



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103012635 B

(45) 授权公告日 2015.06.10

(21) 申请号 201210371932.8

(22) 申请日 2008.10.31

(30) 优先权数据

61/001,817 2007.11.05 US

(62) 分案原申请数据

200880114723.7 2008.10.31

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 M·赖特

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 彭飞 林柏楠

(51) Int. Cl.

C08F 26/02(2006.01)

C08F 20/54(2006.01)

C08F 8/28(2006.01)

C08F 8/12(2006.01)

C08L 39/02(2006.01)

D21H 17/56(2006.01)

D21H 21/18(2006.01)

D21H 21/20(2006.01)

(56) 对比文件

US 2004050513 A1, 2004.03.18, 说明书第 [0008]-[0016]、[0019] 段。

US 2004118540 A1, 2004.06.24, 说明书第 [0005]-[0022]、[0047]、[0075]、[0092] 和 [0105]-[0110] 段。

US 2004050513 A1, 2004.03.18, 说明书第 [0008]-[0016]、[0019] 段。

US 2003131962 A1, 2003.07.17, 说明书第 [0004]-[0144] 段。

US 6235835 B1, 2001.05.22, 全文。

CN 1950571 A, 2007.04.18, 全文。

CN 1531613 A, 2004.09.22, 全文。

US 5037927 A, 1991.08.06, 全文。

审查员 曾玮

权利要求书3页 说明书14页

(54) 发明名称

乙二醛化的聚(N-乙烯基胺)

(57) 摘要

本发明涉及乙二醛化的聚(N-乙烯基胺)。具体而言,本发明涉及包含纤维素反应性的官能化聚乙烯胺第一加合物的组合物、包含纤维素反应性的官能化聚乙烯胺第一加合物和纤维素反应性的官能化聚乙烯酰胺第二加合物的组合的组合物、制备第一加合物和第二加合物掺混物的方法,最后涉及通过在纸配料中掺入所述加合物或用所述加合物涂布纸或纸板来提高纸的湿强度或干强度的方法。

1. 纤维素反应性的第一和第二加合物的预混掺混物,所述第一加合物包含纤维素反应性聚乙烯胺第一加合物,且第二加合物包含二醛与原料聚乙烯酰胺的反应产物,条件是所述第一和第二纤维素反应性加合物不同,

其中所述纤维素反应性聚乙烯胺第一加合物包含原料聚乙烯胺与至少二醛的反应产物,其中所述原料聚乙烯胺是由N-乙烯基甲酰胺或N-乙烯基乙酰胺形成的聚合物,该聚合物在与二醛反应之前至少部分水解以产生一定程度的伯氨基官能,

其中所述原料聚乙烯酰胺是由至少(甲基)丙烯酰胺、N-烷基(甲基)丙烯酰胺或其混合物形成的聚合物或共聚物,

其中所述二醛选自由乙二醛、戊二醛、呋喃二醛、2-羟基己二醛和丁二醛组成的组。

2. 根据权利要求1的预混掺混物,其中所述部分水解的聚合物水解1至100摩尔%。

3. 根据权利要求1的预混掺混物,其中所述部分水解的聚合物水解5至95摩尔%。

4. 根据权利要求1的预混掺混物,其中所述部分水解的聚合物水解10至90摩尔%。

5. 根据权利要求1的预混掺混物,其中所述二醛为乙二醛。

6. 根据权利要求1至5任一项的预混掺混物,其中在加合物形成过程中的任何时刻,在反应产物形成过程中的原料聚乙烯胺浓度为反应混合物的小于4重量%。

7. 根据权利要求1至5任一项的预混掺混物,其中在加合物形成过程中的任何时刻,在反应产物形成过程中的原料聚乙烯胺浓度为反应混合物的小于3.5重量%。

8. 根据权利要求1至5任一项的预混掺混物,其中在加合物形成过程中的任何时刻,在反应产物形成过程中的原料聚乙烯胺浓度为反应混合物的小于3.0重量%。

9. 根据权利要求1至5任一项的预混掺混物,其中在加合物形成过程中的任何时刻,在反应产物形成过程中的原料聚乙烯胺浓度为反应混合物的小于2重量%。

10. 根据权利要求1至5任一项的预混掺混物,其中在加合物形成过程中的任何时刻,在反应产物形成过程中的原料聚乙烯胺浓度为反应混合物的小于1.5重量%。

11. 根据权利要求1至5任一项的预混掺混物,其中所述加合物的形成在反相乳液、微乳液或在油构成该乙酰胺或乙酰胺聚合物的少于20重量%的溶液中进行。

12. 根据权利要求1至5任一项的预混掺混物,其中所述反相乳液或微乳液具有25纳米至2000纳米的粒度。

13. 根据权利要求1至5任一项的预混掺混物,其中第一和第二加合物分别是指乙二醛化的聚乙烯胺和乙二醛化的聚乙烯酰胺。

14. 至少第一和第二加合物的掺混物,所述加合物通过使原料聚乙烯胺和原料聚乙烯酰胺的混合物与二醛反应而同时形成,其中所述聚乙烯胺是由N-乙烯基甲酰胺或N-乙烯基乙酰胺形成的聚合物,该聚合物在与二醛反应之前至少部分水解以产生一定程度的伯氨基官能,所述聚乙烯酰胺是由(甲基)丙烯酰胺、N-烷基(甲基)丙烯酰胺或其混合物形成的聚合物,所述二醛选自由乙二醛、戊二醛、呋喃二醛、2-羟基己二醛和丁二醛组成的组。

15. 根据权利要求14的掺混物,其中在第一和第二加合反应过程中的任何阶段,原料聚乙烯胺和原料聚乙烯酰胺的总浓度为反应混合物的小于4重量%。

16. 根据权利要求14的掺混物,其中在第一和第二加合反应过程中的任何阶段,原料聚乙烯胺和原料聚乙烯酰胺的总浓度为反应混合物的小于3.5重量%。

17. 根据权利要求14的掺混物,其中在第一和第二加合反应过程中的任何阶段,原料

聚乙烯胺和原料聚乙烯酰胺的总浓度为反应混合物的小于 3 重量%。

18. 根据权利要求 14 的掺混物,其中在第一和第二加合反应过程中的任何阶段,原料聚乙烯胺和原料聚乙烯酰胺的总浓度为反应混合物的小于 2 重量%。

19. 根据权利要求 14 的掺混物,其中在第一和第二加合反应过程中的任何阶段,原料聚乙烯胺和原料聚乙烯酰胺的总浓度为反应混合物的小于 1.5 重量%。

20. 根据权利要求 14 至 19 任一项的掺混物,其中原料聚乙烯胺和原料聚乙烯酰胺的平均分子量都独立地大于 25,000 道尔顿。

21. 根据权利要求 14 至 19 任一项的掺混物,其中原料聚乙烯胺和原料聚乙烯酰胺的平均分子量都独立地为 25,000 至 500,000 道尔顿。

22. 根据权利要求 14 至 19 任一项的掺混物,其中原料聚乙烯胺的平均分子量为 200,000 至 500,000 道尔顿。

23. 根据权利要求 14 至 19 任一项的掺混物,其中原料聚乙烯酰胺的分子量为 50,000 至 200,000 道尔顿。

24. 根据权利要求 14 至 19 任一项的掺混物,其中第一和第二加合物分别是指乙二醛化的聚乙烯胺和乙二醛化的聚乙烯酰胺。

25. 纸或纸板,其包含纤维素反应性聚乙烯胺第一加合物,所述纤维素反应性聚乙烯胺第一加合物包含原料聚乙烯胺与至少二醛的反应产物,其中所述原料聚乙烯胺是由 N- 乙烯基甲酰胺或 N- 乙烯基乙酰胺形成的聚合物,该聚合物在与二醛反应之前至少部分水解以产生一定程度的伯氨基官能,所述二醛选自自由乙二醛、戊二醛、呋喃二醛、2- 羟基己二醛和丁二醛组成的组。

