

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 2/20 (2006.01)

D21H 21/10 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03810202.1

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1307206C

[22] 申请日 2003.5.6 [21] 申请号 03810202.1

[30] 优先权

[32] 2002.5.7 [33] EP [31] 02445055.3

[86] 国际申请 PCT/SE2003/000726 2003.5.6

[87] 国际公布 WO2003/095501 英 2003.11.20

[85] 进入国家阶段日期 2004.11.5

[73] 专利权人 阿克佐诺贝尔公司

地址 荷兰阿纳姆

[72] 发明人 O·斯特鲁克 C·普利兹比拉

A·希格尔 M·汉恩

D·鲁贝尔特 W·贾格尔

[56] 参考文献

CN1226564A 1999.8.25

US6262168B1 2001.7.17

US4929655A 1990.5.29

审查员 王 磊

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 刘明海

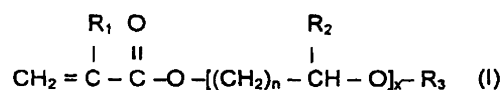
权利要求书 6 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

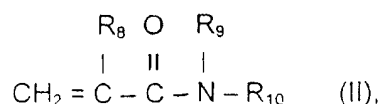
制备聚合物分散液的方法

[57] 摘要

本发明涉及制备含水聚合物分散液的方法，该方法包括在分散剂聚合物存在下，在水溶液中聚合一种或多种水溶性单体，其中所述分散剂聚合物是含至少一种阳离子单体和至少一种单体（它是丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸四氢糠酯或通式(I)的单体）的单体混合物(M)的共聚物，其中 R₁ 为氢或甲基，R₂ 为氢或 C₁-C₂ 烷基，R₃ 为氢、C₁-C₄ 烷基、苯基或苄基，n = 1-4，和 x = 1-50，其中单体混合物(M)基本上不含有在水中不可溶的单体，和/或可在基本上不含有有机溶剂的反应介质中通过聚合单体混合物(M)获得该分散剂聚合物。本发明还涉及含水聚合物分散液、该分散液的用途和生产纸张的方法。

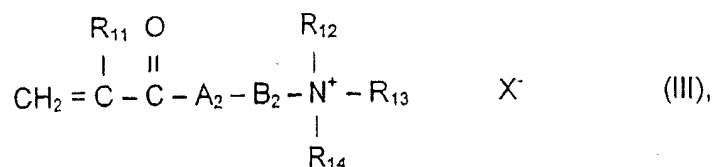


1. 一种制备含水聚合物分散液的方法，该方法包括在分散剂聚合物存在下，在盐的水溶液中聚合一种或多种水溶性单体(m)，其特征在于，所述一种或多种水溶性单体(m)包括非离子单体(m_1)和阳离子单体(m_2)，所述非离子单体(m_1)是通式(II)的单体：

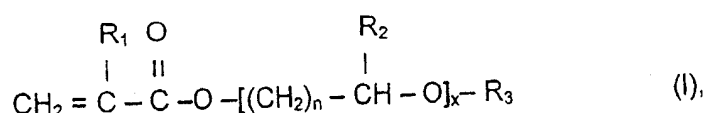


其中 R_8 为氢或甲基，和 R_9 与 R_{10} 彼此独立地为氢、 C_1 - C_2 烷基或异丙基，

所述阳离子单体(m_2)是通式(III)的单体：



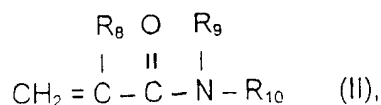
其中 R_{11} 为氢或甲基， R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 彼此独立地为氢、 C_1 - C_8 烷基或苄基， A_2 为氧或 NH， B_2 为 C_2 - C_4 烷基或 C_2 - C_4 羟烷基， X^- 为阴离子抗衡离子；和该分散剂聚合物是含至少一种阳离子乙烯基单体(m_3)和至少一种单体(m_4)的单体混合物(M)的共聚物，其中所述单体(m_4)是丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸四氢糠酯或通式(I)的单体：



其中 R_1 为氢或甲基， R_2 为氢或 C_1 - C_2 烷基， R_3 为氢、 C_1 - C_4 烷基、苯基或苄基， $n=1-4$ ，和 $x=1-50$ ，其中单体混合物(M)基本上不含有在水中不可溶的单体。

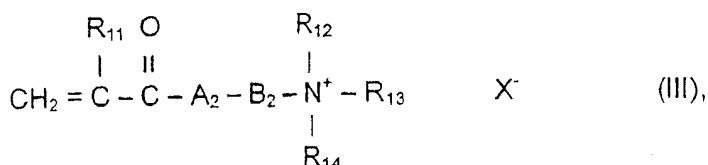
2. 一种制备含水聚合物分散液的方法，该方法包括在分散剂聚合物存在下，在盐的水溶液中聚合一种或多种水溶性单体(m)的步骤，其特征在于，所述一种或多种水溶性单体(m)包括非离子单体(m_1)和阳

