



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106928400 B

(45)授权公告日 2020.09.08

(21)申请号 201511026730.X

C08F 220/54(2006.01)

(22)申请日 2015.12.31

C08F 222/38(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C08F 220/34(2006.01)

申请公布号 CN 106928400 A

D21H 21/16(2006.01)

D21H 17/14(2006.01)

(43)申请公布日 2017.07.07

审查员 朱晶莹

(73)专利权人 艺康美国股份有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 侯鲲 董永全 朱博 陈跖

(74)专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262

代理人 李慧慧 牛利民

(51)Int.Cl.

C08F 220/56(2006.01)

C08F 220/06(2006.01)

C08F 226/02(2006.01)

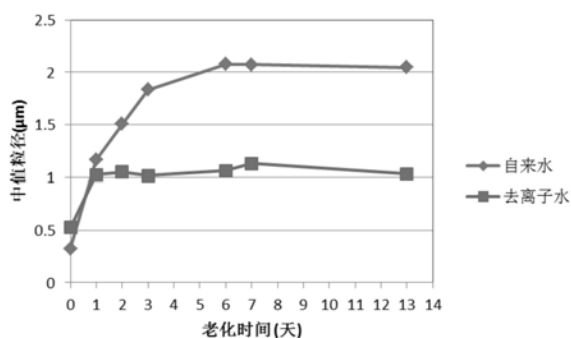
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

一种两性聚合物及包含其的烯基琥珀酸酐乳液

(57)摘要

本文公布一种制备两性聚合物的方法及所述方法制得的两性聚合物、所述两性聚合物用于乳化烯基琥珀酸酐的用途、包含所述两性聚合物的烯基琥珀酸酐乳液以及使用所述乳液进行施胶的方法。本文所述的两性聚合物通过将阳离子单体、非离子单体以及阴离子单体在引发剂和交联剂的存在下共聚得到。



1. 一种两性聚合物作为乳化剂用于乳化烯基琥珀酸酐的用途,其中所述两性聚合物是根据包括如下的方法来获得的:

将阳离子单体、非离子单体以及阴离子单体在引发剂和交联剂的存在下共聚,以得到所述两性聚合物,

其中所述两性聚合物具有为1:3的阴离子电荷和阳离子电荷的比,所述两性聚合物的分子量是在100,000道尔顿-2,000,000道尔顿的范围内,并且所述两性聚合物在浓度为20wt%且pH为4的水溶液中具有在1,000cps至5,000cps的范围内的粘度,

其中所述阳离子单体是二烯丙基N,N-二甲基氯化铵,且所述交联剂是N,N-亚甲基双丙烯酰胺。

2. 如权利要求1所述的用途,其中所述非离子单体选自由丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-乙基甲酰胺、N-乙基-N-甲基乙酰胺和N-乙基-2-吡咯烷酮组成的组;

所述阴离子单体选自由丙烯酸及其盐类、和甲基丙烯酸及其盐类组成的组;

所述引发剂选自由过硫酸铵、过硫酸钾和过硫酸钠组成的组。

3. 如权利要求1或2所述的用途,其中,所述两性聚合物包含64mol%-94mol%的所述非离子单体和0.05mol%-0.2mol%的所述交联剂。

4. 如权利要求1或2所述的用途,其中,所述共聚包括:

混合所述非离子单体、所述阴离子单体、所述交联剂和所述阳离子单体,然后再添加所述引发剂进行所述共聚反应;

或者

混合所述阳离子单体和所述引发剂,然后再添加所述非离子单体、所述阴离子单体和所述交联剂进行所述共聚反应。

5. 如权利要求1或2所述的用途,其中,所述共聚包括:

将所述非离子单体、所述阴离子单体、所述交联剂以及水配制成单体溶液A;

将所述引发剂与水配制成引发剂水溶液;

在含有70-90℃水的反应器中添加所述引发剂水溶液,然后同时添加所述单体溶液A和所述阳离子单体进行反应;

待所述单体溶液A和所述阳离子单体添加完后,继续添加所述引发剂水溶液,然后在70-90℃的温度下保温至反应结束。

6. 如权利要求1或2所述的用途,其中,所述共聚包括:

将所述非离子单体、所述阴离子单体、所述交联剂以及水配制成单体溶液A;

将所述引发剂与水配制成引发剂水溶液;

在反应器中添加所述阳离子单体和水,加热反应器至70-90℃的温度,然后添加所述引发剂水溶液,再添加所述单体溶液A;

待所述单体溶液A添加完后,继续添加所述引发剂水溶液,然后在70-90℃的温度下保温至反应结束。

7. 如权利要求2所述的用途,其中所述非离子单体是丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺。

