàm số của thời gian phản ứng. Nếu độ pH giảm xuống nhỏ hơn 8,7, thì cần phải điều chỉnh lại nó đến 9,0 với dung dịch NaOH 32 % khối lượng. Tổng lượng dung dịch NaOH 32 % là khoảng 4 g. Nhiệt độ được giữ ở 23 - 26 °C trong phản ứng glyoxyl hoá. Khi độ nhớt được tăng đến trị số đích, thì phản ứng được dừng lại bằng cách bổ sung ngay lập tức axit formic (99 %). Hàm lượng khô, độ nhớt, pH và glyoxal tự do (glyoxal chưa phản ứng) được xác định.

Lượng nguyên liệu, tỷ lệ mol glyoxal với amit trong polyme bazơ và hàm lượng glyoxal vào lúc bắt đầu được thể hiện trong Bảng 6. Trị số xác định được thể hiện trong Bảng 7. Độ bền bảo quản của Sản phẩm GPAM được thể hiện trong Bảng 8 và 9.

Bảng 6. GPAM loại 2.

Sản phẩm	GPAM 2-A	GPAM 2-B	GPAM 2-C
Hợp chất	Lượng, g	Lượng, g	Lượng, g
BP-2 (40 % khối lượng), g	184,6	186,2	187,9
Nước, g	744,2	744,2	744,0
Glyoxal (40 % khối lượng), g	62,1	60,5	59,0
Axit formic (99 %), g	4,2	4,2	4,2
Tỷ lệ mol glyoxal/Amit	0,60	0,58	0,56
Glyoxal vào thời điểm ban đầu, % khối lượng	2,48	2,42	2,36

Bảng 7. Trị số xác định được của GPAM loại 2.

Sản phẩm	GPAM 2-A	GPAM 2-B	GPAM 2-C
Tỷ lệ mol glyoxal/AMD	0,60	0,58	0,56
Axit formic, mM	90	90	90
Chất rắn khô, %	9,91	10,1	10,2
Độ nhớt, mPas	24,2	23,5	23
Độ pH	3,0	3,0	3,0
Mật độ điện tích, meq/g, khô	~ 1,2	~ 1,2	~ 1,2
Glyoxal chưa phản ứng trong chế phẩm, %	0,80	0,77	0,81
Glyoxal chưa phản ứng so với tổng lượng glyoxal, %	32,0	31,8	34,1

Bảng 8. Độ nhớt và độ ổn định pH của GPAM loại 2 trong quá trình bảo quản ở 35 °C.

Thời gian bảo quản	GPAM 2- A	GPAM 2-A	GPAM 2-B	GPAM 2-B	GPAM 2-C	GPAM 2-C
Ngày	Độ nhớt, mPas	Độ pH	Độ nhớt, mPas	Độ pH	Độ nhớt, mPas	Độ pH
0	24,2	3,0	23,5	3,00	23,0	3,00
23	22,2	3,16	21,0	3,21	22,3	3,17
57	24,4	3,29	23,7	3,30	26,4	3,26
86	24,9	3,25	24,5	3,27	28,9	3,28
104	25,1	3,26	23,5	3,28	23,9	3,27

GPAM với hàm lượng glyoxal chưa phản ứng ít hơn 1,0 % khối lượng và độ bền bảo quản ở 35 °C trên 100 ngày có thể được duy trì khi độ nhớt của polyme bazơ polyacrylamit nhỏ hơn 120 mPas với hàm lượng 40 % và lượng glyoxal chưa phản ứng nhỏ hơn 35 % khối lượng của tổng lượng glyoxal và GPAM được thêm.

Bảng 9. Độ nhớt và độ ổn định pH của GPAM loại 2 trong quá trình bảo quản ở 23 °C.