离子单体 (m_2)，所述非离子单体 (m_1) 是通式 (II) 的单体：

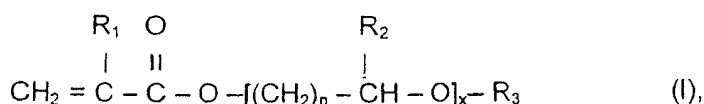


其中 R_8 为氢或甲基，和 R_9 与 R_{10} 彼此独立地为氢、 C_1 - C_2 烷基或异丙基，

所述阳离子单体 (m_2) 是通式 (III) 的单体：

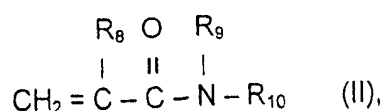


其中 R_{11} 为氢或甲基， R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 彼此独立地为氢、 C_1 - C_8 烷基或苄基， A_2 为氧或 NH， B_2 为 C_2 - C_4 烷基或 C_2 - C_4 羟烷基， X^- 为阴离子抗衡离子；和该分散剂聚合物是含至少一种阳离子乙烯基单体 (m_3) 和至少一种单体 (m_4) 的单体混合物 (M) 的共聚物，其中所述单体 (m_4) 是丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸四氢糠酯或通式 (I) 的单体：



其中 R_1 为氢或甲基， R_2 为氢或 C_1 - C_2 烷基， R_3 为氢、 C_1 - C_4 烷基、苯基或苄基， $n=1-4$ ，和 $x=1-50$ ，可在基本上不含有机溶剂的反应介质中通过聚合单体混合物 (M) 来获得该分散剂聚合物。

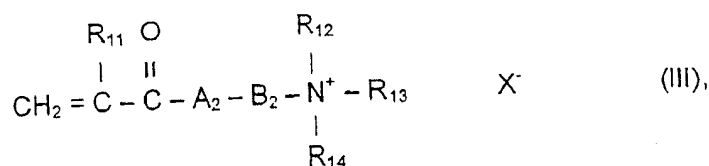
3. 一种制备含水聚合物分散液的方法，该方法包括在分散剂聚合物存在下，在盐的水溶液中聚合一种或多种水溶性单体 (m) 的步骤，其特征在于，所述一种或多种水溶性单体 (m) 包括非离子单体 (m_1) 和阳离子单体 (m_2)，所述非离子单体 (m_1) 是通式 (II) 的单体：



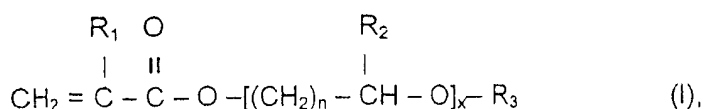
其中 R_8 为氢或甲基，和 R_9 与 R_{10} 彼此独立地为氢、 C_1 - C_2 烷基或异丙

基,

所述阳离子单体 (m_2) 是通式 (III) 的单体:



其中 R_{11} 为氢或甲基, R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 彼此独立地为氢、 C_1 - C_8 烷基或苄基, A_2 为氧或 NH , B_2 为 C_2 - C_4 烷基或 C_2 - C_4 羟烷基, X^- 为阴离子抗衡离子; 和该分散剂聚合物是含至少一种阳离子乙烯基单体 (m_3) 和至少一种单体 (m_4) 的单体混合物 (M) 的共聚物, 其中所述单体 (m_4) 是丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸四氢糠酯或通式 (I) 的单体:

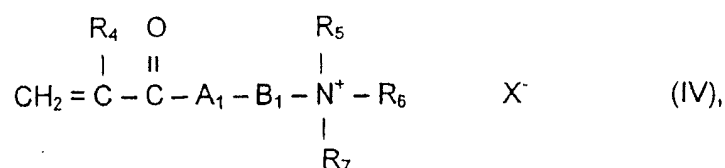


其中 R_1 为氢或甲基, R_2 为氢或 C_1 - C_2 烷基, R_3 为氢、 C_1 - C_4 烷基、苯基或苄基, $n=1-4$, 和 $x=1-50$, 可在含水反应介质中通过聚合单体混合物 (M) 来获得该分散剂聚合物。

4. 权利要求 1-3 任何一项的方法, 其特征在于, 分散剂聚合物为组合物形式, 所述组合物包括分散剂聚合物在其中生产的大部分的反应介质。

5. 权利要求 1-3 任何一项的方法, 其特征在于, 分散剂聚合物包括 (a) 90mol% 至 99mol% 属于阳离子单体 (m_3) 的单体, 和 (b) 1 mol% 至 10mol% 单体 (m_4)。

6. 权利要求 1-3 任何一项的方法, 其特征在于, 阳离子乙烯基单体 (m_3) 是二烯丙基二甲基氯化铵 (DADMAC)、乙烯基氯化吡啶鎓、N-乙烯基氯化咪唑鎓、乙烯基苄基三甲基氯化铵或具有通式 (IV):



