



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103987746 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 13

(21) 申请号 201280060190. 5

C08F 8/28 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 12. 06

(30) 优先权数据

61/567, 421 2011. 12. 06 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 06. 06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2012/002813 2012. 12. 06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/084062 EN 2013. 06. 13

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 M. D. 赖特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 李连涛 李进

(51) Int. Cl.

C08F 220/56 (2006. 01)

C08F 226/02 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书17页 附图3页

(54) 发明名称

聚乙烯基酰胺纤维素反应性加成物的制备

(57) 摘要

本发明内容涉及制备聚乙烯基酰胺的纤维素反应性加成物的连续方法。

1. 使用连续方法制备纤维素反应性官能化聚乙烯基酰胺加成物的方法,该方法包括:使乙烯基酰胺聚合物和纤维素反应剂的基本水性反应混合物在约 1°C 至约 60°C 的温度和约 8.5 至约 12 的反应 pH 设定值下反应约 1 分钟至约 300 分钟,

其中:

i) 测定引入水的温度;

ii) 调节反应混合物的 pH 以保持大约恒定的反应速率;

iii) 消耗 10% 至 90% 的纤维素反应剂,并且乙烯基酰胺聚合物上酰胺官能团对纤维素反应剂的摩尔比为 10 比 1 至 1 比 1;和

iv) 所述乙烯基酰胺聚合物在形成加成物之前和期间的浓度为总反应混合物的约 0.25-15%,由此形成该加成物。

2. 权利要求 1 的方法,其中该加成物在选自以下的反应条件下制备:

(a) 在约 2°C 至约 60°C 的温度,约 8.5 至约 11.5 的 pH,和约 2 至 200 分钟的反应时间下;

(b) 在约 2°C 至约 50°C 的温度,约 8.8 至约 11.5 的 pH,和约 2 至 150 分钟的反应时间下;

(c) 在约 4°C 至约 40°C 的温度,约 9.0 至约 11.5 的 pH,和约 2 至 120 分钟的反应时间下;和

(d) 在约 4°C 至约 30°C 的温度,约 9.5 至约 11.5 的 pH,和约 2 至 90 分钟的反应时间下。

3. 根据前述权利要求任一项的方法,其中形成加成物之前和期间的所述乙烯基酰胺聚合物的浓度选自 (a) 约 0.5% 至 6%,和 (b) 约 1.0% 至 3.0%。

4. 根据前述权利要求任一项的方法,其中消耗约 12% 至 85% 的纤维素反应剂。

5. 根据权利要求 1-4 任一项的方法,其中所述纤维素反应剂包含多于一个醛官能团。

6. 根据权利要求 1-5 任一项的方法,其中所述纤维素反应剂为乙二醛,戊二醛,呋喃二醛,2-羟基己二醛,丁二醛,双醛淀粉,二环氧化合物,或其组合。

7. 根据前述权利要求任一项的方法,其中所述乙烯基酰胺聚合物为非离子型,阳离子型,潜在阳离子型,阴离子型,潜在阴离子型或两性型,或其组合。

8. 根据前述权利要求任一项的方法,其中所述乙烯基酰胺聚合物或聚乙烯基酰胺加成物是线性、交联、链转移的,或交联和链转移的。

9. 根据前述权利要求任一项的方法,其中所述乙烯基酰胺聚合物具有约 5000 至约 5,000,000 道尔顿的平均分子量。

10. 根据前述权利要求任一项的方法,其中所述乙烯基酰胺聚合物浓度选自:

(a) 低于约 4 wt% 的总反应混合物,以及具有约 50,000 至约 1,000,000 道尔顿的平均分子量;和

(b) 低于约 2.5 wt% 的总反应混合物,以及具有约 100,000 至约 1,500,000 道尔顿的平均分子量。

11. 根据前述权利要求任一项的方法,其中通过测量水性反应的浊度或粘度的变化来监测加成物形成,

其中浊度变化由加成物形成产生,所述浊度变化选自以下范围:

(a) 0.5 至 500 NTU ;和

(b) 0.5 至 200 NTU。

12. 纤维素反应性官能化聚乙烯基酰胺加成物,其由根据权利要求 1 至 11 任一项的方法获得。

聚乙烯基酰胺纤维素反应性加成物的制备

[0001] 相关申请的交叉引用

本申请依照 35 U. S. C. § 119 (e), 要求 2011 年 12 月 6 日提交的美国临时申请号 61/567, 421 的权利, 在此将其全部引入作为参考。

技术领域

[0002] 本公开内容涉及制备聚乙烯基酰胺的纤维素反应性加成物的方法, 所得加成物, 使用该加成物的方法以及包含该加成物的产品。

背景技术

[0003] 合成的水溶性聚合物实践上广泛用作用于增强纸和纸板的湿部添加剂。纤维素反应性的水溶性乙烯基酰胺共聚物作为纸增强剂的用途也是常用的。特定的一类乙烯基酰胺聚合物增强助剂包括乙烯基酰胺聚合物, 其用乙二醛或纤维素反应剂以成为热固性的方式改性。

[0004] 现有技术的方法和产品中的改进将是有用的。

发明内容

[0005] 以下实施方案满足和解决这些需求。以下发明内容并非详尽综述。希望其既不同于各个实施方案的主要或关键元素, 也不划定它们的范围。

[0006] 提供使用连续方法制备纤维素反应性的官能化聚乙烯基酰胺加成物的方法。该方法包含使乙烯基酰胺聚合物和纤维素反应剂的基本水性反应混合物在约 1°C 至约 65°C 的温度和约 8.5 至约 12 的反应 pH 设定值下反应约 1 分钟至约 300 分钟,

其中:

i) 测定引入水的温度;

ii) 调节反应混合物的 pH 以保持大约恒定的反应速率;

iii) 消耗 10% 至 90% 的纤维素反应剂, 并且乙烯基酰胺聚合物上酰胺官能团对纤维素反应剂的摩尔比为 10 比 1 至 1 比 1; 和

iv) 乙烯基酰胺聚合物在形成加成物之前和期间的浓度为总反应混合物的约 0.25-15%, 由此形成加成物。

[0007] 另外, 该方法包含使乙烯基酰胺聚合物和纤维素反应剂的基本水性反应混合物在约 1°C 至约 65°C 的温度和约 8.5 至约 12 的反应 pH 设定值下反应约 1 分钟至约 300 分钟的步骤,

其中:

i) 测定引入水的温度;

ii) 可以根据以下公式调节反应混合物的 pH 以保持恒定的反应速率:

$$pH = -0.0404T + 10.961 \quad \text{公式 1}$$

其中: pH = 反应 pH 设定值

T = 反应温度 (°C) ;

iii) 消耗 10% 至 90% 的纤维素反应剂, 并且乙烯基酰胺聚合物上酰胺官能团对纤维素反应剂的摩尔比为 10 比 1 至 1.5 比 1 ; 和

iv) 乙烯基酰胺聚合物在形成加成物之前和期间的浓度为总反应混合物的约 0.25-15%, 由此形成加成物。

[0008] 本方法的加成物可以在约 2°C 至约 60°C 的温度和约 8.5 至约 11.5 的 pH 以及约 2 至 200 分钟的反应时间下制备。

[0009] 本方法的加成物可以在约 2°C 至约 50°C 的温度和约 8.8 至约 11.5 的 pH 下制备约 2 至 150 分钟。

[0010] 加成物可以在约 2°C 至约 40°C 的温度和约 9.0 至约 11.5 的 pH 下制备约 5 至 60 分钟。

[0011] 本方法的加成物可以在约 4°C 至约 40°C 的温度和约 9.0 至约 11.5 的 pH 下制备约 2 至 120 分钟。

[0012] 本方法的加成物可以在约 4°C 至约 30°C 的温度和约 9.5 至约 11.5 的 pH 下制备约 2 至 90 分钟。

[0013] 乙烯基酰胺聚合物在形成加成物之前和期间的浓度可以为约 0.5% 至 6%。乙烯基酰胺聚合物在形成加成物之前和期间的浓度也可以为约 1.0% 至 3.0%。此外, 乙烯基酰胺聚合物在形成加成物之前和期间的浓度可以为约 2%。

[0014] 在本方法的过程中可以消耗约 12% 至 85% 的纤维素反应剂。此外, 在本方法的过程中可以消耗约 20% 至 75% 的纤维素反应剂。

[0015] 本方法的加成物可以加入到水性纤维素料浆中。

[0016] 本方法的加成物可以加入到纸张或纸板中。

[0017] 本方法的加成物可以以薄膜或涂层的形式加入到纸张或纸板中。

[0018] 由本方法获得的纤维素反应性官能化聚乙烯基酰胺加成物可以为水溶性热固性树脂。

[0019] 由本方法获得的纤维素反应性官能化聚乙烯基酰胺加成物可以含有超过一个醛官能团。

[0020] 纤维素反应剂可以为乙二醛, 戊二醛, 呋喃二醛, 2-羟基己二醛, 丁二醛, 双醛淀粉, 二环氧化合物, 或其组合。

[0021] 乙烯基酰胺聚合物可以为由 (甲基) 丙烯酰胺, 或取代的 (甲基) 丙烯酰胺形成的均聚物或共聚物。乙烯基酰胺聚合物也可以为非离子型, 阳离子型, 潜在阳离子型, 阴离子型, 潜在阴离子型或两性型, 或其组合。此外, 乙烯基酰胺聚合物可以由以下形成: (甲基) 丙烯酰胺单体或取代的 (甲基) 丙烯酰胺单体, 和阳离子单体, 其选自二烯丙基二烷基铵盐, (二烷基氨基) 烷基 (甲基) 丙烯酸酯加成或季盐, 2- 乙烯基吡啶酸加成或季盐, 二烷基氨基烷基 (甲基) 丙烯酰胺加成或季盐, (对乙烯基苯基) - 三甲基氯化铵, 和 1- 甲基丙烯酰基 -4- 甲基哌嗪, 以及其酸加成或季铵盐。乙烯基酰胺聚合物可以由约 20 至约 99 wt% 的 (甲基) 丙烯酰胺或取代的 (甲基) 丙烯酰胺单体形成。