Thời gian bảo quản	GPAM 2-A	GPAM 2-A	GPAM 2-B	GPAM 2- B	GPAM 2- C	GPAM 2-C
Ngày	Độ nhớt, mPas	Độ pH	Độ nhớt, mPas	Độ pH	Độ nhớt, mPas	Độ pH
0	24,2	3,0	23,5	3,0	23,0	3,0
23	22,9	3,15	21,6	3,14	21,5	3,12
63	24,2	3,31	22,8	3,32	23,1	3,27
86	24,7	3,27	23,3	3,29	23,2	3,27
104	25,1	3,28	24,6	3,31	33,3	3,28

Ví dụ 3

Polyme bazơ polyacrylamit (BP-3) dùng cho GPAM loại 3 (hàm lượng DADMAC 24,2 % mol của monome (42,0 % khối lượng của monome))

Nước (168 g), dialyldimethylamoni clorua (DADMAC) 65 % khối lượng dung dịch nước (53,2 g), dietyltriaminpenta-axit axetic (DTPA) 40 % khối lượng dung dịch nước (0,62 g), và axit xitric (0,81 g) được nạp vào bình phản ứng. Độ pH được điều chỉnh đến 4,5 - 5,0 bằng dung dịch natri hydroxit (20 % khối lượng). Hỗn hợp này được đun nóng đến 100 °C. Cho dòng nitơ nhỏ vào. Acrylamit (AMD) 50 % khối lượng dung dịch nước (356,6 g) và DADMAC 65 % khối lượng dung dịch nước (144,7 g) được nạp vào bể monome và trộn trong 5 phút. Dung dịch amoni persulfat (APS) được làm thành bể chất xúc tác 1 bằng cách hoà tan APS (4,4 g) trong nước (32,3 g). Dung dịch natri metabisulfite (MBS) được làm thành bể chất xúc tác 2 bằng cách hoà tan MBS (8,8 g) trong nước (31,5 g). Việc nạp chất xúc tác 1 (APS), chất xúc tác 2 (MBS), và hỗn hợp monome (AMD/DADMAC) được bắt đầu đồng thời, khi nước được đun sôi/hồi lưu rõ ràng và nhiệt độ là 100 °C. Thời gian phản ứng bắt đầu. Thời gian nạp cho chất xúc tác 1 (APS) là 130 phút. Thời gian nạp cho chất xúc tác 2 (MBS) là 120 phút. Thời gian nạp cho hỗn hợp monome (AMD/DADMAC) là 105 phút. Nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng được giữ ở 100 °C và hỗn hợp phải được hồi lưu trong khi nạp chất xúc tác và monome. Hỗn hợp phản ứng được giữ ở 100 °C trong 45 phút, khi kết thúc việc nạp chất xúc tác 1. Sản phẩm được làm mát xuống dưới 25 °C và tiếp theo phân tích.

Hàm lượng khô là 40,0 % khối lượng, độ nhớt của dung dịch là 99 mPas và độ pH là 3,9. Acrylamit không phản ứng không phát hiện được trong dung dịch polyme và lượng này nhỏ hơn giới hạn phát hiện là 5 mg/kg dung dịch. Acrylamit không phản ứng tương ứng với trị số nhỏ hơn 12,5 mg/kg nguyên liệu khô.

Chế phẩm polyme polyacrylamit glyoxyl hoá cation loại 3, glyoxyl hoá polyme bazơ BP-3

Sản phẩm GPAM được sản xuất bằng cách sử dụng quy trình được mô tả trong Ví dụ 2. Lượng nguyên liệu, tỷ lệ mol glyoxal với amit trong polyme bazo polyacrylamit và hàm lượng glyoxal vào lúc bắt đầu được thể hiện trong Bảng 10. Trị số xác định được thể hiện trong Bảng 11. Độ bền bảo quản của sản phẩm GPAM được thể hiện trong Bảng 12.

Bảng 10. GPAM loại 3.

Sản phẩm	GPAM 3-A	GPAM 3-B
Hợp chất	Lượng, g	Lượng, g
BP-3 (40 % khối lượng)	189,0	191,4
Nước	746,3	746,3
Glyoxal (40 % khối lượng)	57,8	55,5
Axit formic (99 %)	1,86	1,86
Tỷ lệ mol glyoxal/Amit	0,68	0,64
Glyoxal vào thời điểm ban đầu, % khối lượng	2,31	2,22

Bảng 11. Trị số xác định được của GPAM loại 3.