其中 R_4 为氢或甲基, R_5 、 R_6 与 R_7 彼此独立地为氢、 C_1 - C_8 烷基或苄基,

A₁ 为 NH 或氧, B₁ 为 C₁-C₂ 烷基或 C₁-C₂ 羟烷基, X⁻ 为阴离子抗衡离子。

7. 权利要求 1-3 任何一项的方法, 其特征在于, 分散剂聚合物的重均分子量为 100000 至 2000000g/mol。

8. 权利要求 1-3 任何一项的方法, 其特征在于, 单体 (m₁) 与单体 (m₂) 之摩尔比为 92:8 到 85:15。

9. 权利要求 1-3 任何一项的方法, 其特征在于, 盐的溶液包括多价阴离子盐。

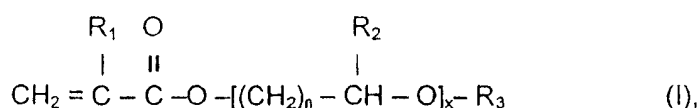
10. 权利要求 1-3 任何一项的方法, 其特征在于, 基于水的量, 盐的浓度为 15wt% 至 35wt%。

11. 可通过权利要求 1-10 任何一项的方法获得的含水聚合物分散液。

12. 可通过权利要求 1 的方法获得的含水聚合物分散液, 它包括:

(a) 分散的聚合物,

(b) 分散剂聚合物, 所述分散剂聚合物是含至少一种阳离子乙烯基单体 (m₃) 和至少一种单体 (m₄) 的单体混合物 (M) 的共聚物, 其中, 所述单体 (m₄) 是丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸四氢糠酯或通式 (I) 的单体:



其中 R₁ 为氢或甲基, R₂ 为氢或 C₁-C₂ 烷基, R₃ 为氢、C₁-C₄ 烷基、苯基或苄基, n=1-4, 和 x=1-50, 和

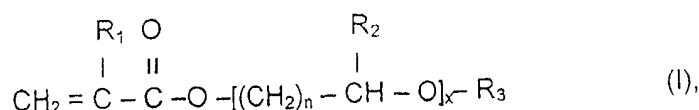
(c) 盐,

其中单体混合物 (M) 基本上不含有在水中不可溶的单体。

13. 可通过权利要求 2 的方法获得的含水聚合物分散液, 它包括:

(a) 分散的聚合物,

(b) 分散剂聚合物, 所述分散剂聚合物是含至少一种阳离子乙烯基单体 (m₃) 和至少一种单体 (m₄) 的单体混合物 (M) 的共聚物, 其中所述单体 (m₄) 是丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸四氢糠酯或通式 (I) 的单体:



其中 R_1 为氢或甲基, R_2 为氢或 C_1 - C_2 烷基, R_3 为氢、 C_1 - C_4 烷基、苯基或苄基, $n=1-4$, 和 $x=1-50$, 和

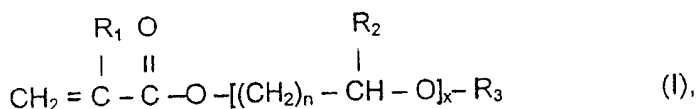
(c) 盐,

其中可在基本上不含有机溶剂的反应介质中通过聚合单体混合物 (M) 获得该分散剂聚合物。

14. 可通过权利要求 3 的方法获得的含水聚合物分散液, 它包括:

(a) 分散的聚合物,

(b) 分散剂聚合物, 所述分散剂聚合物是含至少一种阳离子乙烯基单体 (m_3) 和至少一种单体 (m_4) 的单体混合物 (M) 的共聚物, 所述单体 (m_4) 是丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸四氢糠酯或通式 (I) 的单体:



其中 R_1 为氢或甲基, R_2 为氢或 C_1 - C_2 烷基, R_3 为氢、 C_1 - C_4 烷基、苯基或苄基, $n=1-4$, 和 $x=1-50$, 和

(c) 盐,

其中可在水相中通过聚合单体混合物 (M) 获得该分散剂聚合物。

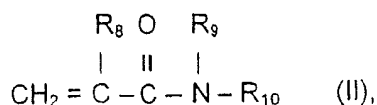
15. 权利要求 12-14 任何一项的含水聚合物分散液, 其特征在于, 它包括:

(a) 12 至 25wt% 分散的聚合物, 和

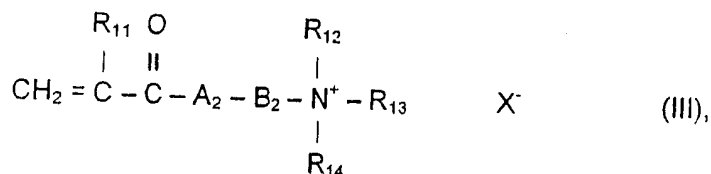
(b) 以干聚合物计, 0.8 至 1.5wt% 分散剂聚合物。

16. 权利要求 12-14 任何一项的含水聚合物分散液, 其特征在于, 它包括 15 至 35wt% 的盐。

17. 权利要求 12-14 任何一项的含水聚合物分散液, 其特征在于, 分散的聚合物是至少一种通式 (II) 的第一水溶性单体 (m_1) 和至少一种通式 (III) 的第二水溶性单体 (m_2) 的共聚物:



其中 R_8 为氢或甲基, R_9 和 R_{10} 彼此独立地为氢、 C_1 - C_2 烷基或异丙基;