26. 根据权利要求 25 的纸或纸板,其中所述部分水解的聚合物水解 1 至 100 摩尔%。

27. 根据权利要求 25 的纸或纸板,其中所述部分水解的聚合物水解 5 至 95 摩尔%。

28. 根据权利要求 25 的纸或纸板,其中所述部分水解的聚合物水解 10 至 90 摩尔%。

29. 根据权利要求 25 的纸或纸板,其中所述二醛为乙二醛。

30. 根据权利要求 25 至 29 任一项的纸或纸板,其中在加合物形成过程中的任何时刻,在反应产物形成过程中的原料聚乙烯胺浓度为反应混合物的小于 4 重量%。

31. 根据权利要求 25 至 29 任一项的纸或纸板,其中在加合物形成过程中的任何时刻,在反应产物形成过程中的原料聚乙烯胺浓度为反应混合物的小于 3.5 重量%。

32. 根据权利要求 25 至 29 任一项的纸或纸板,其中在加合物形成过程中的任何时刻,在反应产物形成过程中的原料聚乙烯胺浓度为反应混合物的小于 3.0 重量%。

33. 根据权利要求 25 至 29 任一项的纸或纸板,其中在加合物形成过程中的任何时刻,在反应产物形成过程中的原料聚乙烯胺浓度为反应混合物的小于 2 重量%。

34. 根据权利要求 25 至 29 任一项的纸或纸板,其中在加合物形成过程中的任何时刻,在反应产物形成过程中的原料聚乙烯胺浓度为反应混合物的小于 1.5 重量%。

35. 根据权利要求 25 至 29 任一项的纸或纸板,其中所述加合物的形成在反相乳液、微乳液或在油构成该乙酰胺或乙烯胺聚合物的少于 20 重量%的溶液中进行。

36. 根据权利要求 25 至 29 任一项的纸或纸板,其中所述反相乳液或微乳液具有 25 纳米至 2000 纳米的粒度。

37. 根据权利要求 25 至 29 任一项的纸或纸板,其中所述第一加合物在造纸工艺的湿部

中添加到纸或纸板中。

38. 纸或纸板,其包含根据权利要求 1 至 13 任一项的预混掺混物或权利要求 14 至 24 任一项的掺混物。

39. 提高纸或纸板的湿强度或干强度的方法,包括下述步骤:

a) 提供纤维素纤维的水性浆料;

b) 将纤维素反应性聚乙烯胺第一加合物或根据权利要求 1 至 13 任一项的预混掺混物或权利要求 14 至 24 任一项的掺混物添加到所述水性纤维素浆料中,

其中所述纤维素反应性聚乙烯胺第一加合物包含原料聚乙烯胺与至少二醛的反应产物,其中所述原料聚乙烯胺是由 N- 乙烯基甲酰胺或 N- 乙烯基乙酰胺形成的聚合物,该聚合物在与二醛反应之前至少部分水解以产生一定程度的伯氨基官能,其中所述二醛选自自由乙二醛、戊二醛、呋喃二醛、2- 羟基己二醛和丁二醛组成的组;

c) 由步骤 b) 中形成的水性浆料形成纸幅;和

d) 将所述纸幅干燥。

40. 提高纸或纸板的湿强度或干强度的方法,包括下述步骤:

a) 将纤维素反应性聚乙烯胺第一加合物或根据权利要求 1 至 13 任一项的预混掺混物或权利要求 14 至 24 任一项的掺混物喷洒、涂布或以其它方式施用到湿纸幅、纸或纸板上,

其中所述纤维素反应性聚乙烯胺第一加合物包含原料聚乙烯胺与至少二醛的反应产物,其中所述原料聚乙烯胺是由 N- 乙烯基甲酰胺或 N- 乙烯基乙酰胺形成的聚合物,该聚合物在与二醛反应之前至少部分水解以产生一定程度的伯氨基官能,其中所述二醛选自自由乙二醛、戊二醛、呋喃二醛、2- 羟基己二醛和丁二醛组成的组;和

b) 将所述被涂覆的湿纸幅、纸或纸板干燥。

41. 权利要求 39 或 40 的方法,其中所述部分水解的聚合物水解 1 至 100 摩尔%。

42. 权利要求 39 或 40 的方法,其中所述部分水解的聚合物水解 5 至 95 摩尔%。

43. 权利要求 39 或 40 的方法,其中所述部分水解的聚合物水解 10 至 90 摩尔%。

44. 根据权利要求 39 或 40 的方法,其中所述二醛为乙二醛。

45. 根据权利要求 39 或 40 的预混掺混物,其中在加合物形成过程中的任何时刻,在反应产物形成过程中的原料聚乙烯胺浓度为反应混合物的小于 4 重量%。

46. 根据权利要求 39 或 40 的预混掺混物,其中在加合物形成过程中的任何时刻,在反应产物形成过程中的原料聚乙烯胺浓度为反应混合物的小于 3.5 重量%。

47. 根据权利要求 39 或 40 的预混掺混物,其中在加合物形成过程中的任何时刻,在反应产物形成过程中的原料聚乙烯胺浓度为反应混合物的小于 3.0 重量%。

48. 根据权利要求 39 或 40 的预混掺混物,其中在加合物形成过程中的任何时刻,在反应产物形成过程中的原料聚乙烯胺浓度为反应混合物的小于 2 重量%。

49. 根据权利要求 39 或 40 的预混掺混物,其中在加合物形成过程中的任何时刻,在反应产物形成过程中的原料聚乙烯胺浓度为反应混合物的小于 1.5 重量%。

50. 根据权利要求 39 或 40 的预混掺混物,其中所述加合物的形成在反相乳液、微乳液或在油构成该乙酰胺或乙胺聚合物的少于 20 重量%的溶液中进行。

51. 根据权利要求 39 或 40 的预混掺混物,其中所述反相乳液或微乳液具有 25 纳米至 2000 纳米的粒度。

乙二醛化的聚(N-乙烯基胺)

[0001] 本申请是申请号为200880114723.7、申请日为2008年10月31日、发明名称为“乙二醛化的聚(N-乙烯基胺)”的申请的分案申请。

[0002] 本申请要求2007年11月5日提交的美国临时申请Nos. 61/001,817的权益,其全文经此引用并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及包含纤维素反应性的官能化聚乙烯胺第一加合物的组合物、包含纤维素反应性的官能化聚乙烯胺第一加合物和纤维素反应性的官能化聚乙烯酰胺第二加合物的组合的组合物、制备第一加合物和第二加合物掺混物的方法,最后涉及通过在纸配料中掺入所述加合物或用所述加合物涂布纸或纸板来提高纸的湿强度或干强度的方法。

背景技术

[0004] 聚乙烯胺

[0005] 聚乙烯胺和制造方法是文献中公知的。聚乙烯胺通常通过N-乙烯基甲酰胺聚合物的部分水解制成。参见例如美国专利Nos. 4,421,602、6,576,086、6,616,807、5,290,880、6,159,340、7,034,068和6,797,785,它们全文经此引用并入本文。形成的聚乙烯胺已知用于提高纸形成中的留着和滤水。纸料在造纸机上的较快滤水能够提高机器速度,因此提高生产。

[0006] 官能化和交联的聚乙烯胺也是文献中已知的。例如,全文经此引用并入本文的美国专利No. 7,090,745描述了一种亲水聚合物,其含有伯胺和/或仲胺以及至少一种含可还原官能(例如醛或半缩醛)的糖。所得水凝胶据称提高了纸强度。

[0007] 美国专利No. 5,281,307公开了交联的聚乙烯醇/乙烯胺。交联共聚物在传统造纸工艺的干部步骤中加入。

[0008] 美国专利No. 6,824,659公开了聚乙烯胺与络合剂的组合,用于改进纸的湿强度性质。该络合剂可以是乙二醛化的聚丙烯酰胺。

[0009] 美国公开申请Nos. 2006/0065380和2004/0118540也公开了用于改进纸的湿强度性质的聚乙烯胺与乙二醛化的聚丙烯酰胺的组合。

[0010] 乙二醛化的乙烯酰胺聚合物

[0011] 广泛使用了合成的水溶性聚合物作为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酰胺共聚物作为纸增强剂的应用也是常见的。乙烯酰胺聚合物增强剂的一个具体类型包括用乙二醛改性以使其成为热固性的乙烯酰胺聚合物。