[0022] 乙烯基酰胺聚合物或聚乙烯基酰胺加成物是线性、交联、链转移的, 或是交联和链转移的。乙烯基酰胺聚合物或聚乙烯基酰胺加成物可以使用至少双官能单体进行交联, 该

双官能单体选自亚甲基双(甲基)丙烯酰胺,三烯丙基氯化铵,四烯丙基氯化铵,聚乙二醇二丙烯酸酯,聚乙二醇二甲基丙烯酸酯,N-乙烯基丙烯酰胺,二烯基苯,四(乙二醇)二丙烯酸酯,二甲基烯丙基氨基乙基丙烯酸酯氯化铵,二烯丙氧基乙酸的钠盐,二烯丙基辛基酰胺,三甲基丙烷乙氧基化物三丙烯酸酯,N-烯丙基丙烯酰胺,N-甲基烯丙基丙烯酰胺,季戊四醇三丙烯酸酯,及其组合。

[0023] 乙烯基酰胺聚合物可以为(甲基)丙烯酰胺和二烯丙基二甲基卤化铵的共聚物。

[0024] 乙烯基酰胺聚合物可以具有约 500 至约 5,000,000 道尔顿,或 2500 至约 5,000,000 道尔顿的平均分子量。乙烯基酰胺聚合物也可以具有至少约 10,000 至约 1,000,000 道尔顿;至少约 30,000 至约 750,000 道尔顿;至少约 50,000 至约 750,000 道尔顿;或至少约 75,000 至约 600,000 道尔顿的平均分子量。

[0025] 加成物形成可以通过测定水性反应的浊度或粘度的变化来监测,其中浊度或粘度的变化是水性反应在反应开始时和预定终点时的浊度或粘度的差异。

[0026] 乙烯基酰胺聚合物浓度可以低于约 4 wt% 的总反应混合物,乙烯基酰胺聚合物可以具有约 30,000 至约 1,000,000 道尔顿的平均分子量。乙烯基酰胺聚合物浓度也可以低于约 2.5 wt% 的总反应混合物,乙烯基酰胺聚合物可以具有约 100,000 至约 1,500,000 道尔顿的平均分子量。

[0027] 加成物可以由 0.5 至 500 NTU (浊度单位)的浊度表征。

[0028] 加成物可以由 0.5 至 200 NTU (浊度单位)的浊度表征。

[0029] 本公开内容还涉及由本方法的工艺获得的纤维素反应性官能化聚乙烯基酰胺加成物。

[0030] 本公开内容进一步涉及包含由本方法获得的纤维素反应性官能化聚乙烯基酰胺加成物的纸张或纸板。

[0031] 附图简述

为了说明在此公开的方法,在附图中描述某些实施方案。但是,该方法和有关的产品并不局限于附图中所述实施方案的精确布局 and 手段。

[0032] 图 1 为说明反应 pH 设定值和反应温度之间线性关系的柱状图。该图基于从实施例 2 中描述的实验中获得的数据。

[0033] 图 2 为说明作为形成聚乙烯基酰胺纤维素反应性加成物期间消耗的乙二醛百分比的函数的干燥 Mullen Burst 指数的柱状图。该图基于从实施例 2 和 3 中描述的实验中获得的数据。

[0034] 图 3 为说明作为形成聚乙烯基酰胺纤维素反应性加成物期间消耗的乙二醛百分比的函数的潮湿 Mullen Burst 指数的柱状图。该图基于从实施例 2 和 3 中描述的实验中获得的数据。

[0035] 详细说明

基础术语的定义

冠词“一个”和“一种”(“a” and “an”)在此用来表示一个或多于一个(即至少一个)该冠词的语法对象。例如,“一个元素(an element)”表示一个元素或多于一个元素。

[0036] 术语“约”应被本领域技术人员所理解,并且将根据其中使用的上下文在一定程度上变化。如在此使用的,“约”表示包含 $\pm 5\%$, $\pm 1\%$ 和 $\pm 0.1\%$ 的偏差。

[0037] 应理解,在此阐述的任何范围之间的任何和所有全部或部分整数,为该阐述的范围所预期。

[0038] 为了本公开内容的目的,制备纤维素反应性官能化聚乙烯基酰胺加成物的方法的产品可互换地称为“加成物”、“形成的加成物”,或“纤维素反应性官能化聚乙烯基酰胺加成物”,所述方法包含使乙烯基酰胺聚合物和纤维素反应剂的基本水性反应混合物反应。

[0039] 此外,乙烯基酰胺聚合物的侧挂酰胺基与乙二醛(一种纤维素反应剂)的反应称为“乙二醛化反应”或简单地称为“乙二醛化”。乙二醛化反应的产物可互换地称为“乙二醛化的聚乙烯基酰胺”或“乙二醛化的聚乙烯基酰胺加成物”。

[0040] 术语“乙烯基酰胺”表示含有酰胺官能团的任何乙烯基单体,包括但不限于丙烯酰胺,甲基丙烯酰胺,N-甲基丙烯酰胺,或任何其它取代的丙烯酰胺。

[0041] 术语“共聚物”表示由两种或多种单体形成的聚合物。

[0042] 术语“起始乙烯基酰胺聚合物”或“主链乙烯基酰胺聚合物”表示制备纤维素反应性官能化聚乙烯基酰胺加成物中使用的乙烯基单体的聚合物(亦称“乙烯基酰胺聚合物”)。

[0043] 起始乙烯基酰胺聚合物可以为均聚物、共聚物或三元聚合物(terpolymer)。起始乙烯基酰胺聚合物可以为阳离子型,潜在阳离子型,阴离子型,潜在阴离子型,非离子型或两性型。起始乙烯基酰胺聚合物还可以为乙烯基酰胺聚合物和另外的水混溶性非乙烯基酰胺聚合物的共混物。

[0044] 术语“加成物形成”表示由乙烯基酰胺聚合物和纤维素反应剂的基本水性反应混合物反应产生的加成物。

[0045] 术语“催化的加成物形成”表示在使得物理或化学条件导致反应以中等至加速率进行的环境中的加成物形成,其中在少于约12小时,少于6小时,少于3小时,少于约1小时,或少于10分钟内获得所需反应。加成物形成可以在碱性条件下或者通过添加碱或碱性缓冲剂来进行。

[0046] 术语“基本水性反应混合物”表示在其中有机油类的存在不超过乙烯基酰胺聚合物重量的条件下进行的加成物形成。例如,加成物形成可以在其中有机油类的总重量低于乙烯基酰胺聚合物的50 wt%,低于乙烯基酰胺聚合物的约20 wt%,低于乙烯基酰胺聚合物的10 wt%,低于乙烯基酰胺聚合物的约5 wt%,或低于乙烯基酰胺聚合物的约1 wt%的条件下进行。另外,加成物形成可以在其中加成物形成期间不添加油的条件下进行。

[0047] “乙烯基酰胺聚合物的wt%”定义如下:

$$\text{乙烯基酰胺聚合物的wt\%} = \frac{\text{乙烯基酰胺聚合物的质量}}{\text{反应混合物(包括溶剂)的质量}} \quad \text{公式 2。}$$

[0048] “消耗的乙二醛 wt%”基于进料的乙二醛的总重量。

[0049] “分子量”表示平均重均分子量(Mw)。分子量可以由标准方法,例如GPC测定。例如,可以由使用醋酸盐缓冲剂和以下柱的常规校准技术测定平均分子量:TSK PWXL(Guard+G6000+G3000)。聚环氧乙烷和聚乙二醇标准物可用来校准柱设定。

[0050] 术语“乙烯基酰胺聚合物的浓度”表示与纤维素反应剂反应之前或加成物形成之前,起始聚合物的浓度。

[0051] 术语“引入水”表示加成物形成期间用作溶剂和/或反应介质的水。

[0052] 术语“反应 pH 设定值”表示乙烯基酰胺聚合物和纤维素反应剂之间反应期间水性反应溶液的 pH。

[0053] 术语“纤维素反应剂”表示含有两个或更多个能够与纤维素形成共价键的官能团的化合物,例如二醛,和更具体地乙二醛或戊二醛。

[0054] 如在此使用的,术语(甲基)丙烯酰胺包括丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。

[0055] 术语“自亲和 (self-substantive)”表示对于纤维素纤维具有亲合性的性能。例如,自亲和的乙烯基酰胺共聚物对纤维素纤维具有天然亲合性。当将这些共聚物与纤维一起投入水性溶液中时,将在阳离子聚合物和阴离子纤维素纤维之间存在静电吸引,导致聚合物链“滞留”在纤维上。

[0056] 术语“恒定反应速率”表示以连续方式进行时的聚乙烯基酰胺和纤维素反应剂之间的乙二醛化反应的反应速率。反应速率为反应时间和反应程度的函数,其中反应程度定义为反应期间消耗的纤维素反应剂的比例,即,例如 50%。当反应时间和反应程度两者在给定的时间段内保持不变时,已经建立“恒定反应速率”。