其中 R_{11} 为氢或甲基, R_{12} 、 R_{13} 和 R_{14} 彼此独立地为氢、 C_1 - C_8 烷基或苄基, A_2 为氧或 NH , B_2 为 C_2 - C_4 烷基或 C_2 - C_4 羟烷基, X^- 为阴离子抗衡离子。

18. 权利要求 11 - 17 任何一项的聚合物分散液作为造纸用保留助剂、作为增稠剂和/或作为土壤改良剂的用途。

19. 一种由含有纤维素纤维和任选的填料的含水悬浮液生产纸张的方法, 该方法包括将权利要求 11 - 17 任何一项的聚合物分散液加入到该悬浮液中, 在线材上形成并排放该悬浮液。

制备聚合物分散液的方法

技术领域

本发明涉及制备聚合物分散液的方法。本发明还涉及聚合物分散液、该聚合物分散液的用途和生产纸张的方法。

背景技术

阳离子聚合物的含水分散液例如在造纸工业中用作保留助剂。其它用途例如作为处理废水的絮凝剂，作为增稠剂，和土壤改良剂。一般地，这些聚合物分散液包括分散的聚合物和分散剂，其中分散剂通常是聚合物分散剂。可通过在盐的存在下，聚合水溶性单体的反应混合物，来制备这些聚合物分散液。从盐的水溶液中沉淀最终的聚合物，和通过使用合适的分散剂，形成聚合物分散液。

有聚合物分散液应当满足的许多规范条件，以便在最终的应用中得到良好的结果并具有商业兴趣。这种规范条件例如是，工艺粘度、活性物含量、稳定性、良好的保留性，和制备聚合物分散液、包括制备分散剂的容易程度。诸如环境和安全方面的规范条件也是重要的。

工艺粘度是指当生产聚合物分散液时反应混合物的粘度。粘度应当保持较低，和在聚合物分散液的生产过程中应当避免或者至少尽可能降低粘度峰值。EP0630909B1 公开了制备水溶性聚合物分散液的方法，所述方法包括在含有盐的含水反应混合物中聚合水溶性单体。

分散液的储存期，即聚合物分散液随时间流逝的稳定性，是重要的性能。需要有效的分散剂来保持聚合物颗粒稳定在分散液内，而没有作为沉淀沉降。美国专利 No. 6221957 公开了一种含水盐聚合物分散液，其中分散剂基于含有疏水单元的阳离子聚合物。根据该文献，给予疏水单元的原因是增加分散剂聚合物的粘度，据说改进了分散液的稳定性。然而，聚合物分散液太高的粘度对于最终的应用来说不是有利的。此外，在分散剂聚合物内包括疏水单元要求在有机溶剂如酮、醇和醚中生产分

散剂。在含水聚合物分散液中使用该分散剂之前，必需除去这些溶剂，这要求额外的加工步骤。有机溶剂还具有环境方面的缺点，和可能是可燃的，从安全角度考虑这是不利的。

要考虑的进一步重要的因素是活性物含量，即在聚合物分散液内分散的聚合物量。较高的活性物含量得到较低的运输成本和最终应用中比较容易处理。通过使用有效的分散剂，在粘度可能保持较低的同时可获得具有较高活性物含量的分散液。然而，在造纸工艺中可能难以结合高的活性物含量与良好的保留与脱水性能。

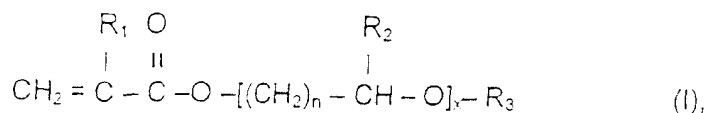
分散的聚合物的阳离子电荷影响它形成稳定分散液的能力。具有数种理由影响提供具有相当低阳离子电荷的稳定聚合物分散液。这种理由是，例如在某些应用中阳离子单体的 FDA 极限、成本、当在造纸中使用纤维素悬浮液过度带电的危险。

在聚合物分散液的制备过程中，可形成聚合物的沉积物并粘着在反应容器和搅拌器上，这导致反应设备耗时的清洗工序。

本发明的目的是提供制备聚合物分散液的方法，其中在制备过程中工艺粘度保持较低和平稳，且没有任何大的粘度峰值，和该方法没有得到沉积物。本发明进一步的目的是提供具有高稳定性、高活性物含量且具有相当低阳离子电荷的聚合物分散液，和与此同时当在造纸工艺中使用该分散液时，该分散液得到良好的保留率。

发明内容

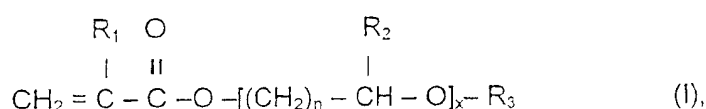
根据本发明，已令人惊奇地发现，可通过本发明的制备含水聚合物分散液的方法来实现具有分散聚合物的高活性物含量和低工艺粘度的高度稳定的聚合物分散液。本发明的方法包括在分散剂聚合物存在下，在盐的水溶液中聚合一种或多种水溶性单体 (m)，其中分散剂聚合物是含至少一种阳离子单体 (m₃) 和至少一种单体 (m₄) (它是丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸四氢糠酯或通式 (I) 的单体) 的单体混合物 (M) 的共聚物：