Sản phẩm	GPAM 3-A	GPAM 3-B
Tỷ lệ mol glyoxal/AMD	0,68	0,64
Axit formic, mM	40	40
Chất rắn khô, %	9,97	9,90
Độ nhớt, mPas	24,3	23,4
Độ pH	2,99	3,00
Mật độ điện tích, meq/g, khô	~ 1,8	~ 1,8
Glyoxal chưa phản ứng trong chế phẩm, %	0,87	0,81
Glyoxal chưa phản ứng so với tổng lượng glyoxal, %	37,7	36,5

Bảng 12. Độ nhớt và độ ổn định pH của GPAM loại 3 trong quá trình bảo quản ở 23 °C.

Thời gian bảo quản	GPAM 3-A	GPAM 3-A	GPAM 3-B	GPAM 3-B
Ngày	Độ nhớt, mPas	Độ pH	Độ nhớt, mPas	Độ pH
0	24,3	2,99	23,4	3,00
37	22,4	3,22	22,2	3,22
120	22,8	3,31	21,8	3,31

Thu được dung dịch GPAM với hàm lượng glyoxal chưa phản ứng nhỏ hơn 1,0 % khối lượng và độ bền bảo quản ở 23 °C lớn hơn 120 ngày khi lượng glyoxal chưa phản ứng nhỏ hơn 40 % của tổng lượng glyoxal.

Ví dụ 4: Ví dụ ứng dụng

Bột giấy thử nghiệm gồm 70 % bột giấy kraft gỗ cứng cây bạch đàn tẩy trắng mức độ tinh chế SR 23 và 30 % bột giấy kraft cây thông tẩy trắng mức độ tinh chế SR 20. Các đặc tính của hỗn hợp bột giấy được thể hiện trong Bảng 13.

Bảng 13. Đặc tính của hỗn hợp bột giấy.

Độ pH	6,81
Độ đục, NTU	0,8
Độ dẫn điện, $\mu\text{S}/\text{cm}$	1099
Nhu cầu cation, $\mu\text{eqV}/\text{l}$	18,28
Điện thế zeta, mV	-18,0
Độ đặc, g/l	4,9

Để điều chế tấm giấy trong phòng thí nghiệm, nguyên liệu được pha loãng đến độ đặc 0,5 % bằng nước được kiểm soát độ dẫn điện và đối với bột giấy thử nghiệm có điện thế zeta, nguyên liệu được pha loãng đến độ đặc 2,0% bằng nước được kiểm

soát độ dẫn điện. Nước được kiểm soát độ dẫn điện được điều chế từ nước lấy từ vòi bằng cách bổ sung NaCl cho đến khi nước đạt đến độ dẫn điện 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Độ pH của bột giấy pha loãng được điều chỉnh đến 7,0 bằng NaOH. Chế phẩm gia cường được bổ sung 60 giây trước khi tạo hình tấm giấy. Các xeo giấy có khối lượng cơ bản là 80 g/m^2 được tạo thành bằng cách sử dụng thiết bị xeo Rapid Köthen với nước lấy từ vòi pha loãng theo tiêu chuẩn ISO 5269-2:2012. Khối lượng cơ bản của các tấm được điều chỉnh nhờ thể tích của nguyên liệu mỏng và lượng phần nguyên liệu được giữ không đổi. Các tấm được sấy khô trong các thiết bị sấy chân không trong 6 phút ở nhiệt độ 92°C và ở áp suất 1000mbar. Trước khi thử nghiệm trong phòng thí nghiệm, các tấm được điều hòa sơ bộ trong 24h ở 23°C trong độ ẩm tương đối 50 %, theo tiêu chuẩn ISO 187. Bột giấy và thiết bị thử nghiệm tấm và các tiêu chuẩn được nêu trong Bảng 14. Trị số độ bền được chú thích là độ bền chia cho khối lượng cơ bản của giấy/cáctông.

Bảng 14. Bột giấy và thiết bị thử nghiệm tấm và tiêu chuẩn.