[0012] 例如在全文经此引用并入本文的美国专利Nos. 3,556,392、4,217,425、4,605,702中描述了乙二醛化的乙烯酰胺聚合物。

[0013] PCT公开申请No. 2006/016906描述了一种阳离子型乙烯酰胺交联聚合物,其被纤维素反应剂(例如乙二醛)处理以赋予纸强度。

[0014] 经此引用并入本文的美国专利Nos. 4,954,538、5,041,503和5,320,711教导了通

过反相微乳液聚合制成的可交联的乙二醛化的聚乙烯酰胺的微粒,并描述了向该微乳液聚合物中加入乙二醛以形成乙二醛化的聚合物。

[0015] 全文经此引用并入本文的 U. S. 公开申请 No. 2008/0064819 教导了纤维素反应剂(例如乙二醛)与聚乙烯酰胺的水性反应。该反应在低聚乙烯酰胺浓度下进行。所述反应条件产生纤维素反应性聚乙烯酰胺加合物,据显示,该产物实现了纸中改进的湿强度和干强度。

[0016] 本发明人已经发现,聚乙烯胺与至少二醛的反应产生了官能化聚乙烯胺,其使得纸或纸板具有改进的湿强度和 / 或干强度。

[0017] 此外还发现,用纤维素反应剂(例如乙二醛)同时将聚乙烯胺和聚乙烯酰胺官能化至少产生第一和第二加合物,它们在施用到配料中或作为纸或纸板涂料施用产生了意想不到的湿强度和 / 或干强度。

[0018] 另外还发现,美国公开申请 No. 2008/0064819 中公开的纤维素反应性的官能化聚乙烯酰胺在与聚乙烯胺(未官能化)结合并同时添加(或同时但分开添加)到配料中或涂布到纸或纸板上时,也使得该纸或纸板具有改进的湿强度和 / 或干强度。

[0019] 根据美国公开申请 No. 2008/0064819 由聚乙烯胺(未官能化)与乙二醛化的聚乙烯酰胺产物形成的预混物可以增进乙二醛化的产物的性能,尤其是在含高量阴离子垃圾的造纸体系(树脂、胶粘物、白树脂等)中。

[0020] 也据信,在造纸工艺中添加到配料中之前,聚乙烯胺(乙二醛化的或未乙二醛化的)与标准乙二醛化的聚乙烯酰胺的预混(即美国专利 Nos. 3, 556, 392、4, 217, 425、4, 605, 702)也增进了含较高量的阴离子垃圾的造纸体系的性能。

[0021] 尽管不希望受制于理论,但相信高度带电的阳离子型聚合物(聚乙烯胺)在与较低带电的阳离子型聚合物(例如阳离子型乙二醛化的聚乙烯酰胺)结合时,“防止”了该造纸体系中的阴离子垃圾干扰该较低带电的阳离子型聚合物,从而使得该较低带电的阳离子型聚合物更有效地发挥作用。

发明概要

[0022] 因此,本发明包括几个组合的实施方案:

[0023] 本发明提供了具有权利要求 1 所述特征的纤维素反应性聚乙烯胺第一加合物组合物、具有权利要求 7 所述特征的纤维素反应性的第一和第二加合物的预混掺混物、具有权利要求 9 所述特征的至少第一和第二加合物的掺混物、具有权利要求 15 或 17 所述特征的纸或纸板、具有权利要求 18 所述特征的制备纤维素反应性的官能化聚乙烯胺第一加合物的方法、具有权利要求 19 或 20 所述特征的提高纸或纸板的湿强度或干强度的方法。进一步的附属权利要求显示了优选实施方案。

[0024] 首先,本发明涉及纤维素反应性聚乙烯胺第一加合物,其包含原料聚乙烯胺与至少二醛的反应产物(用于形成第一加合物)。

[0025] 该加合物优选不是含有可还原官能(例如醛或半缩醛)的糖的加合物。此外,该原料聚乙烯胺通常是 N- 乙烯基甲酰胺或 N- 乙烯基乙酰胺的聚合物或共聚物,其在与二醛反应之前已至少部分水解以分裂甲酰胺或乙酰胺基团,从而赋予该聚合物一定程度的伯氨基官能。

[0026] 该 N- 乙烯基甲酰胺或 N- 乙烯基乙酰胺的部分水解的聚合物或共聚物优选不含乙烯醇单体单元。

[0027] 因此,所述部分水解的原料聚乙烯胺是 N- 乙烯基甲酰胺或 N- 乙烯基乙酰胺的聚合物或共聚物,并以胺官能以及酰胺官能为特征。所述至少部分水解的 N- 乙烯基甲酰胺或 N- 乙烯基乙酰胺上的酰胺官能和胺官能可然后与二醛反应,形成酰胺和胺在原料聚乙烯胺上的加合物的复杂混合物。

[0028] 因此,当提到本发明的纤维素反应性聚乙烯胺加合物(第一加合物)时,是指选自至少部分水解的 N- 乙烯基甲酰胺或 N- 乙烯基乙酰胺的纤维素反应性共聚物,其与至少二醛反应形成复杂混合物。

[0029] 例如,第一加合物的形成以如下所述的在反应产物形成过程中的原料聚乙烯胺浓度进行:在第一和第二加合反应过程中的任何阶段,所述浓度为反应混合物的小于大约 4 重量%,优选小于大约 3.5 重量%,最优选小于大约 3 重量%,尤其小于大约 2 或 1.5 重量%。

[0030] 上述第一加合物组合物可进一步包含纤维素反应性的官能化聚乙烯酰胺第二加合物以形成掺混物,条件是第一和第二纤维素反应性加合物不同。

[0031] 另外,可以将聚乙烯胺(未处理的,或如上所述的第一加合物)和纤维素反应性聚乙烯酰胺合并成预混物,优选水性预混物。该预混物可添加到纤维素配料中或以涂料形式添加到湿纸或纸板上。该聚乙烯胺和聚乙烯酰胺不同。

[0032] 因此,本发明包括纤维素反应性的第一和第二加合物的预混掺混物,其中第一加合物如上定义。更具体地,纤维素反应性的第二加合物是原料聚乙烯酰胺与至少二醛的反应产物,其中该原料聚乙烯酰胺是由至少(甲基)丙烯酰胺、N- 烷基(甲基)丙烯酰胺或其混合物形成的聚合物或共聚物。

[0033] 优选地,这种第二加合物是与二醛(例如乙二醛)反应的(甲基)丙烯酰胺和二烯丙基二甲基氯化铵的共聚物。

[0034] 该第一和第二加合物可以单独形成,然后合并成预混物,优选水性预混物。该预混掺混物可然后添加到配料中,或作为涂料添加在纸或纸板上。

[0035] 该预混掺混物例如可包含第一和第二加合物,它们可分别定义为乙二醛化的聚乙烯胺和乙二醛化的聚乙烯酰胺。

[0036] 所述乙二醛化的聚乙烯胺通过使二醛(乙二醛)与原料聚乙烯胺反应形成,所述原料聚乙烯胺由 N- 乙烯基甲酰胺或 N- 乙烯基乙酰胺形成,该聚乙烯胺在与二醛(乙二醛)反应之前至少部分水解,以产生一定程度的伯氨基官能。所述乙二醛化的聚乙烯酰胺通过使二醛(乙二醛)与原料聚乙烯酰胺反应形成,所述原料聚乙烯酰胺通过使烯键式不饱和酰胺(例如(甲基)丙烯酰胺、N- 烷基(甲基)丙烯酰胺或其混合物)反应形成。