其中 R_1 为氢或甲基, R_2 为氢或 C_1 - C_2 烷基, R_3 为氢、 C_1 - C_4 烷基、苯基或苄基, $n=1-4$, 和 $x=1-50$, 其中单体混合物 (M) 基本上不含有在水中不可溶的单体, 和/或可在基本上不含有机溶剂的反应介质中通过聚合单体混合物 (M) 获得该分散剂聚合物和/或可在含水反应介质中通过聚合单体混合物 (M) 获得该分散剂聚合物。

本发明进一步包括可通过本发明的方法获得的含水聚合物分散液。

本发明进一步包括含水聚合物分散液, 它包括: (a) 分散的聚合物, 和 (b) 分散剂聚合物, 所述分散剂聚合物是单体混合物 (M) 的共聚物, 所述单体混合物 (M) 包括至少一种阳离子单体 (m_3) 和至少一种单体 (m_4) (它是丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸四氢糠酯或通式 (I) 的单体):

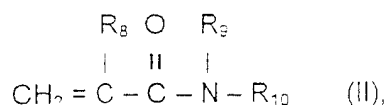


其中 R_1 为氢或甲基, R_2 为氢或 C_1 - C_2 烷基, R_3 为氢、 C_1 - C_4 烷基、苯基或苄基, $n=1-4$, 和 $x=1-50$, 和 (c) 盐, 其中单体混合物 (M) 是基本上不含有在水中不可溶的单体, 和/或可在基本上不含有机溶剂的反应介质中通过聚合单体混合物 (M) 获得该分散剂聚合物。

本发明进一步包括聚合物分散液作为保留助剂用于造纸, 和作为增稠剂和/或作为土壤改良剂的用途。

最后, 本发明包括由含有纤维素纤维和任选的填料的含水分散液生产纸张的方法, 所述方法包括将本发明的含水聚合物分散液加入到悬浮液中, 在线材上形成并排放悬浮液。

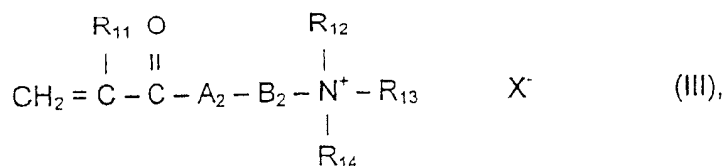
水溶性单体 (m) 合适地包括乙烯基单体, 优选非离子单体 (m_1), 和阳离子单体 (m_2)。非离子单体 (m_1) 优选通式 (II) 的单体:



其中 R_8 为氢或甲基, R_9 与 R_{10} 彼此独立地为氢、 C_1 - C_2 烷基或异丙基。优选单体 (m_1) 包括丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-异

丙基甲基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、N-叔丁基甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺和 N-羟甲基甲基丙烯酰胺。

阳离子单体 (m_2) 优选通式 (III) 的单体:



其中 R_{11} 为氢或甲基, 和 R_{12} 、 R_{13} 与 R_{14} 彼此独立地为氢、 C_1 - C_8 烷基或苄基, A_2 为氧或 NH , B_2 为 C_2 - C_4 烷基或 C_2 - C_4 羟烷基, X^- 为阴离子抗衡离子, 合适地单价阴离子, 例如氯离子。优选的单体 (m_2) 包括丙烯酰基-氧基乙基-三甲基氯化铵 (ADAM)、丙烯酰基氧基乙基-苄基二甲基氯化铵 (ADAMBQ)、甲基丙烯酰基氧基乙基-三甲基氯化铵 (MADAM)、甲基丙烯酰基-氧基乙基-苄基二甲基氯化铵 (MADAMBQ)、丙烯酰氨基丙基-三甲基氯化铵 (TMAPAA)、丙烯酰氨基丙基-苄基-二甲基氯化铵 (BDMPAA)、甲基丙烯酰氨基丙基-三甲基氯化铵 (TMAPMA) 和甲基丙烯酰氨基丙基-苄基二甲基氯化铵 (BDMPMA)。

单体 (m_1) 与单体 (m_2) 之摩尔比合适地为约 95:5 到约 50:50, 优选约 94:6 到约 70:30, 最优选约 92:8 到约 85:15。

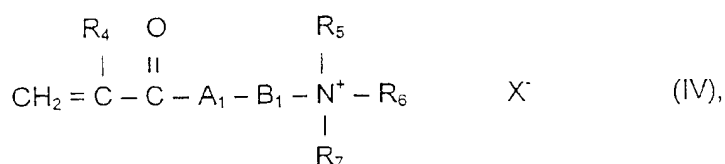
分散的聚合物的重均分子量合适地为约 1000000 至约 15000000g/mol, 优选约 5000000 至约 10000000g/mol, 最优选约 6000000 至约 9000000g/mol。

在本发明一方面中, 通过在介质中聚合单体混合物 (M) 来制造分散剂聚合物, 其中所述介质合适地基本上不含有机溶剂。此处的“基本上不含有机溶剂”是指介质包括 0 至约 10wt%, 合适地 0 至约 5wt%, 优选 0-1wt% 的有机溶剂。