Đặc tính/Số đo	Thiết bị/tiêu chuẩn
Độ pH	Knick Portamess 911
Độ đục (NTU)	WTW Turb 555IR
Độ dẫn (mS/cm)	Knick Portamess 911
Điện tích ($\mu\text{ekv}/\text{l}$)	Mütek PCD 03
Điện thế zeta (mV)	Mütek SZP-06
Độ đặc (g/l)	ISO 4119
Khối lượng cơ bản	Mettler Toledo / ISO 536
Hàm lượng tro, 525°C	ISO 1762
Trị số độ bền kéo ướt tức thì	Thiết bị kiểm tra kéo đứt Lorentzen & Wettre / ISO 3781:2011, thời gian nhúng 1 phút
Độ bền kéo đứt	Thiết bị kiểm tra kéo đứt Lorentzen & Wettre / ISO 1924-3

Các chế phẩm hoá học gia cường được thử nghiệm được thể hiện trong Bảng 15. GPAM tham khảo có mật độ điện tích 1,8 meq/g khô và hàm lượng glyoxal chưa phản ứng là 1,2 % khối lượng. Điểm thử nghiệm và kết quả được thể hiện trong Bảng

16. Điểm thử nghiệm 1-4 là các điểm tham chiếu. Trong Bảng 16, điện thế zeta của điểm thử nghiệm 4 là dương và chỉ ra rằng việc quá liều có thể gây ra các trở ngại như vấn đề tạo bột, chất lắng phủ hoặc tách tấm trong quá trình sản xuất giấy. Chế phẩm GPAM theo sáng chế tạo ra trị số độ bền kéo khô cao hơn với liều lượng 2-4 kg/t khô. Tương tự, độ bền kéo ướt tức thì với liều lượng 2-4 kg/t khô cũng hoặc tốt hơn.

Bảng 15. Chế phẩm thử nghiệm.

Chế phẩm	GPAM tham chiếu	GPAM 1-C	GPAM 1-E	GPAM 1-F
Nguyên liệu khô, %	12,5	9,9	9,7	10,0
Độ nhớt, mPas	23	26	24	24
Độ pH	3,4	3,0	3,0	3,0

Bảng 16. Điểm thử nghiệm và kết quả.

Thử nghiệm số	GPAM tham chiếu	GPAM 1-3	GPAM 1-6	GPAM 1-7	Điện thế zeta	Chỉ số độ bền kéo	Trị số độ bền kéo ướt
	kg/t khô	kg/t khô	kg/t khô	kg/t khô	mV	Nm/g	Nm/g
1	0				-90	45,4	0,9
2	1				-74	50,4	3,4
3	2				-38	53,0	5,0
4	4				11	57,5	6,7
5		1			-81	51,2	3,2
6		2			-67	55,0	5,0
7		4			-34	56,7	6,9
8			1		-82	48,9	3,3
9			2		-62	55,2	5,2
10			4		-25	57,0	7,5
11				1	-78	49,3	3,5
12				2	-61	54,9	5,2
13				4	-29	59,2	7,6

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm polyme polyacrylamit glyoxyl hoá cation, trong đó chế phẩm này chứa:

polyme polyacrylamit glyoxyl hoá có tỷ lệ mol glyoxal với đơn vị acrylamit nằm trong khoảng từ 0,50 – 0,65, phân tử lượng trung bình khối $MW > 250.000$ g/mol và mật độ điện tích cation nằm trong khoảng từ 0,8 meq/g – 1,8 meq/g polyme khô, với hàm lượng khô nằm trong khoảng từ 5 % – 15 %,

môi trường nước,

dung dịch axit đậm,

glyoxal chưa phản ứng với lượng nhỏ hơn 1 % khối lượng tính theo tổng khối lượng của chế phẩm; và