[0037] 纤维素反应剂优选是二醛。

[0038] 另外,上述加合物掺混物可以同时形成。也就是说,所述第一和第二加合反应可以在相同反应混合物内同时进行。由于聚乙烯酰胺和聚乙烯胺都可与二醛反应,因此,这些反应一起(在相同反应容器中)不仅同时形成第一和第二加合物,还非常可能形成聚乙烯酰胺和聚乙烯胺聚合物的交联产物,从而产生至少三种不同的加合物。

[0039] 形成了本发明特别优选的水性加合物掺混物,其中第一和第二加合反应同时进

行,且其中在第一和第二加合反应过程中的任何阶段,反应产物形成过程中的原料聚乙烯酰胺和原料聚乙烯胺浓度为反应混合物的小于大约4重量%,优选小于大约3.5重量%,最优选小于大约3重量%,尤其小于大约2或1.5重量%。例如,加合反应可以在2.5、2或1.0重量%的总聚乙烯酰胺和聚乙烯胺浓度下进行。

[0040] 为了更清楚举例说明,假定原料聚合物为50/50重量混合物,反应产物形成过程中的聚乙烯酰胺浓度可以为2重量%,且聚乙烯胺浓度也可以为2重量%,从而产生4重量%的原料聚合物总浓度。因此,这些浓度是指总浓度,而非单个组分的浓度,即假定50/50混合物时,3%是指1.5%聚乙烯胺和1.5%聚乙烯酰胺。

[0041] 原料聚乙烯酰胺例如是指在与二醛反应之前的、由(甲基)丙烯酰胺或N-(甲基)丙烯酰胺形成的聚合物或共聚物。

[0042] 原料聚乙烯胺例如是指与二醛反应之前的、N-乙烯基甲酰胺或N-乙烯基乙酰胺的至少部分水解的聚合物或共聚物。

[0043] 原料聚乙烯胺不同于原料聚乙烯酰胺。

[0044] 因此,本发明还包括至少第一和第二加合物的掺混物,所述加合物通过聚乙烯胺和聚乙烯酰胺的混合物与二醛反应形成,其中该聚乙烯胺是由N-乙烯基甲酰胺或N-乙烯基乙酰胺形成的聚合物,该聚合物在与二醛反应之前至少部分水解以产生一定程度的伯氨基官能,且聚乙烯酰胺是由烯键式不饱和酰胺(例如(甲基)丙烯酰胺、N-(甲基)丙烯酰胺或其混合物)形成的聚合物。

[0045] 原料聚乙烯胺和原料聚乙烯酰胺聚合物彼此不同。

[0046] 本发明还涉及包含上述第一加合物或掺混物的纸或纸板,其中该第一加合物或加合物掺混物在造纸工艺的湿部中添加到纸或纸板中。

[0047] 本发明还包括数种制备第一加合物和制备加合物掺混物的方法:

[0048] 制备纤维素反应性的官能化聚乙烯胺第一加合物的方法包括下述步骤:

[0049] 使原料聚乙烯胺和纤维素反应剂反应,和

[0050] 形成第一加合物,

[0051] 其中所述原料聚乙烯胺由至少部分水解的N-乙烯基甲酰胺或N-乙烯基乙酰胺(共)聚合物形成,且纤维素反应剂是至少二醛。

[0052] 优选地,所述部分水解的N-乙烯基甲酰胺或N-乙烯基乙酰胺聚合物(原料聚乙烯胺)是由部分水解的N-乙烯基甲酰胺或部分水解的N-乙烯基乙酰胺或其混合物形成的均聚物或共聚物,且二醛优选不是糖、糖类或多糖。

[0053] 提高纸或纸板的湿强度或干强度的方法,包括下述步骤:

[0054] a) 提供纤维素纤维的水性浆料;

[0055] b) 将纤维素反应性聚乙烯胺第一加合物或第一和第二加合物的掺混物添加到所述水性浆料中;

[0056] c) 由步骤b)中形成的水性浆料形成纸幅;

[0057] 和

[0058] d) 将所述纸幅干燥。

[0059] 提高纸或纸板的湿强度或干强度的方法也可以如下实现:

[0060] a) 将如上所述的第一加合物或第一和第二加合物的掺混物喷洒、涂布或以其它方

式施用到湿纸幅、纸或纸板上；

[0061] 和

[0062] b) 将所述被涂覆的湿纸幅、纸或纸板干燥。

[0063] 所述第一和第二加合物或掺混物无论是在湿部中添加还是作为涂料施用在纸上，都可以以预混物形式添加。因此，这两种加合物可以物理合并掺混物(预混物)中，或分开但同时造纸工艺的湿部添加或作为涂料添加到纸或纸板上。

[0064] 发明详述

[0065] 基本术语定义

[0066] 对于本发明，聚乙烯胺的胺基团与乙二醛的反应、或聚乙烯酰胺的酰胺基团的反应在本申请中被称作“乙二醛化反应”或简称为“乙二醛化”。所述乙二醛化反应的产物被称作乙二醛化的聚乙烯胺第一加合物或乙二醛化的聚乙烯酰胺第二加合物，或简称为加合物。

[0067] 术语“催化的乙二醛化反应”是指在物理或化学条件使得反应以中等至加速速率进行的环境中的乙二醛化反应，其中所需反应在少于大约 12 小时内、或更优选在少于 6 小时、少于 3 小时或甚至少于大约 1 小时内获得。优选地，聚乙烯酰胺的乙二醛化反应在碱性条件下或在添加碱或碱性缓冲剂的情况下进行。

[0068] 聚乙烯胺与乙二醛的反应可以在碱性、中性或酸性条件下进行。

[0069] 聚乙烯胺和 / 或聚乙烯酰胺之间的乙二醛化反应可以在反相乳液、微乳液或基本水性的反应混合物中进行。优选的加合物形成方法是在基本水性的溶液中。

[0070] 通过反相乳液或微乳液技术制备是本领域中公知的，并详细描述在美国专利 Nos. 4, 954, 538、5, 041, 503 和 5, 320, 711 中，这些专利全文经此引用并入本文。

[0071] 这类反相乳液或微乳液表现出可以为大约 25 纳米至大约 2000 纳米的粒度。

[0072] 术语“水性反应混合物”在本发明中是指可以基本在不存在有机油的情况下进行加合物形成。例如，已知在既含油相又含水相的反相微乳液中将乙烯酰胺聚合物乙二醛化。该油相包含至少一种烃。通常，油相是矿物油、甲苯、燃料油、煤油、无臭石油溶剂油、或此类的混合物。这些现有技术方法中油的重量通常超过形成的聚合物的重量。因此，对于本发明，可以在“基本水性的反应混合物”中进行加合物形成，其中有机油的存在不超过乙烯酰胺或乙烯胺聚合物的重量，优选地，油重量不超过乙烯酰胺或乙烯胺聚合物的 50 重量%，最优选地，在第一或第二加合物形成过程中不存在显著量的油。“基本水性的”是指油构成该乙烯酰胺或乙烯胺聚合物的少于大约 20 重量%，或少于大约 5 或少于大约 1、0.5 或 0.1 重量%。

[0073] 加合物的形成通常在不存在纸配料和 / 或纸基底的情况下进行。换言之，加合物形成可以在加合物用于造纸工艺的湿部或干部中之前进行。

[0074] 对于本发明，分子量是指重均分子量(Mw)。

[0075] 在用于形成第一加合物和 / 或第二加合物的水性反应混合物中可另外存在可溶于水或可与水混溶的其它材料。在反应混合物中可存在螯合剂、电解质(例如氯化钠)、表面活性剂和极性溶剂(例如甲醇)。在该反应混合物中也可以存在低分子量阳离子型聚合物，例如可存在聚 DADMAC。也可以存在无机阳离子型絮凝剂，例如氯化铁、硫酸铝、聚氯化铝和碱式氯化铝(aluminum chlorohydrate)等。