[0057] 可以在以下说明书找到进一步的定义。

[0058] 说明

在连续工艺中,提供使用在稀释的水性溶液中的二醛来官能化聚乙烯基酰胺聚合物的方法。已经找到某些控制参数,允许本公开内容的方法产生恒定和稳定的最终产品,同时某些反应参数,例如溶液温度,溶液 pH 和反应时间和 / 或体积根据主要的环境条件和最终加成物所需的瞬时体积变化。如在此显示的,对于具有特定二醛的特定聚乙烯基酰胺聚合物,已经研究反应动力学,并且已经发现吻合确定反应速率的数学公式。该发现有利地允许以即时变化的量生产最终乙二醛化的聚乙烯基酰胺加成物,而不需要使用缓冲存储罐来容纳过剩量的最终加成物。

[0059] 公开的方法提供优于间歇法和常规连续法的意外优点。例如,可以自动测定反应溶液温度和所需反应时间,并使用公开的数学公式,用于计算保持恒定的最终加成物质量所需的溶液 pH,和由此产生恒定最终加成物的质量。相反,间歇法或常规连续法需要停车和再校准,以适应引入的给水(例如其中使用市政自来水)的温度变化。方法停车导致生产率损失,因此增加改进该方法以适应引入水温度增高或减低的成本。

[0060] 如本公开内容中设想的,就公开的主题的方法和组合物而论,在一个方面,实施方案包含其中公开的组分和 / 或步骤。在另一个方面,实施方案基本由其中公开的组分和 / 或步骤组成。在另一个方面,实施方案由其中公开的组分和 / 或步骤组成。

[0061] 方法反应物和任选的附加组分

IA. 起始乙烯基酰胺聚合物

乙烯基酰胺聚合物的分子量、结构和组成

用于加成物形成(例如乙二醛化)的乙烯基酰胺聚合物可以具有可由本领域技术人员已知的聚合物合成方法获得的任何分子量。乙烯基酰胺聚合物可以是非离子型、阳离子型、阴离子型或两性型的。乙烯基酰胺聚合物可以是交联或结构化的。

[0062] 起始乙烯基酰胺聚合物具有至少 500 的平均分子量。乙烯基酰胺聚合物的平均分子量可以为至少 500 至约 5,000,000 或甚至 10,000,000 道尔顿。起始乙烯基酰胺聚合物可以为至少约 10,000 至约 5,000,000。例如,设想平均分子量为约 30,000 至 2,000,000,或

约 70,000 至 1,000,000 的起始乙烯基酰胺聚合物。本公开内容的方法包括使用约 50,000 或更大,约 70,000 或更大,和甚至约 85,000 或 100,000 或更大的乙烯基酰胺聚合物的加成物形成。起始乙烯基酰胺聚合物的平均分子量范围包括 5,000 至约 150,000 ;10,000 至约 150,000 ;或 25,000 至约 150,000。乙烯基酰胺聚合物也可以具有至少约 10,000 至约 1,000,000 道尔顿 ;至少约 30,000 至约 750,000 道尔顿 ;或至少约 50,000 至约 750,000 道尔顿 ;或至少约 75,000 至约 600,000 道尔顿 ;或至少约 50,000 至约 1,000,000 道尔顿的平均分子量。

[0063] 合适的乙烯基酰胺单体包括(甲基)丙烯酰胺, C_{1-4} 单取代的(甲基)丙烯酰胺, 例如 N-甲基(甲基)丙烯酰胺和 N-乙基(甲基)丙烯酰胺。在一些实施方案中, 乙烯基酰胺单体为丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。

[0064] 本公开内容的聚合物的乙烯基酰胺含量提供纤维素反应剂的取代基(例如乙二醛取代基)连接的位点。乙烯基酰胺聚合物中应存在的乙烯基酰胺单元的最小比例应足以使得所得加成物是热固性的, 以致当将其在玻璃板上由水溶液铺展并在约 105°C 加热 5 分钟时, 该加成物形成水不溶性膜。

[0065] 起始乙烯基酰胺聚合物(加成物形成之前)可以使用至少约 10 wt% 的乙烯基酰胺单体制备。例如, 起始乙烯基酰胺聚合物可以由至少约 20 至约 100 wt% 的乙烯基酰胺单体形成。另外, 起始乙烯基酰胺聚合物可以由至少约 20 至约 99 wt% 的乙烯基酰胺单体, 至少约 25 至约 90 wt% 的乙烯基酰胺单体, 或至少约 50 wt% 的乙烯基酰胺单体, 或至少约 70 wt% 的乙烯基酰胺单体形成。wt% 的乙烯基酰胺单体基于为形成乙烯基酰胺聚合物而添加的单体总重量的重量。一旦该单体聚合, 它们变为聚合物中的引入单元。

[0066] 因此, 本公开内容的聚合物中可以存在能在聚合物上赋予离子性能的单元, 或起稀释剂或间隔物(spacers)的作用, 或赋予特殊性能, 例如改善或削弱的水溶性的那些单元。

[0067] 可以结合乙烯基酰胺单体使用的离子共聚单体可以为阳离子型, 潜在阳离子型, 阴离子型, 潜在阴离子型或两性型。当使用阳离子共聚单体时, 可以使用一种或多种阳离子单体, 并且阳离子单体的总量应使得乙烯基酰胺共聚物的加成物在水性悬浮液中是自亲和的纤维素纤维。

[0068] 阳离子共聚单体可用来赋予纤维素纤维亲和性。术语“亲和性”表示共聚物和纤维之间存在固有吸引力, 不需要额外的添加剂来促进吸引力。

[0069] 合适的阳离子单体或潜在阳离子单体包括二烯丙基二烷基胺, 2-乙烯基吡啶, 2-(二烷基氨基)烷基(甲基)丙烯酸酯, 和二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺, 和其酸加成和季铵盐。示例性阳离子单体或潜在阳离子单体包括二烯丙基二甲氯化铵, (甲基)丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵(二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯, 甲基氯季盐(methyl chloride quaternary salt)), 2-乙烯基-N-甲基氯化吡啶鎓, (对-乙烯基苯基)-三甲基氯化铵, (甲基)丙烯酸酯 2-乙基三甲基氯化铵, 1-甲基丙烯酰基-4-甲基哌嗪, Mannich 聚丙烯酰胺(即与二甲基胺甲醛加成物反应的聚丙烯酰胺, 产生 N-(二甲基氨基甲基), 和(甲基)丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵)。

[0070] 潜在阳离子单体可以例如为在酸性条件下, 例如当潜在阳离子单体上的胺官能团被质子化时, 产生阳离子电荷的单体。

[0071] 阳离子共聚单体的量可以为约0%至约90 wt%，约0.1至约80 wt%，约0.1至约40，约0.1至约30，约0.1至约25 wt%或约0.1至约15或约10 wt%。wt%的阳离子共聚单体基于为形成乙烯基酰胺聚合物而添加的单体总重量。

[0072] 此外，乙烯基酰胺单体可以与乙烯基叔胺，例如丙烯酸二甲氨基乙酯或乙烯基吡啶共聚。叔胺基然后可以通过与甲基氯、硫酸二甲酯，或苄基氯反应转化成季铵基，产生阳离子聚合物。另外，聚丙烯酰胺可以通过与缩水甘油基二甲基氯化铵反应赋予部分阳离子性。

[0073] 合适的阴离子单体包括乙烯基酸性材料，例如丙烯酸，甲基丙烯酸，马来酸，烯丙基磺酸，乙烯基磺酸，衣康酸，富马酸，潜在阴离子单体（例如马来酸酐和衣康酸酐，及其碱金属盐和铵盐），2-丙烯酰氨基-2-甲基-丙磺酸及其盐，和苯乙烯磺酸钠。另外，如果起始乙烯基酰胺聚合物为聚丙烯酰胺，则其可以部分水解以获得一定阴离子特性，然后用纤维素反应剂官能化。

[0074] 潜在阴离子单体可以例如为丙烯酰胺，当部分水解时，其形成可以在碱性条件下对聚合物产生阴离子特性的酸。另外，潜在阴离子单体可以例如为酸酐单体，例如马来酸酐或衣康酸酐，其可以水解形成相应的酸。

[0075] 起始乙烯基酰胺聚合物可以是两性的。特别地，起始乙烯基酰胺聚合物可以包括阴离子和阳离子官能团。两性起始乙烯基酰胺聚合物可以由阴离子和阳离子单体两者形成，或可以另外由两性离子型单体形成。各种阴离子、阳离子和/或两性离子型单体可以以任何重量比反应形成两性起始乙烯基酰胺聚合物。基于形成的两性乙烯基酰胺聚合物的主要进料可以是阳离子性的。因此，阳离子单体的mol%影响引入两性乙烯基酰胺聚合物的阴离子单体的mol%。

[0076] 不同于乙烯基酰胺的合适的非离子型单体可以选自（甲基）丙烯酸酯，例如（（甲基）丙烯酸十八烷基酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸丁酯，甲基丙烯酸甲酯，（甲基）丙烯酸羟乙酯和丙烯酸2-乙基己酯），N-烷基丙烯酰胺，N-辛基（甲基）丙烯酰胺，N-叔丁基丙烯酰胺，N-乙烯基吡咯烷酮，N,N-二烷基（甲基）丙烯酰胺（例如N,N'-二甲基丙烯酰胺），苯乙烯，乙酸乙烯酯，丙烯酸羟基烷基酯和甲基丙烯酸酯（例如丙烯酸2-羟基乙酯）以及丙烯腈。