在本发明另一方面中, 通过在介质中聚合单体混合物 (M) 来制备分散剂聚合物, 其中所述介质合适地基本上不含不可溶于水的单体。此处的“基本上不含不可溶于水的单体”是指基于单体的总量, 单体混合物包括 0 至约 0.5wt%, 合适地 0 至约 0.1wt%, 优选 0 至约 0.001wt% 不可溶于水的单体。

盐的水溶液合适地包括多价阴离子盐,优选属于硫酸盐或磷酸盐如硫酸钠、硫酸铵、硫酸镁、磷酸二氢钠、磷酸氢二铵、磷酸氢二钾和甲基硫酸盐的组中的盐。最优选使用硫酸铵和硫酸钠。两种或多种这些盐的混合物也是合适的。基于水的量,盐的浓度合适为约1至约50wt%,优选约10至约40wt%,最优选约15至约35wt%。除了在聚合过程中存在之外,也可在聚合之后添加额外的盐,以降低聚合物分散液的粘度。

在分散剂聚合物内的阳离子乙烯基单体(m_3)合适地属于二烯丙基-二甲基氯化铵(DADMAC)、乙烯基氯化吡啶鎓、N-乙烯基氯化咪唑啉鎓、乙烯基苄基-三甲基氯化铵组成的组和/或具有通式(IV):



其中 R_4 为氢或甲基, R_5 、 R_6 与 R_7 彼此独立地为氢、 C_1 - C_8 烷基或苄基, A_1 为 NH 或氧, B_1 为 C_1 - C_2 烷基或 C_1 - C_2 羟烷基, X^- 为阴离子抗衡离子,合适地单价阴离子,例如氯离子。优选的单体(m_3)包括丙烯酰基-氧基乙基-三甲基氯化铵(ADAM)、丙烯酰基氧基乙基-苄基二甲基-氯化铵(ADAMBQ)、甲基丙烯酰基氧基乙基-三甲基氯化铵(MADAM)、甲基丙烯酰基氧基乙基-苄基二甲基氯化铵(MADAMBQ)、丙烯酰氨基丙基-三甲基氯化铵(TMAPAA)、丙烯酰氨基丙基-苄基-二甲基氯化铵(BDMAPAA)、甲基丙烯酰氨基丙基-三甲基氯化铵(TMAPMA)和甲基丙烯酰氨基丙基-苄基二甲基氯化铵(BDMAPMA)。分散剂聚合物合适地包括约80至约99.9mol%,优选约90至约99mol%,最优选约92至约98.5mol%的属于阳离子单体 m_3 的组中的单体。

在分散剂聚合物内的优选的单体(m_4)属于单官能团乙烯基封端的醚和单官能团乙烯基封端的聚醚组成的组,合适地为两亲单体,和包括丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸丁二醇酯、甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、聚(乙二醇)苯醚丙烯酸酯、聚(乙二醇)甲醚丙烯酸酯(M-PEG 丙烯酸酯)、聚(乙二醇)甲醚甲基丙烯酸酯(M-PEG 甲基丙烯酸酯)、乙二醇苯醚丙烯酸酯、乙二醇苯醚甲基丙烯酸酯、二(甘醇)乙

醚丙烯酸酯、二(甘醇)乙醚甲基丙烯酸酯、乙二醇甲醚丙烯酸酯和乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯。最优选的单体(m_4)是聚(乙二醇)甲醚丙烯酸酯(M-PEG 丙烯酸酯)和聚(乙二醇)甲醚甲基丙烯酸酯(M-PEG 甲基丙烯酸酯)。分散剂聚合物合适地包括约 0.1 至约 20mol%，优选约 1 至约 10mol%，最优选约 1.5 至约 8mol%单体(m_4)。

分散剂聚合物的重均分子量合适地为约 20000 至约 5000000g/mol，优选约 50000 至约 3000000g/mol，最优选约 100000 至约 2000000g/mol。

本发明方法中的聚合合适地为自由基聚合。引发剂合适地为自由基形成剂，优选水溶性氧化还原引发剂或水溶性偶氮引发剂。优选的引发剂包括过氧化二苯甲酰、偏亚硫酸氢钠和 2,2'-偶氮双(脒基丙烷)盐酸盐。

根据本发明，合适地在反应介质中生产分散剂聚合物，所述反应介质基本上不含有机溶剂，和可直接加入到制备聚合物分散液的工艺中，且不需任何分离或纯化步骤。合适地将分散剂聚合物作为组合物加入到制备聚合物分散液的工艺中，所述组合物包括分散剂聚合物在其中生产的相当大部分的反应介质。合适地，约 10 至约 100%，优选约 50 至约 100%，甚至更优选约 80 至约 100%，最优选约 95 至约 100%的起始量的反应介质保留在分散剂聚合物组合物内。

聚合物分散液合适地包括约 5 至约 40wt%，优选约 10 至约 30wt%，最优选约 12 至约 25wt%的分散的聚合物。此外，聚合物分散液合适地包括约 0.2 至约 5wt%，优选约 0.5 至约 3wt%，最优选约 0.8 至约 1.5wt%的分散剂聚合物。