[0076] 术语“聚乙烯胺”和“聚乙烯酰胺”是指用纤维素反应剂官能化之前的原料聚合物。该原料聚乙烯胺或聚乙烯酰胺在官能化之前可以是均聚物或共聚物。

[0077] 原料聚乙烯胺如上所述包含酰胺和胺官能。为清楚起见，原料聚乙烯胺不同于原料聚乙烯酰胺，因为原料聚乙烯胺由部分水解的 N- 乙烯基甲酰胺或 N- 乙烯基乙酰胺形成，且原料聚乙烯酰胺由（甲基）丙烯酰胺或 N- 烷基（甲基）丙烯酰胺形成。因此，这两种原料聚合物不同。

[0078] 对于本发明，共聚物是由两种或多种单体形成的聚合物。

[0079] 对于本发明，术语“单体”是指能够聚合的烯键式不饱和化合物。

[0080] 对于本发明，术语“单体单元”是指该单体在聚合后并入聚合物中。

[0081] 在本申请内提到术语“第一加合物”时，是指至少二醛与聚乙烯胺的反应产物。

[0082] 在本申请内提到术语“第二加合物”时，是指至少二醛与聚乙烯酰胺的反应产物。

[0083] “掺混物”是指至少二醛与聚乙烯胺的反应产物和至少二醛与聚乙烯酰胺的反应产物的掺混物，或者聚乙烯胺和至少二醛与聚乙烯酰胺的反应产物的掺混物。

[0084] 对于本发明，预混掺混物是指在添加到造纸工艺中之前，第一和第二加合物的直接混合物或聚乙烯胺（未官能化）和第二加合物的掺混物。该预混掺混物可然后直接添加到配料中（湿部添加），或可以合并到纸或纸板的涂料中（干部添加）。

[0085] 聚乙烯胺

[0086] 原料聚乙烯胺可以是 N- 乙烯基甲酰胺或 N- 乙烯基乙酰胺的均聚物或共聚物，其中一些摩尔%的甲酰基或乙酰胺基团水解以形成聚乙烯胺。水解程度可以为大约 1 至大约 100 摩尔%或大约 5 至大约 95 摩尔%或甚至大约 10 至大约 90 摩尔%。例如，可获得商业 N- 乙烯基甲酰胺聚合物，其中 30 摩尔%的甲酰基水解。因此，该聚乙烯胺最通常是已水解产生聚乙烯胺的 N- 乙烯基甲酰胺聚合物，其中胺的摩尔%为大约 1 至大约 100 摩尔%，大约 10 至大约 100 摩尔%，大约 20 至大约 100 摩尔%，大约 30 至大约 100 摩尔%，大约 40 至大约 95 摩尔%或大约 50 至大约 95 摩尔%。

[0087] 聚乙烯胺的胺含量提供了纤维素反应剂或乙二醛取代基连接于其上的位点。聚乙烯胺上的其余未水解的酰胺位点也可以被官能化。

[0088] 所述部分水解的 N- 乙烯基甲酰胺聚合物也可以是共聚物。

[0089] 合适的单烯键式不饱和单体例如可以与 N- 乙烯基羧酰胺共聚。这些合适的单烯键式不饱和单体可以选自 1 至 6 个碳原子的饱和羧酸的乙烯酯，例如甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和丁酸乙烯酯，和乙烯基醚，例如 C₁-C₆- 烷基乙烯基醚，例如甲基或乙基乙烯基醚。

[0090] 优选地，所述部分水解的 N- 乙烯基甲酰胺或 N- 乙烯基乙酰胺不含聚乙烯醇单体单元。

[0091] 乙烯醇单元通常衍生自由乙酸乙烯酯（丙酸乙烯酯等）形成的聚合物，其已水解产生聚乙烯醇。

[0092] 进一步合适的共聚单体是烯键式不饱和的 C₃-C₆- 羧酸，例如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、巴豆酸、衣康酸和乙烯酯酸，和它们的碱金属和碱土金属盐、所述羧酸的酯、酰胺和腈，例如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸乙酯。进一步合适的羧酸酯衍生自乙二醇或聚烷撑二醇，在每种情况下仅一个 OH 基团被酯化，例如丙烯酸羟乙酯、

甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丁酯，和摩尔量为 500 至 10,000 的聚烷撑二醇的丙烯酸单酯。进一步合适的共聚单体是烯键式不饱和羧酸与氨基醇的酯，例如丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸二乙基氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯、丙烯酸二甲基氨基丙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基丙酯、丙烯酸二乙基氨基丙酯、丙烯酸二甲基氨基丁酯和丙烯酸二乙基氨基丁酯。这些基础丙烯酸酯可以以游离碱、与无机酸（例如盐酸、硫酸或硝酸）的盐、与有机酸（例如甲酸、乙酸或丙酸）的盐、或磺酸的形式或季化形式使用。合适的季化剂是例如硫酸二甲酯、硫酸二乙酯、氯甲烷、氯乙烷和苄基氯。

[0093] 经已知方法通过酸、碱或酶的作用进行在 N- 乙烯基甲酰胺上进行的水解反应。参见例如美国专利 Nos. 4,421,602、5,290,880 和 6,797,785。

[0094] 聚乙烯胺(在乙二醛化之前)的平均分子量为例如 1000 至 1 千万、优选 10,000 至 5 百万道尔顿(通过光散射测定)。这例如相当于 5 至 300、优选 10 至 250(根据 H. Fikentscher 在 5% 浓度的氯化钠水溶液中在 25°C 下和在 0.5 重量% 聚合物浓度下测定)的 K 值。

[0095] 原料聚乙烯胺在与二醛反应之前的平均分子量可以大于 25,000。

[0096] 聚乙烯胺(在乙二醛化之前)的典型 M_w 可以为大约 25,000 至大约 500,000 不等。例如，范围可以为大约 200,000 至大约 400,000，或 150,000 至大约 400,000。聚乙烯胺的 M_w 可以为大约 25,000 至大约 400,000 不等。

[0097] 原料聚乙烯胺聚合物或形成的第一加合物可以是交联、支化或以其它方式结构化的或是线性的。例如，原料乙烯胺聚合物或形成的乙烯胺聚合物加合物可以是线性、交联、链转移的或交联和链转移的(结构化)。

[0098] 下面例如列出可能的交联剂。

[0099] 聚乙烯酰胺

[0100] 聚乙烯酰胺通常由含有酰胺官能的单体形成。合适的乙烯酰胺单体是(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、N-乙基(甲基)丙烯酰胺。最优的乙烯基单体是丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。

[0101] 术语(甲基)丙烯酰胺包括丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。

[0102] 本发明聚合物的乙烯酰胺含量提供了纤维素反应剂或二醛连接于其上的位点。应存在的乙烯酰胺单元的最小比例应足以使得乙二醛化的聚合物是热固性的，以使乙二醛化的聚合物在由水溶液涂敷在玻璃板上并在大约 105°C 加热 5 分钟时形成水不溶性薄膜。

[0103] 因此，乙烯酰胺聚合物(在乙二醛化之前)应由至少大约 10 重量% 乙烯酰胺单体形成。该乙烯酰胺聚合物优选由至少大约 20 至大约 100 重量% 乙烯酰胺单体形成。例如，该乙烯酰胺聚合物至少由大约 20 至大约 99 重量%、至少大约 25 至大约 90 重量% 乙烯酰胺单体、或至少大约 50 重量%、最优选至少大约 70 重量% 乙烯酰胺单体形成。该重量% 基于为形成乙烯酰胺聚合物而加入的单体的总重量。

[0104] 一旦单体聚合，它们就变成聚合物中的并入单体。

[0105] 因此，在本发明的聚合物中可存在赋予该聚合物离子性质的单元，或充当稀释剂或间隔物或产生特殊性质(例如改进或降低的水溶性)的单元。

[0106] 可以与乙烯酰胺单体联合使用的离子型共聚单体可以是阳离子型、潜在阳离子型、阴离子型、潜在阴离子型或两性的。在使用阳离子型共聚单体时，可以使用一种或多种