[0077] 起始乙烯基酰胺聚合物可以是交联、支化，或结构化或线性的。例如、起始乙烯基酰胺聚合物可以是线性、链转移的，或是交联和链转移的（即结构化的）。

[0078] 可以使用的交联剂包括多烯属不饱和交联剂。交联剂的非限制实例为亚甲基双（甲基）丙烯酰胺，三烯丙基氯化铵，四烯丙基氯化铵，聚乙二醇二丙烯酸酯，聚乙二醇二甲基丙烯酸酯，N-乙烯基丙烯酰胺，二乙烯基苯，四（乙二醇）二丙烯酸酯，二甲基烯丙基氨基乙基丙烯酸酯氯化铵；二烯丙基氧基乙酸，Na盐，二烯丙基辛基酰胺，三甲基丙烷乙氧基化物三丙烯酸酯，N-烯丙基丙烯酰胺 N-甲基烯丙基丙烯酰胺，季戊四醇三丙烯酸酯，及其组合。代替这些交联剂，或除这些交联剂之外，可以使用其它交联体系。例如，可以使用烯属不饱和环氧或硅烷单体，或者使用多官能交联剂，例如硅烷，环氧化物，多价金属化合物，或其它已知交联体系获得经由侧基的共价交联。

[0079] 主链乙烯基酰胺聚合物或起始乙烯基酰胺聚合物的合成

用于制备加成物的主链乙烯基酰胺聚合物可以通过乙烯基酰胺单体和任选一种或多

种离子共聚单体或非离子共聚单体的自由基或氧化还原催化聚合来合成。具有多个可聚合乙烯基官能团的交联剂也可以包括在配制剂中,以赋予主链聚合物结构。链转移剂,例如次磷酸钠,可用来控制聚合物分子的分子量以及引入支化。

[0080] 水溶性起始乙烯基酰胺聚合物可以由任何合适的聚合方法形成。例如,起始乙烯基酰胺聚合物可以由溶液聚合、油包水悬浮聚合或油包水乳液聚合制备为凝胶聚合物。起始乙烯基酰胺聚合物也可以由悬浮聚合产生为珠粒或者由油包水乳液聚合产生为油包水乳液或分散体,例如根据 EP-A-150933, EP-A-102760, 或 EP-A-126528 中描述的方法。

[0081] 另外,水溶性聚合物可以以水性介质中的分散体形式提供。其可以例如为含有平衡试剂的水性介质中的至少 20 微米的聚合物颗粒分散体,如 EP-A-170394 中给出的。其也可以例如包括由水性单体在水性介质存在下聚合制备的聚合物颗粒的水性分散体,该水性介质含有溶解的低特性粘度聚合物,例如聚二烯丙基二甲氯化铵,和任选其它溶解的材料,例如电解质和 / 或多羟基化合物,例如聚亚烷基二醇,如 WO-A-9831749 或 WO-A-9831748 中给出的。

[0082] 链转移剂可用来合成起始乙烯基酰胺聚合物。合适的链转移剂包括但不限于 2- 巯基乙醇;低分子量有机酸,例如乳酸,甲酸,苹果酸,或丁酸;异丙醇;硫代酸和次磷酸盐。

[0083] 纤维素反应剂

纤维素反应剂应包含多于一个醛官能团。示例性纤维素反应性反应物包括乙二醛,戊二醛,呋喃二醛,2- 羟基己二醛,丁二醛,双醛淀粉,二环氧化合物,及其组合。

[0084] 酰胺(基于乙烯基酰胺聚合物)对纤维素反应剂的摩尔比可以为约 12:1 至约 2:1,例如为约 10:1 至约 2.5:1,约 10:1 至约 1:1,约 6:1 至约 2.5:1,和约 6:1 至约 3:1 不等,以及之间的整数值。

[0085] 基于乙烯基酰胺聚合物的酰胺的摩尔含量可以由本领域中公知的方法实验测定或由已知的单体组成计算。

[0086] 反应混合物中任选的附加组分

可以加入到加成物形成反应的常规添加剂为去除聚合抑制剂的螯合剂,pH 调节剂,引发剂,缓冲剂,表面活性剂,以及其它常规添加剂。

[0087] 在水中可溶或可混溶的其它材料可以另外存在于反应混合物中。螯合剂,电解质例如氯化钠,表面活性剂,以及极性溶剂,例如甲醇,可以存在于反应混合物中。低分子量阳离子聚合物,例如多糖,聚二烯丙基二甲基氯化铵(polyDADMAC),以及多胺。也可以存在无机阳离子絮凝剂,例如氯化铁,硫酸铝,聚氯化铝,以及水合氯化铝等可以存在于反应混合物中。

[0088] 乙烯基酰胺聚合物或形成的加成物可以进一步与第二种聚合物(不同于乙烯基酰胺聚合物)结合,该第二种聚合物可以是阳离子型、阴离子型、非离子型或两性型的。例如,乙二醛化的聚乙烯基酰胺聚合物可以与多胺或聚氨基聚酰胺表氯醇(PAE),聚乙烯胺结合。

[0089] 此外,第二种聚合物可以是阳离子型的,或可以由阳离子或潜在阳离子单体,例如在此描述的那些形成。第二种聚合物可以为 Mannich 碱,多胺,聚乙烯亚胺,聚酰氨基胺/表氯醇,多胺表氯醇产物,双氰胺聚合物(包括多胺-双氰胺和聚双氰胺甲醛聚合物),或阳

离子淀粉。第二种聚合物的其它实例可以包括多胺-表卤醇树脂,例如聚氨基聚酰胺-表卤醇树脂,其可以为用于增加纸张湿强度的阳离子热固性材料。

[0090] 反应条件

IIA. 碱添加

纤维素反应性官能化聚乙烯基酰胺加成物的制备可以由碱性 pH 催化。通常认为约 8.5 至约 12 的 pH 范围是该反应的催化环境。可以将浓缩的 pH 缓冲剂溶液加入到反应中以将 pH 保持在所需催化范围。

[0091] 乙烯基酰胺聚合物的浓度

如以上讨论的,“乙烯基酰胺聚合物的浓度”表示与纤维素反应剂反应或加成物形成之前起始聚合物的浓度。

[0092] 归因于本公开内容的方法的一个优点是纤维素反应性加成物可以由具有比由现有技术方法获得的那些加成物显著更高 Mw 的起始乙烯基酰胺聚合物形成。本方法能够使用任何 Mw 的乙烯基酰胺聚合物,只要在聚合物和纤维素反应剂反应期间,乙烯基酰胺聚合物的浓度处于或低于其自己的临界浓度。

[0093] “临界浓度”存在于任何给定的乙烯基酰胺聚合物,乙烯基酰胺聚合物的临界浓度与加成物形成反应期间乙烯基酰胺聚合物溶液的流变特性的拐点一致。该流变性拐点可以定义为乙烯基酰胺聚合物浓度对由加成物形成产生的反应混合物粘度变化曲线上的点。该拐点,和因此临界浓度,是曲线的斜率反转(reverse)方向处的理论点。

[0094] 使用乙烯基酰胺聚合物的加成物形成的临界浓度可以通过实验研究测定,该实验研究涉及乙烯基酰胺聚合物与一种或多种纤维素反应剂。乙烯基酰胺聚合物与一种或多种纤维素反应剂的多个反应在许多独立的反应溶液中进行,其中各个溶液具有已知的和不同的用总反应混合物的 wt% 表示的乙烯基酰胺聚合物浓度。随着加成物形成的进行,测定反应混合物的流变特性或粘度变化,此粘度变化可以是随着反应进行,粘度持续增加或粘度持续减少,或者甚至随着反应进行,粘度没有统计上显著的变化。如果随着反应进行,粘度倾向增加,则反应混合物中的乙烯基酰胺聚合物浓度据信高于该乙烯基酰胺聚合物的临界浓度。如果随着反应进行,粘度倾向减少,则反应混合物中的乙烯基酰胺聚合物浓度低于该乙烯基酰胺聚合物的临界浓度。如果随着反应进行,测定的粘度没有统计上显著的变化,则反应溶液中的乙烯基酰胺聚合物浓度处于或非常接近于该乙烯基酰胺聚合物的临界浓度。

[0095] 当试图确定特定乙烯基酰胺聚合物的临界浓度的经验推导值时,对于实验者有助的是了解随着实际乙烯基酰胺聚合物浓度变得更接近该特定乙烯基酰胺聚合物的理论临界浓度,粘度变化对各种反应混合物的反应程度的幅值降低。

[0096] 特定乙烯基酰胺聚合物的临界浓度受到乙烯基酰胺聚合物分子量的强烈影响,因此对于具有特定分子量和其它等效特性的乙烯基酰胺聚合物是特定的。其它因素包括但不限于交联,支化或其它结构化,单体组成、聚合物离子性和反应溶液离子强度也影响临界浓度。但是,分子量对临界浓度值具有到目前为止最深的影响。当考虑除了分子量以外所有可变量保持不变的特定乙烯基酰胺聚合物组合物时,反应混合物乙烯基酰胺聚合物浓度对分子量的曲线描述分子量和临界浓度之间的反比例关系。随着乙烯基酰胺聚合物分子量升高,临界浓度值降低。

[0097] 临界浓度因此可以在不同平均分子量的乙烯基酰胺聚合物之间显著变化。例如,

临界浓度可以为乙烯基酰胺聚合物的 0.2% 至约 4.5 wt%，乙烯基酰胺聚合物的约 0.3 wt% 至低于 4.0 wt%，约 0.5 至约 3.5 wt%，或 1.0 至约 3.0 wt%，或约 1.5 至约 2.5 wt%。对于增进纸张强度具有最高效率的乙烯基酰胺聚合物已经发现具有约 1.0% 至约 3.0% 的临界浓度。