聚合物分散液也可包括额外的物质，如交联剂和支化剂。

当制备聚合物分散液时，聚合温度可根据例如所使用的单体和聚合引发剂的变化而变化。合适地，聚合温度为约 30 至约 90℃，优选约 40 至约 70℃。该工艺合适地为半间歇工艺，即，在反应过程中，单体(m)从聚合工艺开始就存在且在随后的阶段中，在一段时间内以一部分或多部分的方式或以连续方式进一步添加。在聚合工艺过程中，在适合于该工艺的搅拌速度下，合适地搅拌反应混合物。合适地，搅拌速度为约 100

至约 1000rpm。

根据本发明，盐合适地在工艺开始时就存在。可在完成聚合之后添加额外量的盐，以便降低聚合物分散液的粘度。或者，可在完成聚合之后添加阳离子聚电解质。阳离子聚电解质合适地为一种或多种 DADMAC、ADAM MC Q 和 ADAM BZ Q 的均聚物或共聚物，和重均分子量合适地为约 1000 至约 500000g/mol，优选约 5000 至约 100000g/mol。

在本发明的优选实施方案中，制备分散剂，其中所述分散剂是二烯丙基 - 二甲基氯化铵 (DADMAC)、丙烯酰基氧基乙基 - 三甲基 - 氯化铵 (ADAM MC Q) 和聚(乙二醇)甲醚甲基丙烯酸酯 (M-PEG 丙烯酸酯) 的共聚物，它在其中丙烯酰胺和丙烯酰基氧基乙基 - 二甲基苄基氯化铵 (ADAM BZ Q) 的共聚物是分散的聚合物的聚合物分散液中使用。

根据本发明，当在造纸工艺中使用聚合物分散液时，将该分散液加入到待脱水的纤维素纤维和任选的填料的悬浮液中，其用量可在宽的范围内变化，特别地，这取决于各组分的类型和数量，配料的类型，填料的含量，填料的类型，添加点等。基于在待脱水的物料中的干物质，通常以至少 0.001% 的用量，常常至少 0.005wt% 的量添加分散的聚合物，和上限通常为 3%，和合适地为 1.5wt%。在将本发明的聚合物分散液加入到纤维素悬浮液之前合适地稀释它。在造纸中常规的进一步的添加剂，如氧化硅基溶胶、干强剂、湿强剂、光学增亮剂、染料、上浆剂如松香基上浆剂和纤维素反应性上浆剂，例如烷基和链烯基烯酮二聚体以及烷基和链烯基烯酮多聚体和琥珀酸酐等，当然可与本发明的聚合物分散液结合使用。纤维素悬浮液或物料也可含有常规类型的矿物填料，如高岭土、瓷土、二氧化钛、石膏、滑石和天然与合成碳酸钙如白垩、粉碎大理石和沉淀碳酸钙。此处所使用的术语“纸张”当然不仅包括纸张及其生产，而且包括其它含纤维素纤维的片材或纸幅状产品，如板和纸板及其生产。可在由不同类型的含有纤维素纤维的悬浮液生产纸张的过程中使用该方法，和基于干物质，悬浮液应当合适地含有至少 25wt%，和优选至少 50wt% 的这种纤维。悬浮液可基于来自化学纸浆如硫酸盐、亚硫酸盐和有机溶剂 (organosolv) 纸浆，机械纸浆如热机械纸浆、化

学-热机械纸浆、精制纸浆和来自硬木和软木二者的木屑纸浆中的纤维，和也可基于回收纤维，任选地来自脱墨纸浆的回收纤维，及其混合物。

现结合下述实施例，进一步描述本发明，然而，实施例不应当解释为限制本发明的范围。

实施例

实施例 1-5:

通过聚合二烯丙基-二甲基氯化铵 (DADMAC)、丙烯酰基氧基乙基-三甲基氯化铵 (ADAM MC Q) 和聚(乙二醇) 甲醚丙烯酸酯 (M-PEG 丙烯酸酯) 的含水混合物来合成分散剂聚合物。结果是约 40wt% 干含量分散剂聚合物的分散剂的水溶液。

表 1. 分散剂聚合物

实施例	单体组成 (mol%)			重均分子量* (g/mol)
	DADMAC	ADAM MC Q	M-PEG 丙烯酸酯	
1	48.75	48.75	2.5	960000
2	47.5	47.5	5.0	760000
3	0	97.5	2.5	1300000
4	24.4	73.1	2.5	1680000
5	97.5	0	2.5	150000

*通过 GPC 测定的分散剂聚合物的分子量

实施例 6-8:

同样通过聚合二烯丙基-二甲基氯化铵 (DADMAC)、丙烯酰基氧基乙基-三甲基氯化铵 (ADAM MC Q) 和单官能团乙烯基封端的醚和聚醚的不同单体 (m_4) 的含水混合物，来合成分散剂聚合物。在所有实施例中的单体组成为 48.75mol%DADMAC、48.75mol%ADAM MC Q 和 2.5mol%两亲单体。同样此处聚合的结果是约 40wt% 干含量分散剂聚合物的分散剂的水溶液。