chế phẩm nước này có độ pH nằm trong khoảng từ 2,2 – 4,0.
2. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó hàm lượng khô của polyme polyacrylamit glyoxyl hoá tốt hơn là nằm trong khoảng từ 9 – 11 %.
3. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chế phẩm này có độ nhớt nhỏ hơn 80 mPas được đo ở 25 °C bằng cách sử dụng nhớt kế Brookfield sau 30 ngày.
4. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chế phẩm này có độ nhớt nhỏ hơn 50 mPas được đo ở 25 °C bằng cách sử dụng nhớt kế Brookfield sau 30 ngày bảo quản ở 35 °C hoặc sau 60 ngày bảo quản ở 23 °C.
5. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó polyme polyacrylamit glyoxyl hoá có mật độ điện tích cation nằm trong khoảng từ 1,0 meq/g – 1,7 meq/g polyme khô.
6. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chế phẩm nước này có độ pH nằm trong khoảng từ 2,8 – 3,5.
7. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó polyme polyacrylamit glyoxyl hoá có phân tử lượng trung bình khối $MW > 300.000$ g/mol.
8. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó chế phẩm này chứa ít hơn 50 % khối lượng glyoxal chưa phản ứng tính theo tổng glyoxal.
9. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó axit đậm là dung dịch nước chứa axit formic tốt hơn là với lượng 10 mmol/l-200 mmol/l, hoặc axit xitric tốt hơn là với lượng nằm trong khoảng từ 5 mmol/l-100 mmol/l.

10. Phương pháp sản xuất chế phẩm polyme polyacrylamit glyoxyl hoá cation theo điểm 1 trong nước, phương pháp này bao gồm các bước

cho glyoxal phản ứng với polyme bazơ polyacrylamit trong dung dịch kiềm trong nước, trong đó polyme bazơ polyacrylamit có phân tử lượng trung bình khối MW nằm trong khoảng từ 4.000 g/mol – 12.000 g/mol và chứa 9 %-20 % mol monome cation được chọn từ dialyldimethylamoni clorua (DADMAC), 3-(acrylamidopropyl)trimetyl-amoni clorua (APTAC), 3-(metacrylamidopropyl)trimetyl-amoni clorua (MAPTAC) và hỗn hợp của chúng, và trong đó polyme bazơ polyacrylamit có độ nhớt nằm trong khoảng từ 50 mPas - 170 mPas được đo ở 25 °C bằng cách sử dụng nhớt kế Brookfield với hàm lượng chất rắn là 40 %, và

dừng phản ứng glyoxyl hoá, khi dung dịch nước có độ nhớt nằm trong khoảng từ 17 mPas – 27 mPas được đo ở 25 °C bằng cách sử dụng nhớt kế Brookfield bằng cách bổ sung dung dịch axit đậm, và tuỳ ý axit vô cơ, vào chế phẩm nước chứa polyme polyacrylamit glyoxyl hoá để làm ổn định độ pH nằm trong khoảng từ 2,2 – 4,0.

11. Phương pháp theo điểm 10, trong đó polyme bazơ polyacrylamit chứa monome cation với lượng nằm trong khoảng từ 12 – 20 % mol.

12. Phương pháp theo điểm 10, trong đó polyme bazơ polyacrylamit có phân tử lượng trung bình khối MW nằm trong khoảng từ 6.000 g/mol – 10.000 g/mol.

13. Phương pháp làm tăng đặc tính độ bền của giấy, cáctông hoặc các sản phẩm tương tự, bao gồm các bước:

thu xơ nguyên liệu,

bổ sung chế phẩm polyme polyacrylamit glyoxyl hoá cation theo điểm 1 vào xơ nguyên liệu, và

tạo hình xơ nguyên liệu thành giấy, cáctông hoặc các sản phẩm tương tự.

14. Phương pháp theo điểm 13, trong đó xơ nguyên liệu có điện thế zeta nằm trong khoảng từ -25 mV - +10 mV trước khi bổ sung chế phẩm polyme polyacrylamit glyoxyl hoá cation.

15. Phương pháp theo điểm 14, trong đó điện thế zeta của xơ nguyên liệu là âm.
16. Phương pháp theo điểm 13, trong đó chế phẩm polyme polyacrylamit glyoxyl hoá được bổ sung với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 kg – 4 kg ở dạng chế phẩm khô/tán nguyên liệu khô.
17. Phương pháp theo điểm 13, trong đó chế phẩm polyme được bổ sung vào xơ nguyên liệu chứa ít nhất 50 % khối lượng là bột giấy kraft chưa tẩy trắng, bột giấy kraft tẩy trắng hoặc bột giấy tái chế.