[0098] 作为临界浓度如何随乙烯基酰胺聚合物重均分子量变化的实例，和考虑由 90 wt% 的丙烯酰胺和 10 wt% 的二烯丙基 - 二甲基氯化铵 (DADMAC) 组成的特定乙烯基酰胺聚合物，以及反应混合物中不存在除乙烯基酰胺聚合物、乙二醛、去离子水和催化量氢氧化钠外的化合物；具有大约 4,000,000 的 M_w 的聚合物具有约 0.35 wt% 的反应混合物的临界浓度，具有大约 13,000 的 M_w 的聚合物具有约 3.5 wt% 的反应混合物的临界浓度。

[0099] 当加成物形成在临界浓度或以下发生时，已经发现与组成和方法有关的优点。当乙烯基酰胺聚合物浓度略微高于临界浓度时，也可实现该方法的优点。例如，当与在先前已知的较高浓度（典型地为 8 至 12 wt%）下产生的那些加成物相比时，浓度可以为高于临界浓度约 1%，产生的加成物将得益于更有效地消耗纤维素反应剂反应物和更好的纸上的特性。

[0100] 本方法的另一个优点是能够使用较高平均分子量乙烯基酰胺聚合物形成加成物，而没有乙二醛化 (glyoxalated) 的加成物的过早胶凝。例如，大部分文献举例说明乙二醛化 (glyoxalation) 反应，其中在 8 至 12 wt% 的乙烯基酰胺聚合物浓度下，起始乙烯基酰胺聚合物具有 5,000 至约 10,000 的平均分子量。在这些浓度 (8-12 wt%) 下，较高分子重量的起始乙烯基酰胺聚合物 ($\geq 25,000$) 的乙二醛化反应将过早胶凝，引起起始聚合物不完全乙二醛化并产生不可溶凝胶。本公开内容提供该问题的解决方案，使较高分子量 ($\geq 25,000$) 的起始聚乙基酰胺能够乙二醛化，产生加成物，进而在纸张或纸板上产生更好的特性。

[0101] 例如，使各种加成物试样经历破坏醛 - 酰胺键的条件允许人们测定起始或“主链”聚合物的 M_w 。这可以通过使加成物经历碱性条件一段时间来完成。

[0102] 乙烯基酰胺聚合物的浓度可以显著变化，例如以下列方式：低于 4 wt%，约 0.1 至低于 4，低于 3.5，0.5 至约 3.5 wt% 的乙烯基酰胺聚合物，约 1.0 至约 3.5 或 1.0 至约 3.0 或约 1.5 至约 3.0 wt% 的乙烯基酰胺聚合物。

[0103] 此外，已经发现当分子量高于 2,000 时，乙烯基酰胺聚合物的临界浓度通常处于或低于 5.0 wt% 的乙烯基酰胺聚合物，基于乙二醛化反应溶液的总重量计。

[0104] 例如，约 1,000,000 至约 4,000,000 的分子量的乙烯基酰胺聚合物产生 1.0 至约 0.2 wt% 的临界浓度；约 25,000 至约 175,000 的分子量的乙烯基酰胺聚合物将显示约 2.5 至约 1.1 wt% 的浓度；和约 2,000 至约 15,000 的分子量的乙烯基酰胺聚合物将显示约 5.0 至约 3.5 wt% 的浓度。

[0105] 消耗的乙二醛百分比

传统上，在基本水性环境中运行的方法不能实现乙二醛反应物的有效利用，和典型地消耗低于 50 wt% 的总乙二醛进料。

[0106] 所述方法中消耗的乙二醛可以通过测定残留在乙二醛化反应混合物中的残留乙二醛（未结合的乙二醛）来确定。反应持续，直到已经消耗至少约 15 wt% 的总乙二醛，以及反应也可以有用地持续，直到反应中消耗多至 90 或更多 wt% 的总乙二醛。分析方法在实施例部分中描述。

[0107] 此外，测定加成物中结合纤维素反应剂的量的方法可以在 R. E. J. Mitchel,

H. C. Birnboim 的 The use of Girard-T reagent in a rapid and sensitive method for measuring glyoxal and certain other α -dicarbonyl compounds, *Analytical Biochemistry*, 81 (1) :47-56 (1977) 中找到。

[0108] 加成物形成期间,纤维素反应剂的消耗可以为至少约 10 wt%,或甚至至少 20, 40, 60, 65, 75, 85 或 90 wt% 的纤维素反应剂。

[0109] 反应物纤维素反应剂(例如乙二醛)为加成物形成反应之前、期间或之后进料的总纤维素反应剂的量。

[0110] 纤维素反应剂(例如乙二醛)在反应之前和/或期间以任何增量数进料。

[0111] 加成物形成的监测

传统上,乙烯基酰胺聚合物和纤维素反应剂例如乙二醛之间的加成物形成,通过测定随时间的反应粘度来监测。一旦对于特定乙烯基酰胺聚合物达到一定的粘度增加,则通过稀释液和/或添加酸来结束(quench)反应。

[0112] 相反,公开的加成物形成仅显示非常中等的粘度增加,微小的粘度减少,或完全不增加。观察到在此公开的方法随着乙烯基酰胺聚合物的乙二醛化进行,反应溶液的浊度升高。因此,加成物形成方法可以使用浊度计或粘度计监测。

[0113] 因此,加成物形成可以通过测定反应开始或 T_0 时以及预定终点 T_e ($T_e - T_0$) 时水性反应的浊度或粘度的变化来确定。预定终点为例如特定乙烯基酰胺聚合物的浊度(乙二醛化的量度)的所需增加。因此,例如,100,000 平均分子量的乙烯基酰胺聚合物可以在反应开始(T_0)时产生 0 至 5 NTU(浊度单位)的浊度,以及在预定终点时产生 0.5 至 500 NTU 的浊度变化。一旦反应混合物的浊度已经增加约 0.5 至 500 NTU,可以将反应结束以防止进一步反应,或加成物可以在不添加酸的情况下用于造纸方法。

[0114] 当反应在临界浓度或以下发生时,浊度测定可用于监测加成物形成。

[0115] 浊度可以使用本领域中已知的浊度计来测定。例如, SURFACE SCATTER 7SC 浊度计为设计用于测定流体中的浊度的连续监测设备。设备构造基于浊度原理,其中测量流体中悬浮的颗粒散射的光以测定流体中颗粒物质的相对量。

[0116] 当加成物形成期间发生粘度变化(增加或降低)时,可以通过粘度变化监测反应程度。可以使用本领域中已知的粘度计测定粘度。可以典型地使用 BROOKFIELD LV 系列粘度计的 UL 适配器测定反应期间的粘度。该 UL 适配器没有轴数(spindle number)。只可能有一种设定。去除适配器杯的底部,将组件直接放入反应混合物中。催化反应期间可以每秒自动记录粘度测量值。设置粘度计的速率为 60 rpm,反应混合物的温度保持在约 25°C。

[0117] 加成物以连续方式制备,其中根据需要自动再校准一个或多个反应参数以保持恒定反应速率。例如,连续方法可以程序化,因此监测引入水的温度,以及可以根据以下公式调节连续方法的反应混合物的 pH(参见实施例 2 和图 1):

$$pH = -0.0404T + 10.961 \quad \text{公式 1}$$

其中:pH = 反应 pH 设定值

T = 反应温度(°C)。

[0118] 本公开内容的方法可以包括以下方法,其包括使乙烯基酰胺聚合物和纤维素反应剂的基本水性反应混合物在约 1°C 至约 60°C 的温度和约 8.5 至约 12 的反应 pH 设定值下反应约 1 分钟至约 300 分钟,

其中：

- i) 测定引入水的温度；
- ii) 调节反应混合物的 pH, 以保持大约恒定的反应速率（参见例如实施例 2 和图 1）；
- iii) 消耗 10% 至 90% 的纤维素反应剂, 乙烯基酰胺聚合物上酰胺官能团对纤维素反应剂的摩尔比为 10 比 1 至 1 比 1 ; 和
- iv) 乙烯基酰胺聚合物在形成加成物之前或期间的浓度为总反应混合物的约 0.25-15%, 由此形成加成物。

[0119] 本公开内容的方法对于在造纸场地具有 pH 测量能力的连续反应器中的实施方案是特别有利的。

[0120] 连续方法也可以程序化, 以监测引入水温度和改变加成物形成的反应时间, 同时保持 pH 恒定。pH 可以使用缓冲剂来保持恒定, 所述缓冲剂使反应保持在高 pH, 即约 10 至约 11 的 pH 下。这是优于已知方法的改进, 其中在高 pH 下存储加成物缩短了加成物的保存期, 因为加成物的醛官能团将被水解。意外地发现由公开的方法在高 pH 下形成的加成物可以比由传统方法形成的加成物存储更长时间。

[0121] 影响乙二醛化速率的其它可变量包括但不限于温度, 乙烯基酰胺聚合物分子量, 反应混合物浓度, 乙烯基酰胺聚合物和乙二醛之间的摩尔比, 乙烯基酰胺聚合物的摩尔酰胺成分 (constituency), 以及妨碍反应的物质的存在。