阳离子型单体,阳离子型单体的总量应使得该乙烯酰胺共聚物的乙二醛加合物在水悬浮液中对纤维素纤维是自直染的。

[0107] 阳离子型共聚单体尤其优选,因为阳离子电荷产生对纤维素纤维的直染性。

[0108] 合适的阳离子型单体或潜在阳离子型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、二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺,包括它们的酸加成盐和季铵盐。这类阳离子型单体或潜在阳离子型单体的具体实例是二烯丙基二甲基氯化铵、(甲基)丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵((甲基)丙烯酸二甲基氨基乙基酯、甲基氯季盐)、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、曼尼希聚丙烯酰胺,即与二甲胺甲醛加合物反应的聚丙烯酰胺以产生 N-(二甲基氨基甲基)和(甲基)丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵。

[0109] 潜在阳离子型单体可以是例如在酸性条件下,例如在将潜在阳离子型单体上的胺官能团质子化时,产生阳离子电荷的单体。

[0110] 阳离子型共聚单体的量可以为大约 0% 至大约 90 重量%, 大约 0.1 至大约 50 重量%, 大约 0.1 至大约 40, 大约 0.1 至大约 30, 大约 0.1 至大约 25 重量% 或大约 0.1 至大约 15 或大约 10 重量%。该重量% 基于为形成乙烯酰胺聚合物而加入的单体的总重量。

[0111] 此外,乙烯酰胺单体可以与乙烯基叔胺(例如丙烯酸二甲基氨基乙酯或乙烯基吡啶)共聚。叔胺基团可然后通过氯甲烷、硫酸二甲酯或苄基氯反应产生阳离子型聚合物来转化成季铵基团。此外,可以通过与缩水甘油基二甲基氯化铵反应来使聚丙烯酰胺成为部分阳离子型的。

[0112] 合适的阴离子型单体可选自乙烯基酸性材料,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、潜在阴离子型单体,例如马来酸酐和衣康酸酐,和它们的碱金属和铵盐、2- 丙烯酰氨基-2- 甲基- 丙磺酸及其盐、苯乙烯磺酸钠等。或者,如果原料乙烯酰胺聚合物是聚丙烯酰胺,其可以部分水解以实现一定的阴离子特性,然后用纤维素反应剂官能化。

[0113] 潜在阴离子型单体可以是例如丙烯酰胺,其在部分水解时形成在碱性条件下可赋予该聚合物阴离子特性的酸。或者,该潜在阴离子型单体可以例如是酐单体,如马来酸酐或衣康酸酐,其可水解形成相应的酸。

[0114] 如上所述,该聚乙烯酰胺聚合物可以是两性的;即该聚合物可以包括阴离子和阳离子官能。该两性乙烯酰胺聚合物可以由阴离子型和阳离子型单体或由两性离子单体形成。各种单体(阴离子型、阳离子型和/或两性离子型)可以以任何重量比反应以形成两性乙烯酰胺聚合物。优选地,形成的两性乙烯酰胺聚合物上的主要电荷是阳离子型的。因此,并入两性乙烯酰胺聚合物中的阳离子型单体的摩尔% 超过阴离子型单体的摩尔%。

[0115] 乙烯酰胺以外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、丙烯酸羟烷基酯和甲基丙烯酸羟烷基酯,例如丙烯酸 2- 羟乙酯和丙烯腈。

[0116] 原料聚乙烯酰胺聚合物或形成的第二加合物可以是交联、支化或以其它方式结构

化的或是线性的。例如,该原料乙烯酰胺聚合物或形成的乙烯酰胺聚合物加合物可以是线性、交联、链转移的或交联和链转移的(结构化)。

[0117] 交联剂通常是聚烯键式不饱和交联剂。实例是亚甲基双(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;丙烯酸二甲基烯丙基氨基乙酯氯化铵;二烯丙氧基乙酸 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和它们的组合。代替它或除它们以外,可以使用其它交联用体系。例如,可以实现通过侧基的共价交联,例如通过使用烯键式不饱和环氧基或硅烷单体,或通过使用多官能交联剂,例如硅烷、环氧树脂、多价金属化合物或其它已知交联体系。

[0118] 可以使用链转移剂合成原料乙烯酰胺或乙烯胺聚合物。合适的链转移剂是 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。

[0119] 聚乙烯酰胺(其然后可以乙二醛化)可以在乙二醛化之前通过乙烯酰胺单体、和任选地一种或多种离子型共聚单体或非离子型共聚单体的自由基或氧化还原催化聚合法合成。制剂中也可以包括具有多个可聚合的乙烯基官能的交联剂,以使得该骨架聚合物具有结构。可以使用链转移剂,例如次磷酸钠,控制聚合物分子的分子量以及引入支化。

[0120] 水溶性原料聚乙烯酰胺聚合物可以通过任何合适的聚合法形成。

[0121] 聚乙烯酰胺在用二醛处理之前的平均分子量可以为 500 至大约 5,000,000 或甚至 10,000,000 道尔顿。例如,其平均分子量可以大于 25,000,更优选可以为大约 50,000 至大约 200,000,大约 25,000 至大约 100,000、200,000、300,000、400,000 或 500,000。

[0122] 掺混物

[0123] 本发明包括数种掺混物:

[0124] 如上定义的第一加合物和第二加合物的掺混物。这些加合物可以单独制造,然后合并在水性预混物中。这些加合物也可以同时制造,并以水性预混物形式添加到纤维素配料中或作为涂料添加到纸或纸板上。

[0125] 未官能化的聚乙烯胺与乙二醛化的聚乙烯酰胺的掺混物也是可行的。

[0126] 未官能化的聚乙烯胺是尚未用二醛处理以形成加合物的聚乙烯胺。

[0127] 第一和第二加合物可以由一些共同单体形成,但第一和第二加合物通常如上所述由不同单体形成。第一和第二加合物的重量比可以为 1:10 至 10:1。但是,最通常,加合物重量比为大约 1:5 至 5:1, 大约 1:4 至 4:1, 大约 1:3 至 3:1 和大约 2:1 至 1:2 不等。

[0128] 聚乙烯胺(乙二醛化的或未乙二醛化的)与乙二醛化的聚乙烯酰胺的掺混物可如上文对加合物掺混物建议的那样合并。

[0129] 关于纤维素反应性聚乙烯胺和聚乙烯酰胺的掺混物、原料聚乙烯胺(在用二醛处理之前)和原料聚乙烯酰胺(在用二醛处理之前)的平均分子量,各聚合物可独立地以不同的分子量为特征。例如,聚乙烯胺可具有大约 200,000 至大约 500,000 的平均分子量,而聚乙烯酰胺可具有大约 50,000 至大约 150,000 的平均分子量。

[0130] 聚乙烯胺的平均分子量可以低于或高于聚乙烯酰胺。

[0131] 纤维素反应剂

[0132] 该纤维素反应剂包含具有至少二醛官能的化合物。

[0133] 该纤维素反应性试剂选自乙二醛、戊二醛、呋喃二醛、2-羟基己二醛、丁二醛、二醛淀粉、二环氧化合物和它们的组合。

[0134] 乙二醛是优选的纤维素反应剂。

[0135] 酰胺(聚乙烯酰胺聚合物上的)与纤维素反应剂的摩尔比为大约 12:1 至大约 2:1, 例如大约 10:1 至大约 2.5:1, 大约 6:1 至大约 2.5:1 和大约 6:1 至大约 3:1 不等。

[0136] 胺(聚乙烯胺聚合物上的)与纤维素反应剂的摩尔比为大约 1:4 至 15:1 不等。更通常考虑胺与纤维素反应剂的 2:1 至 10:1 的摩尔比。

[0137] 反应条件

[0138] 用于第一和第二加合物形成的反应条件都优选为基本水性的。但是,反相乳液也是可行的。

[0139] 添加碱或改变 pH 值至高于 7 是将聚乙烯酰胺的乙二醛化反应催化的最常见的方法。优选地,7 至 13 的 pH 范围通常被认为是该反应的催化环境。例如,8 至 12 的 pH 范围尤其适合。