表 2. 分散剂聚合物

实施例	单体	重均分子量*(g/mol)
6	M-PEG 甲基丙烯酸酯	800000
7	甲基丙烯酸四氢糠酯	1050000
8	N-丁氧基甲基甲基丙烯酰胺	1100000

*通过 GPC 测定的分散剂聚合物的分子量

实施例 9 (对比)

同样通过聚合二烯丙基 - 二甲基氯化铵 (DADMAC) 和丙烯酰基氧基乙基 - 三甲基氯化铵 (ADAM MC Q) 的含水混合物来合成不含任何单体 m_4 的分散剂。

表 3. 对比分散剂

实施例	单体组成 (mol%)		重均分子量*(g/mol)
	DADMAC	ADAM MC Q	
9	50	50	780000

*通过 GPC 测定的分散剂聚合物的分子量

实施例 10 - 18:

在聚合物分散剂存在下, 通过聚合含丙烯酰胺和丙烯酰基氧基乙基 - 二甲基苄基氯化铵 (ADAM B Q) 的单体混合物来制备聚合物分散液。将 225.5g 水、105.5g 丙烯酰胺 (50wt%)、23.64g 丙烯酰基氧基乙基 - 二甲基苄基氯化铵 (80wt%)、2.6g EDTA (5wt%)、6g 甘油和 12.5g 40wt% 实施例 1 - 9 的分散剂、80g 硫酸铵的混合物加入到上述混合物中。升高温度到 50℃, 并添加 4.1mg 2, 2'-偶氮双 (2-脒基丙烷) 二盐酸盐。进行聚合 1.5 小时。之后, 将 4.17g 丙烯酰基氧基乙基 - 二甲基苄基氯化铵经 4 小时加入到所述混合物中, 接着添加 25mg 引发剂。在 50℃ 下反应 1 小时之后, 添加 20g 硫酸铵。

进行在造纸工艺中保留和脱水应用试验。向导电率为 7mS/cm 的 4g/L 的配料中添加 0.5kg/t 分散的聚合物。测量浊度 (NTU) 和保留时间

(s)。

表 4. 聚合物分散液

实施例	分散剂	活性物含量 (%)	应用试验	
			浊度 (NTU)	保留时间 (s)
10	实施例 1	15	56	10.8
11	实施例 2	20	60	11.7
12	实施例 3	15	53	10.9
13	实施例 4	20	58	11.5
14	实施例 5	15	62	10.6
15	实施例 6	20	55	10.8
16	实施例 7	23	68	11.5
17	实施例 8	23	66	11.5
18(对比)	实施例 9	20	70	12.2

对于所有分散液来说, 工艺粘度低(低于 $\sim 2000\text{mPa}\cdot\text{s}$)。得出结论, 使用本发明分散剂的分散液在保留性和脱水方面显示出更好的结果。

实施例 19-20(对比):

同样通过聚合二烯丙基-二甲基氯化铵(DADMAC)、丙烯酰基氧基乙基-三甲基氯化铵(ADAM MC Q)、聚(乙二醇)甲醚丙烯酸酯(M-PEG 丙烯酸酯)和苯乙烯在水溶液内的混合物来合成分散剂聚合物。

表 5. 分散剂聚合物

实施例	单体组成 (mol%)				注释
	DADMAC	ADAM MC Q	M-PEG 丙烯酸酯	苯乙烯	
19	59	37.5	2.5	1	混浊溶液
20	55	37.5	2.5	5	溶液内的固体

在 1mol% 苯乙烯存在下, 分散剂溶液混浊, 和在 5mol% 苯乙烯下还存在固体。当在制备实施例 10-18 的分散液中测试这些分散剂时, 在这两种情况下, 在分散液制备过程中均存在凝胶的形成。因此, 不可能

制备有用的分散液。

实施例 21 - 22 (对比):

根据 U. S. 6221957 的实施例中的方法, 通过聚合二烯丙基 - 二甲基氯化铵 (DADMAC)、丙烯酰基氧基乙基 - 三甲基氯化铵 (ADAM MC Q)、聚(乙二醇) 甲醚丙烯酸酯 (M-PEG 丙烯酸酯) 和苯乙烯在有机溶剂内的混合物来合成分散剂聚合物。

表 6. 分散剂聚合物

实施例	单体组成 (mol%)			
	DADMAC	ADAM MC Q	M-PEG 丙烯酸酯	苯乙烯
21	60	37.5	2.5	0
22	60	36.5	2.5	1
23	60	32.5	2.5	5

当在制备实施例 10 - 18 的分散液中测试这些分散剂时, 在所有情况下形成凝胶。因此, 不可能制备有用的分散液。

实施例 24:

测试实施例 10、14、15 和 17 的分散液的储存期 (根据沉降稳定性来测量)。在 300rpm 下离心分散液样品 30 分钟。确定每一样品的聚合物沉降量。

表 7. 沉降稳定性

聚合物分散液	活性物含量 (%)	聚合物沉降量 (%)
实施例 10	15	0
实施例 14	15	0
实施例 15	20	0
实施例 17	23	<5

得出结论, 可通过本发明, 同样在高活性物含量下获得具有长储存期的聚合物分散液。