[0122] 该反应可以在环境温度下进行。该反应也可以在宽的温度范围内进行。例如, 反应可以在约 1°C 至约 65°C 的温度下进行。

[0123] 加成物形成可以进行约 2 分钟至约 200 分钟。此外, 加成物形成可以在 0.5-20% 的乙烯基酰胺聚合物浓度下进行。

[0124] 乙烯基酰胺聚合物加成物的应用

该加成物可以以稀释的水性溶液的形式用于制造纸张。水性溶液可以在其中通常施加潮湿 - 和干燥 - 强度树脂的造纸方法中的任一点, 通过桶 (tub) 或浸渍法, 或通过将溶液直接加入到造纸纤维悬浮液, 例如水性纤维素料浆中而施加于预成形的纸张。

[0125] 纤维素反应性聚乙烯基酰胺加成物可以施加或引入造纸方法的湿部或施加于潮湿纸张。

[0126] 该加成物可以加入到厚 (thick) 的或薄 (thin) 的原料中。当加入到薄的原料中时, 其可以在风扇式泵 (fan pump) 之前添加。

[0127] 当基于配料的干燥纤维量, 仅向配料中添加约 0.05 wt% 的加成物时, 赋予显著量的湿润强度或干燥强度。

[0128] 例如, 设想配量为每吨干燥配料, 约 0.1 至约 20 磅 (0.05-10 千克 / 公吨) 的干燥聚合物, 每吨干燥配料约 1 至约 12 磅 (0.5-6 kg / 公吨), 约 1 至约 9 磅 (0.5-4.5 kg / 公吨), 约 1 至约 8 磅 (0.5-4 kg / 公吨) 的干燥聚合物。设想更典型范围为每吨干燥配料, 1.5 至约 6 磅 (1.0-3 千克 / 公吨) 的干燥聚合物。

[0129] 可以由任何传统方法实现向湿润纸张或纸板施加该加成物。实例包括但不限于施胶压机、轧染 (padding)、喷雾、浸渍、印刷或幕涂。

[0130] 加成物可以在约 3.5 至约 8 的 pH 值下被造纸纤维吸收。

[0131] 以下实施例描述某些实施方案, 但是公开的方法不限于此。

实施例

[0132] 实施例 1：由本发明方法和可替代地由间歇法合成的乙二醛化的聚乙烯基酰胺的对比例。

[0133] 由氧化还原聚合合成由 9 wt% 的 DADMAC 和 91 wt% 的丙烯酰胺组成的乙烯基酰胺共聚物，其为含有 30 wt% 聚合物固体的水溶液，具有 110,000 的重均分子量。该聚合物用作两个对比乙二醛化反应，在下的反应 A 和反应 B 的基础聚合物。

[0134] 反应 A 在 21°C 的环境温度下以“间歇”反应形式进行。通过混合 28.33 克的 30% 固体乙烯基酰胺基础聚合物，5.0 克的 40% 水性乙二醛和 467.92 克的去离子水，产生 1.7 wt% 的乙烯基酰胺聚合物和 0.4 wt% 的乙二醛的溶液，制备用于反应 A 的反应溶液。通过顶部混合将反应溶液混合至均匀，在反应期间持续混合。向反应混合物滴加 5 wt% 的氢氧化钠水溶液，直到 pH 达到 9.5，以及在反应期间间歇地添加以保持溶液 pH 为 9.5。一旦反应溶液达到 pH 9.5，测量反应溶液的初始浊度并记录为 T(i)。间歇地测量反应溶液的浊度，直到浊度比 T(i) 增加超过 5 NTU。一旦浊度增加达到 5 NTU，滴加 5 wt% 的硫酸溶液，以降低溶液 pH 至 3.5，从而停止反应向前进行。收集最终产品试样并标记为产品 A。

[0135] 反应 B 在 22°C 的环境温度下按本申请方法进行。用去离子水将一部分乙烯基酰胺基础聚合物稀释至 2.21 固体%，产生四升基础聚合物原料。用去离子水将一部分 40% 水性乙二醛稀释至 1.88% 乙二醛，产生 1 升乙二醛原料。通过用去离子水稀释 50% 的氢氧化钠水溶液，产生 2.0% 氢氧化钠原料的溶液。将 16.5 米段的 0.2 厘米（内径）聚氨酯管缠绕机筒（cylinder），用作连续管式反应器。通过蠕动泵分别以每分钟 2.0 和 0.55 毫升的进料速率连续泵送基础聚合物原料和乙二醛原料，用“Y”连接器将两个流组合进入 50 厘米的 0.2 厘米（ID）聚氨酯管段中。使用注射器泵以每分钟 0.03 至 0.06 毫升的流速连续泵送 2.0% 的氢氧化钠原料，使用单独的“Y”连接器将其与基础聚合物和乙二醛原料流混合，该“Y”连接器将各流直接混合进入 16.5 米反应管段。将三个原料混合成为一个流之后，立即对反应溶液采样，测量溶液浊度并记录为初始浊度，T(i)。利用每分钟大约 2.60 毫升的混合流速，16.5 米反应管段提供大约 20 分钟的停留或反应时间，该时间之后材料开始从管的末端滴下。允许连续反应体系运行 1 小时，达到稳定状态，该时间之后收集从反应管滴下的材料试样并测量试样浊度和记录为最终浊度 T(f)。调节氢氧化钠进料速率，直到 T(f)-T(i)= 大约 5 NTU 的该时间。收集离开管式反应器的材料试样，通过滴加 5% 的硫酸溶液将反应试样的 pH 降低至 3.5。该试样标记为产品 B。

[0136] 在各情况下恰好在添加氢氧化钠之前收集反应混合物 A 和 B 的试样，分析乙二醛浓度。同样测量完成各个反应之后产品 A 和 B 中残留的未反应乙二醛的浓度。由反应“前”和反应“后”测量值计算各个反应期间消耗的乙二醛百分比。数据在表 1 中描述。

[0137] 表 1

	反应前乙二醛	反应后乙二醛	未反应的乙二醛百分比
产品 A	0.408%	0.221%	45.8%
产品 B	0.391%	0.205%	47.6%

[0138] 在手工纸评价中评价试样 A 和试样 B 作为干燥强度添加剂的效率。1.0 固体% 的水性纤维料浆用作纤维基底，其中固体由 90% 的旧瓦楞纸箱和 10% 的混合废纸组成。通过打浆调节纤维料浆的 Canadian Standard Freeness(CSF)。将试样 A 和 B 的等分试样稀释

至 0.25 固体%，用于投料至纤维料浆。纤维料浆的等分试样，各自含有大约 3.0 克的烘干固体，分别加热至 50°C，并在顶部混合下放置。向加热的纤维料浆的等分试样添加稀释的强度添加剂溶液并混合二十秒。然后将处理的料浆添加至 200 平方厘米手工纸模具，在其中它与额外的稀释水混合。然后使片材模具中的纤维料浆在筛网之上靠重力脱水，形成湿润纤维垫，将该垫从筛网抄纸压合 (couch)，在辊轧辊隙压机 (rolling nip press) 上以 40 psi 挤压，以及在转筒干燥器上干燥挤压的手工纸。称量干燥的手工纸各自为大约 3.0 克，表示每平方米大约 150 克的基重。

[0139] 使用来自 TESTING MACHINES INC. 的 17-76 压缩测试仪测试完成的手工纸的环压强度 (Ring Crush strength)。环压强度结果根据基重指数化。特别地，以千牛顿 (kN) 计的各片材的强度结果除以每平方米的克数计的各片材的基重。数据在表 2 中描述。

[0140] 表 2

实验条件	空白	产品A		产品B	
		3 lb/吨	6 lb/吨	3 lb/吨	6 lb/吨
环压强度指数 (Kn*m/g)	0.0162	0.0166	0.0177	0.0174	0.0182
超过空白的增量 (%)	N/A	2.40%	9.27%	7.44%	12.03%

实施例 2: 独立于温度的反应速率控制

进行一系列乙二醛化反应，以确定通过反应溶液 pH 的控制克服乙二醛化反应速率中的温度诱发变化的可能性。特别地，该实验的目标是确定是否可以通过反应溶液 pH 的预测控制，使反应速率在整个温度范围内保持不变。

[0141] 对于所有的反应，使用来自实施例 1 的相同的起始乙烯基酰胺聚合物，反应物浓度相当于实施例 1 的那些，因此反应溶液含有 1.7 wt% 的乙烯基酰胺聚合物和 0.4 wt% 的乙二醛。在 14 个不同的固定反应温度下，以 4 至 30°C 的两个增量程度，进行单独的反应。各条件重复若干次，仅变化反应溶液 pH，直到在规定反应时段，特别是 18 至 22 分钟内达到所需反应终点。对于所有的反应，通过滴加 5 wt% 的氢氧化钠或硫酸溶液控制反应溶液 pH。这些反应的终点目标定义为反应溶液的浊度增加比反应溶液的起始浊度高 4 至 10 NTU。满足可接受的反应速率标准的那些反应的数据在图 1 中说明，符合上述公式 1。

[0142] 实施例 3: 与消耗的乙二醛 % 和净浊度变化相关的加成物效率

用实施例 1 中描述的相同起始乙烯基酰胺聚合物进行一系列乙二醛化反应。这些乙二醛化反应中，改变时间和反应溶液 pH，以产生乙烯基酰胺聚合物和乙二醛之间反应程度变化的加成物。通过测量形成完成之后加成物溶液中残留的未反应乙二醛的量来量化反应程度。这些实验的目标是确定反应程度变化对形成的加成物作为干和湿强度助剂的效率的影响。