[0140] 聚乙烯胺聚合物在宽 pH 范围内与乙二醛反应,而且不需要碱催化。因此,聚乙烯胺的反应可以在碱性、酸性或中性条件下进行。

[0141] 或者,可以加入浓 pH 缓冲液以保持 pH 值。

[0142] 聚乙烯胺聚合物与乙二醛在中等温度反应,以在数小时内形成加合物。通常,第一加合物可以在小于 50°C 或 40°C 的温度、最通常大约室温下形成。因此,第一加合物可以在 5°C 至大约 40°C 的温度形成。在这些温度下,第一加合物的形成在大约 1 分钟至大约 90 分钟、更通常 5 分钟至大约 1 小时内完成。

[0143] 聚乙烯酰胺聚合物和聚乙烯胺可以在乙二醛化之前形成。第二加合物的形成(聚乙烯酰胺的乙二醛化)通常在低的聚乙烯酰胺浓度下进行,但也可以在大约 5 至大约 25 重量%的浓度进行。

[0144] 在全文经此引用并入本文的共同待审的美国公开申请 No. 2008/0064819 中公开了用于制备乙二醛化的聚乙烯酰胺的低浓度方法。这种“低浓度”在很大程度上取决于原料聚乙烯酰胺的平均分子量。例如,基于原料聚乙烯酰胺聚合物的重量,用于形成纤维素反应性聚乙烯酰胺的浓度可以为 0.2% 至大约 4.5 重量%的聚乙烯酰胺聚合物,大约 0.3 重量% 至小于 4.0 重量%、大约 0.5 至大约 3.5、或 1.0 至大约 3.0、或大约 1.5 至大约 2.5 重量% 不等。

[0145] 第一加合物的形成(聚乙烯胺的乙二醛化)可以在几乎任何浓度下进行,只要该反应不会变得太粘或胶凝即可。通常,N-乙烯基甲酰胺的水解程度和该聚合物的 Mw 会影响聚乙烯胺的乙二醛化。例如,Mw 为大约 350,000 且 30% 水解的 N-乙烯基甲酰胺聚合物可以在大约 0.1 至大约 4 重量%、大约 0.5 至大约 3.5 重量% 或大约 1 至大约 3.0 重量% 的浓度(聚乙烯胺聚合物)下使用。例如,加合物形成过程中的聚乙烯胺聚合物浓度小于大约 4 重量%,小于大约 3.5 或 3.0 重量%,或小于大约 2 重量% 或 1.5 重量% 或甚至大约 1.0 重量%。

[0146] 但是,当第一和第二加合物同时形成时,原料聚乙烯酰胺和原料聚乙烯胺的浓度通常保持“低”。也就是说,例如,基于反应混合物的总重量,原料聚乙烯酰胺和原料聚乙烯胺的总浓度可以为 0.1% 至大约 4.5 重量%、大约 0.3 重量% 至小于 4.0 重量%、大约 0.5

至大约 3.5 或 1.0 至大约 3.0、大约 1.0 至大约 2.0、或大约 1.5 至大约 2.5 重量%的这两种原料聚合物(原料聚合物总固体)。

[0147] 在加合物形成过程中的任何时刻, 乙烯胺或乙烯基酰胺聚合物的浓度可以为反应混合物的小于大约 4 重量%, 可以小于大约 3 重量%或可以小于 2 重量%。

[0148] 聚乙烯酰胺的典型乙二醛化以 8 至 12 重量%进行。

[0149] 在明显低于典型浓度的情况下进行乙二醛化法时, 已经发现了组合物和工艺相关的优点。

[0150] 在低浓度下乙二醛化的优点之一是能够在乙二醛化的加合物没有过早胶凝的情况下将相对高平均分子量的乙烯酰胺聚合物乙二醛化。例如, 大多数文献例举了其中原料乙烯酰胺聚合物在 8 至 12 重量%的乙烯酰胺聚合物浓度下具有 5,000 至大约 10,000 的平均分子量的乙二醛化反应。在这些浓度(8-12)下, 相对高分子量的原料乙烯酰胺聚合物(\Rightarrow 25,000)的乙二醛化反应过早胶凝, 造成原料聚合物的不完全乙二醛化并产生不可溶的凝胶。通过在低浓度下乙二醛化, 现在可提供将相对高分子量(\Rightarrow 25,000 或 $>$ 50,000)的原料聚乙烯酰胺乙二醛化的手段, 这又在纸或纸板上产生了较好的性能。

[0151] 此外, 当这种反应在低浓度下进行, 也可以在不形成高粘溶液的情况下进行“双重乙二醛化”。例如, 包含聚乙烯酰胺和聚乙烯胺的反应混合物可以同时乙二醛化。这种双重乙二醛化在典型聚乙烯酰胺浓度下是不可能的。通过在低于 4 重量%、低于 3 重量%或低于 2 重量%原料聚合物固体总重量(聚乙烯酰胺和聚乙烯胺)下进行反应(双重加合物形成), 形成的加合物的粘度保持在易控制的粘度下, 并产生改进的湿强度和 / 或干强度树脂。

[0152] 加合物形成的监测

[0153] 在现有技术方法中, 通过测量不同时间的反应粘度来监测乙烯酰胺聚合物和乙二醛之间的加合物形成。一旦对特定乙烯酰胺聚合物达到了一定的粘度升高, 就通过稀释和 / 或添加酸使反应停止。

[0154] 但是, 在本发明的聚乙烯酰胺和 / 或聚乙烯胺浓度下, 只发现非常适中的粘度升高、轻微的粘度降低或完全没有升高。本发明人已经观察到, 随着乙烯酰胺聚合物的乙二醛化在本发明方法中进行, 反应溶液的浊度增大。因此, 本发明的方法可以用浊度计或粘度计监测乙二醛化反应。

[0155] 因此, 通过测量水性反应在反应开始时或 T_0 时和在预定终点 T_e 时的浊度或粘度变化 ($T_e - T_0$), 可以测定加合物形成。

[0156] 该预定终点是例如特定乙烯酰胺或乙烯胺聚合物的所需浊度提高(乙二醛化的衡量标准)。例如 100,000 平均分子量的乙烯酰胺聚合物在反应开始时 (T_0) 产生 0 至 5NTU(浊度单位)的浊度, 并在预定终点时产生 2 至 1000NTU 的浊度变化。一旦该反应混合物的浊度增加大约 2 至 1000NTUs, 可以使反应停止以防止进一步反应。

[0157] 粘度计和浊度计是本领域中公知的。例如, SURFACE SCATTER7SC 浊度计是设计用于测量流体浊度的连续监测仪器。该仪器设计基于浊度原理, 其中测量悬浮在流体中的粒子散射的光以测定该流体中微粒物的相对量。

[0158] 在发生粘度变化的聚乙烯酰胺或聚乙烯胺的乙二醛化的过程中, 可以通过粘度变化监测反应程度。

[0159] 通常在反应过程中使用用于 BROOKFIELD LV 系列粘度计的 UL 适配器测量粘度。该

UL 适配器没有心轴号。只有一种设定。移除适配器杯的底座并将该组装件直接置于反应混合物中。在催化的反应过程中每秒自动记录粘度测量值。将该粘度计设定至 60rpm 速度，并使反应混合物的温度保持在 25°C。

[0160] 分批或连续模式

[0161] 纤维素反应性聚乙烯胺聚合物和 / 或聚乙烯酰胺可以以分批或连续模式合成。本发明的方法特别有利于在具有造纸场所 pH 测量能力的连续反应器中实施。

[0162] 该连续反应器可以是管式反应器。

[0163] 影响乙二醛化速率的其它变量包括,但不限于, pH、温度、乙烯酰胺聚合物分子量、乙烯胺聚合物分子量、反应混合物浓度、乙烯酰胺聚合物和乙二醛之间的摩尔比、乙烯酰胺聚合物的摩尔酰胺成分、聚乙烯胺的摩尔胺成分和干扰该反应的物质的存在。