[0143] 所有反应在环境温度下，分别在 1.7 wt% 和 0.3 wt% 的乙烯基酰胺聚合物和乙二醛浓度下进行。下表中示出各反应条件的反应溶液 pH，反应时段，以 NTU 计的净浊度变化和消耗的乙二醛百分比。对于所有的反应，通过滴加 5 wt% 的氢氧化钠或硫酸溶液控制反应溶液 pH。在各反应中，对于完整程度的反应时段，pH 在给定数值下保持不变。数据在表

3 中描述。

[0144] 表 3

试样	反应 pH	反应时间 (min)	净浊度变化	消耗的乙二醛 %
A	9.5	0	0.00	0.00%
B	9.5	2	-0.05	11.79%
C	9.5	4	0.00	25.61%
D	9.5	6	0.57	37.71%
E	9.5	8	0.99	44.42%
F	9.5	12	3.25	55.49%
G	9.5	18	11.30	60.37%
H	9.5	30	39.78	68.81%
I	9.5	120	160.55	80.19%
J	10.5	N/D*	500.78	82.63%
K	8.0	15	0.00	8.48%
L	8.0	30	0.31	12.88%

[0145] 通过以下方法将十二种加成物 (A-L) 引入手工纸: 为该实验制造含有 50% 的漂白硬木纤维和 50% 的漂白软木纤维的纤维素纤维料浆, 其游离度为 500 (CSF), 稠度为 0.86%, pH 为 6.8。将纤维料浆的 400 克等分试样加热至 130 °F, 在混合下放置, 以每吨烘干纤维 5 磅的比率添加各种加成物。添加加成物之后, 将纤维料浆混合 20 秒, 然后转移至片材模具, 在其中形成大致面积为 200 平方厘米和绝干质量为 3.0 克的手工纸。然后将湿润纤维网片从片材模具抄纸压合到吸墨纸上, 并穿过 40 psi 辊隙压力下的气动压机。然后将挤压的片材送入 240 华氏度 (°F) 的蒸汽加热的转鼓干燥器中 2 分钟时间。然后在对片材进行强度测试之前, 将干燥的片材放入 73 °F 和 50% 相对湿度的受控气氛中 24 小时时间。

[0146] 测量和记录各手工纸的质量, 然后测试手工纸的干燥和初始湿润 Mullen 耐破度 (burst strength)。然后将 Mullen 耐破度的测量值除以单个手工纸的质量, 以消除片材重量变化对耐破度结果的影响。

[0147] 图 2 和 3 中描述含有 5 磅 / 吨加成物 A 至 L 的手工纸的干燥和初始湿润 Mullen 耐破度。

[0148] 实施例 4: 测定不同 Mw 的聚乙烯基酰胺的临界浓度

通过改变重均分子量合成一组七个组成当量的乙烯基酰胺聚合物。七个聚合物都为 90 wt% 的丙烯酰胺和 10 wt% 的聚二烯丙基二甲氯化铵 (DADMAC) 的共聚物。这些七个聚合物各自的重均分子量在以下表 4 中示出。

[0149] 试样 A, B, C 和 D 由非均质悬浮聚合合成, 试样 E, F 和 G 由水性溶液聚合合成。

[0150] 使用 DAWN 多角度光散射检测器与差示折光率检测器结合测定试样 A 和 B 的平均分子量。在光散射实验中, 以给定角度散射的光的量与重均分子量和浓度成正比。二阶 (second order) Zimm 曲线用来产生摩尔质量数据, dn/dc (比折光率增值) 值为 0.1800 (4-15 角度)。

[0151] 对于试样 C 至 G, 由使用醋酸盐缓冲剂和以下柱的常规校准技术测定平均分子量: TSK PWXL (Guard+G6000+G3000)。聚环氧乙烷和聚乙二醇标准物用来校准柱设定。

[0152] 表 4

乙烯基酰胺聚合物Mw							
试样	A	B	C	D	E	F	G
Mw	3.93MM	1.36MM	585M	331M	140M	64M	13M

Mw 以道尔顿表示,其中 MM = 百万, M = 千。

[0153] 实施例 5:不同浓度下的乙二醛化,以确定临界浓度

在非常接近于各聚合物的预期临界浓度的浓度下制备三种乙烯基酰胺聚合物, B, E 和 G 各自的三种独立的水性反应混合物。向九个聚合物溶液各自中添加充足的乙二醛,使得每个产生 4:1 的酰胺:乙二醛摩尔比。对于每个聚合物溶液,滴加 5 wt% 的氢氧化钠水溶液并持续,直到溶液 pH 达到 9.2。根据需要给予氢氧化钠,以将 9.2 的 pH 保持几乎恒定 30 分钟。在开始时和 30 分钟反应时间期间 5 分钟间隔下,从反应烧杯中收集 20 毫升 (ml) 试样,以及通过用稀硫酸使 pH 降低至 4.0 来立即结束。在所有中,对于每个聚合物反应混合物收集七个试样。使用 Type 2 SCHOTT 气承液柱粘度计 (suspended level viscometer) 测量来自各反应混合物的七个试样的粘度并以厘沱报告。数据在表 5 中描述。

[0154] 表 5

试样 #	试样 B			试样 E			试样 G		
	0.60%	0.80%	1.60%	1.25%	1.50%	1.75%	3.2%	3.6%	4.0%
1	3.25	5.12	凝胶*	2.11	2.30	2.65	1.75	1.81	1.94
2	2.67	5.10	-	2.11	2.25	2.72	1.75	1.81	2.14
3	2.62	5.22	-	2.04	2.23	2.81	1.73	1.85	2.17
4	2.60	5.28	-	1.98	2.22	2.93	1.71	1.87	2.23
5	2.56	5.34	-	1.87	2.19	3.05	1.70	1.87	2.31
6	2.43	5.81	-	1.81	2.19	3.17	1.69	1.87	2.32
7	2.35	6.58	-	1.74	2.16	3.26	1.67	1.88	2.38

* 在试样 B 的 1.6% 反应混合物的浓度下,在可以收集试样和结束之前凝胶。

[0155] 在所有三种聚合物的情况下,表 5 中的结果显示临界浓度在三个测试浓度的两个之间。特别地,以下的临界浓度:

试样 B 在 0.6 和 0.8% 之间;

试样 E 在 1.50 和 1.75% 之间;和

试样 G 在 3.20 和 3.6% 之间的乙烯基酰胺聚合物浓度,基于反应混合物总重量计。

[0156] 实施例 6:与基础聚合物分子量相关的加成物效率

分别测试水性乙烯基酰胺聚合物浓度为 0.6%, 1.25% 和 3.2% (全部低于临界浓度) 的实施例 5 的乙二醛化乙烯基酰胺聚合物 B, E 和 G 的试样的干燥增强效率。在分析中包括商购乙二醛化的聚乙烯基酰胺产品作为参考点。用于测试的纤维素基底得自挂面板纸机,基于 100% 的消费后原料流。为该测试制备每平方米 140 克重量的手工纸。

[0157] 数据在表 6 中描述。表 6 中的结果显示当以每吨干纸张 6 磅干加成物 (3 kg/公吨) 的比率添加时的各加成物的干燥增强效率。

[0158] 表 6

拉伸强度结果

添加剂	无	“B”的加成物	“E”的加成物	“G”的加成物	商品*
以 Kg 计的添加量	8.55	8.59	9.34	9.14	8.99

* 该商品具有大约 10,000 的 M_w 以及约 1 至约 2.5 的乙二醛对酰胺摩尔比。

反应PH目标vs温度
(在20分钟内净浊度改变4-10NTU的反应条件)