[0164] 反应通常在环境温度下进行。但是,通过本发明的方法,可以在宽温度范围内进行反应。

[0165] 反应时长随浓度、温度和 pH 值以及其它因素而变。

[0166] 可添加到乙二醛化反应中的其它传统添加剂是螯合剂,以除去聚合抑制剂、pH 调节剂、引发剂、缓冲剂、表面活性剂和其它传统添加剂。

[0167] 聚合物加合物的施用

[0168] 加合物或加合物掺混物可以以稀水溶液形式用在造纸中。该水溶液可以通过盆或浸渍法,或通过造纸工艺(其中通常施用湿强度和干强度树脂)中的任何时刻将该溶液直接添加到造纸纤维悬浮液中施用到预成型的纸上。

[0169] 加合物的掺混物可以在添加之前形成的掺混物形式在造纸工艺中同时施用到纸浆纤维中,或可以分开但同时地添加到造纸工艺的湿部中。

[0170] 该纤维素反应性聚乙烯酰胺和 / 或聚乙烯胺加合物可以在造纸工艺的湿部中施用或掺入,或施用到湿纸上。

[0171] 加合物是在添加到造纸工艺的湿部中或施用到湿纸或干纸上之前形成的。

[0172] 该乙二醛化的加合物可以加入稠浆或稀浆中。当添加到稀浆中时,其可以在风扇式泵之前或在泵之后加入。

[0173] 基于干纤维的重量,在乙二醛化的聚乙烯酰胺或乙二醛化的聚乙烯胺少至配料大约 0.05 重量%时,产生显著量的湿强度或干强度。

[0174] 例如,每吨干配料大约 0.1 至大约 20 磅(0.05-10 千克 / 公吨)干聚合物,每吨干配料大约 1 至大约 12 (0.5-6 千克 / 公吨),每吨干配料大约 1 至大约 9 (0.5-4.5 千克 / 公吨),大约 1 至大约 8 (0.5-4 千克 / 公吨)磅干聚合物的总乙二醛化聚乙烯酰胺和乙二醛化聚乙烯胺重量剂量都是可行的。更通常地,每吨干配料 1.5 至大约 6 磅(1.0-3 千克 / 公吨)干聚合物是可行的。

[0175] 可以通过任何传统方式将第一加合物或者第一加合物和第二加合物的掺混物施用到湿纸或纸板上。实例包括但不限于,施胶机、浸染、喷洒、浸渍、印刷或幕涂。

[0176] 该第一加合物或者第一加合物和第二加合物的掺混物在大约 3.5 至大约 8 的 pH 值下被造纸纤维吸收。

[0177] 下述实施例描述本发明的某些实施方案,但本发明不限于此。

实施例

[0178] 实施例 1

[0179] 将由丙烯酰胺和二烯丙基二甲基氯化铵以 90/10 重量比形成的 Mw100,000 的乙烯酰胺聚合物在 2 重量%固含量下乙二醛化,其中乙烯酰胺聚合物浓度为大约 1.7 重量%。用于该乙二醛化反应的酰胺:乙二醛摩尔比为 4:1。乙二醛化之前的初始粘度为 4.05cps。乙二醛化之后的粘度为 4.75cps。通过监测浊度跟踪反应。初始浊度为 4.4NTU,最终浊度为 13.1NTU。

[0180] NTU 单位是使用 HACH2100P 浊度计测定的。

[0181] 实施例 2

[0182] 市售 N- 乙烯基甲酰胺(Mw=350,000) 30 摩尔%水解成聚乙烯胺。

[0183] 实施例 3

[0184] 将 70.8 克 30%水解的 N- 乙烯基甲酰胺聚合物(Mw=350,000)12%的水溶液与 425 克去离子水合并,并混合至均匀。然后,向该聚合物溶液中加入 3.75 克 40%乙二醛水溶液。该混合物的初始 pH 值为 8.3。通过逐滴添加 5%氢氧化钠水溶液,将反应溶液的 pH 值提高至 9.8 并在 9.8 保持 30 分钟。然后,将反应溶液的 pH 值降至 5.0,并用去离子水将该溶液稀释至 0.25%的固体浓度。

[0185] 实施例 4

[0186] 将 6 重量份实施例 1 的最终加合物的水溶液与 4 重量份 30%水解的 N- 乙烯基甲酰胺聚合物(实施例 2)掺混。在与来自实施例 1 的水溶液掺混之前,将 N- 乙烯基甲酰胺聚合物的固体浓度调节至 2.0%。将该掺混聚合物溶液的 pH 值调节至 5.5。

[0187] 实施例 5

[0188] 开始时将 6 “干”份聚合物 A 在水溶液中与 4 “干”份聚合物 B 掺混。聚合物 A 是通过丙烯酰胺和 DADMAC 以 90/10 重量比的自由基聚合合成的水溶液乙烯酰胺聚合物,并具有 100,000 的 Mw。聚合物 B 是已经水解以致 30%甲酰侧基被分裂并被伯氨基替代并具有 350,000 的 Mw 的水溶液 N- 乙烯基甲酰胺聚合物。在将聚合物 A 和 B 掺混后,用去离子水将该混合物稀释至 1.7%的总固体浓度。然后,加入 40%乙二醛水溶液,以便对于每 85 份“干”聚合物,该混合物中存在 15 份“干”乙二醛。继续混合该反应混合物并监测浊度变化。在添加乙二醛后,该反应混合物的初始浊度为 0.26NTU。通过逐滴添加 5%氢氧化钠水溶液,将溶液的 pH 值升高直至达到 9.5。通过间断添加 5%氢氧化钠,使 pH 值保持在 9.5,直至达到 6NTUs 的浊度。此时,逐滴加入 5%硫酸水溶液以将 pH 值降至 5.5。然后用去离子水将该聚合物加合物稀释至 0.25%总固含量,以用于手抄纸研究。

[0189] 手抄纸

[0190] 进行手抄纸研究以评测上述实施例的干强度贡献。基于干纸浆重量,在 2.5 磅/吨评测树脂,在各剂量条件下制造 4 种独立的手抄纸。

[0191] 该研究中测试的强度参数包括 Short Span 压缩试验(STFI)、耐破强度指数和拉伸能量吸收(TEA)。

[0192] 使用**MESSMER-BÜCHEL** Model K455 根据 TAPPI T826 方法测定 STFI。

[0193] 通过 TAPPI T-403 测定纸的耐破强度。

[0194] 通过 Instron Model15565, PATPAC D. 34 测定 TEA。

[0195] 实验细节

[0196] 配料 :在自来水中制成的 50/50 (硬木 / 软木) 实验室纸料

[0197] 游离度 :360CSF

[0198] 浓浆 pH :7.1

[0199] “湿部” 温度 :125F (在微波炉中加热的纸料)

[0200] 树脂稀释度 :所有样品以 0.5%活性物计量加入

[0201] 计量程序 :将树脂计量加入 2.5%固体稠度的纤维浆中,然后将该浆料混合 10 秒,然后用自来水稀释至 0.75%浆料固含量。将该浆料在形成纸张之前再混合 10 秒。使用 Noble and Wood 手抄纸机器制造 8 英寸 ×8 英寸手抄纸。将这些纸加压并在鼓式干燥器中在 240 °F 干燥。

[0202] 目标手抄纸重量 :150 克 / 平方米

[0203] 下面各数据点是 12 个试验结果的平均值,即 4 种手抄纸,每种纸各试验重复 3 次。

[0204] 手抄纸结果报道在表 1 中。

[0205] 术语指数是指将实际试验结果除以手抄纸的实际基重,以消除由各个手抄纸基重的变化引入的误差。

[0206] 表 1 手抄纸结果

[0207]

实施例	TEA (焦耳/平方米)	耐破强度指数 (kPa*m ² /g)	STFI (Nm/g)
空白试样	2.1247	5.9025	35.54
1	2.2451	5.941	36.5

[0208]

2	2.12	5.809	35.76
3	2.1	5.937	37.655
4	2.042	5.997	35.42
5	2.433	6.257	37.21

[0209] 空白试样是通过与其它样品(1至5)相同的方法制成的纸,不同之处是不加入聚合物。