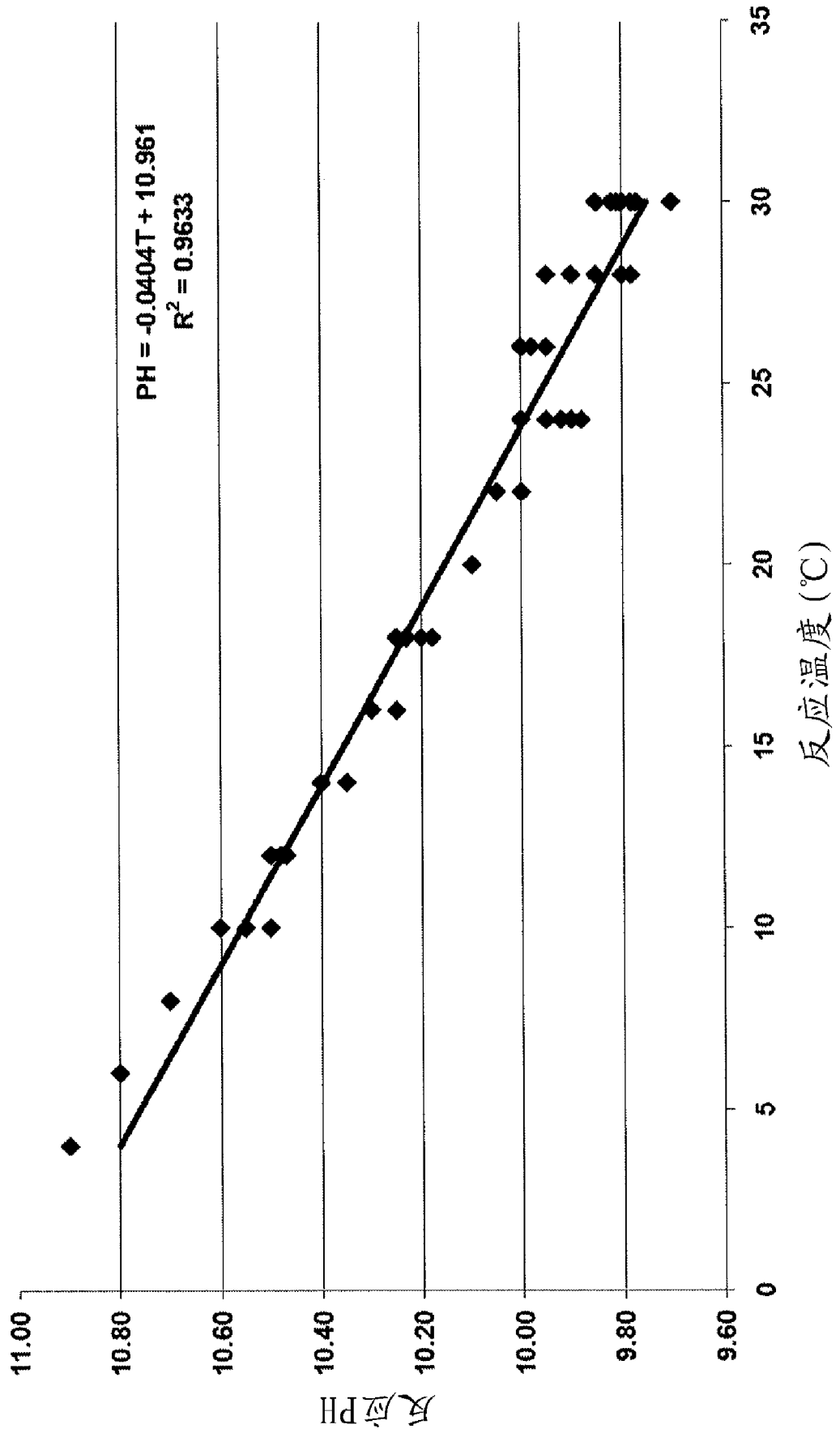


图 1

针对基重指数化的干燥Mullen耐破度

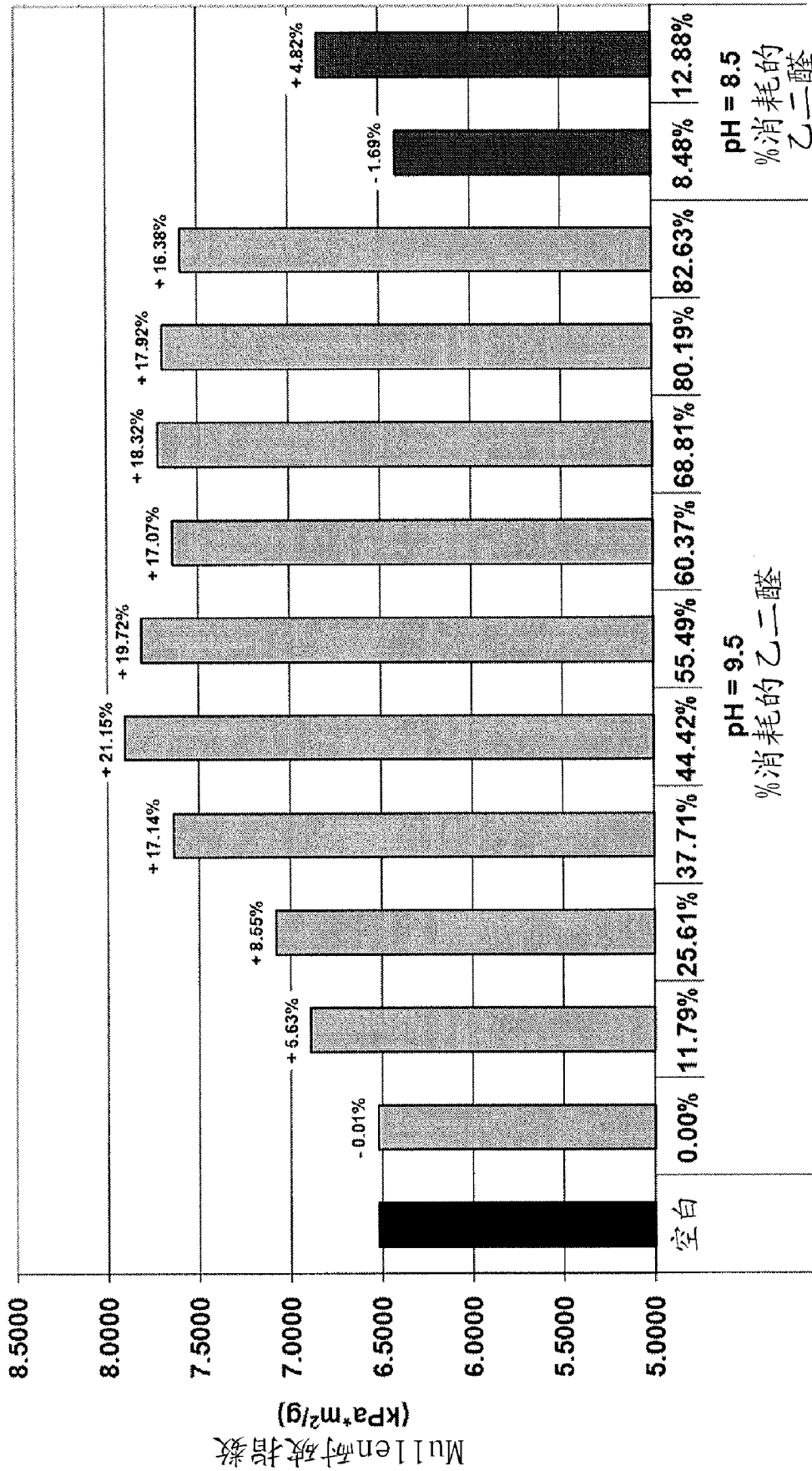


图 2

针对基重指数化的湿润Mullen耐破度

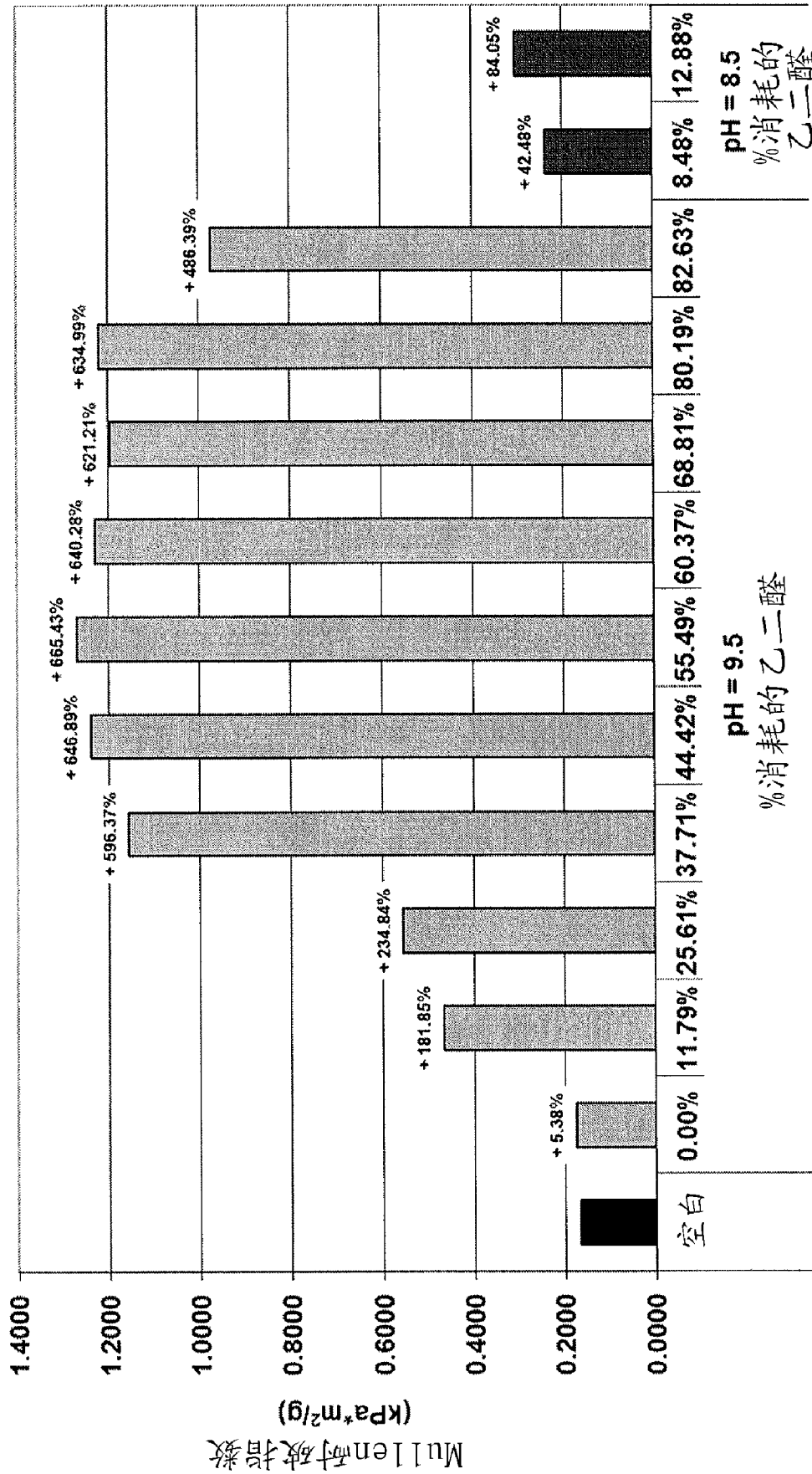


图 3