8. 如权利要求2所述的用途,其中所述阴离子单体是丙烯酸或甲基丙烯酸。

9. 一种烯基琥珀酸酐乳液,其包括根据权利要求1-8中任一项获得的所述两性聚合物、

烯基琥珀酸酐和水。

10. 如权利要求9所述的烯基琥珀酸酐乳液,其包括0.01-20重量份的所述两性聚合物、0.01-20重量份的烯基琥珀酸酐和60-99.98重量份的水。

11. 如权利要求10所述的烯基琥珀酸酐乳液,其包括0.5-8重量份的所述两性聚合物、1-8重量份的烯基琥珀酸酐和82-98重量份的水。

12. 如权利要求11所述的烯基琥珀酸酐乳液,其包括0.7-2重量份的所述两性聚合物、2-5重量份的烯基琥珀酸酐和93-97.3重量份的水。

13. 一种使用如权利要求9-12中任一项所述的烯基琥珀酸酐乳液施胶的方法,包括将所述烯基琥珀酸酐乳液添加到造纸浆料中进行施胶。

14. 如权利要求13所述的方法,其中将所述烯基琥珀酸酐乳液添加到造纸浆料中进行施胶包括:将所述烯基琥珀酸酐乳液用阳离子蒸煮淀粉稀释至烯基琥珀酸酐与绝干阳离子蒸煮淀粉的重量比为1:1-1:2,然后将稀释过的烯基琥珀酸酐乳液添加到造纸浆料中进行施胶。

15. 如权利要求13或14所述的方法,其中烯基琥珀酸酐乳液的添加量为0.1-5kg烯基琥珀酸酐/吨绝干造纸浆料。

一种两性聚合物及包含其的烯基琥珀酸酐乳液

技术领域

[0001] 本申请涉及但不限于造纸工艺领域,且具体涉及但不限于在造纸工艺中用于施胶的烯基琥珀酸酐乳液。

[0002] 背景

[0003] 烯基琥珀酸酐乳液(ASA乳液)是造纸中常用的一种施胶剂。由于其化学活性很高,易于水解,必须进行现场乳化后即时加入纸机系统中使用,目前蒸煮阳离子淀粉是最广泛使用的ASA乳化剂,但是淀粉的使用会使纸机的脱水变得困难,影响纸机的运行。同时,淀粉的大量使用,会增加水中的化学需氧量(COD),由于环保要求的提高,造纸厂废水排放要求越来越严格,因此,现在各造纸化学品公司都在研发能够替代淀粉的高分子聚合物乳化剂。目前市场上只有为数不多的聚合物乳化剂,而且所乳化ASA乳液的应用存在诸多问题:如易受造纸厂中水的硬度和碱度影响;在用于施胶时极易受到纸灰分比的影响;乳液容易水解破乳分层,形成黄色的胶黏物,因而严重地限制了能够利用聚合物ASA乳液进行施胶的纸等级和类别。

[0004] 因此,需要开发一种适用于多种纸等级施胶的ASA乳液。

发明内容

[0005] 以下是对本文详细描述的主题的概述。本概述并非是为了限制权利要求的保护范围。

[0006] 本申请的一个目的是提供一种制备两性聚合物的方法。

[0007] 本申请的另一个目的是提供一种由上述方法制备得到的两性聚合物。

[0008] 本申请的另一个目的是提供所述两性聚合物用于乳化烯基琥珀酸酐的用途。

[0009] 本申请的又一个目的是提供一种烯基琥珀酸酐乳液。

[0010] 本申请的又一个目的是提供一种使用烯基琥珀酸酐乳液施胶的方法。

[0011] 第一方面,本发明的实施例提供一种制备两性聚合物的方法,所述方法包括:将阳离子单体、非离子单体以及阴离子单体在引发剂和交联剂的存在下共聚,以得到所述两性聚合物。

[0012] 在本发明的一些实施例中,所述阳离子单体包括但不限于二烯丙基N,N-二甲基氯化铵(DADMAC)、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMAEM·MCQ)、甲基丙烯酰氧乙基三甲基硫酸铵、甲基丙烯酰氧乙基二甲基苯基氯化铵、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMAEA·MCQ)、丙烯酰氧乙基三甲基硫酸铵、丙烯酰氧乙基二甲基苯基氯化铵、N,N,N-三甲基-3-(2-甲基丙烯酰氨基)-1-氯化丙铵、甲基丙烯酸N,N'-二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸N,N'-二甲氨基乙酯季铵盐阳离子、丙烯酸二甲氨基乙酯、丙烯酸二甲氨基乙酯季铵盐、丙烯酸二乙氨基乙酯、丙烯酸二乙氨基乙酯季铵盐。可选地,所述阳离子单体是二烯丙基N,N-二甲基氯化铵或甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵。

[0013] 在本发明的一些实施例中,所述非离子单体包括但不限于丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-乙基甲酰胺、N-乙

烯基-N-甲基乙酰胺、N-乙烯基-2-吡咯烷酮。可选地,所述非离子单体是丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺。

[0014] 在本发明的一些实施例中,所述阴离子单体选自丙烯酸及其盐类,包括但不限于丙烯酸、丙烯酸钠、丙烯酸铵;甲基丙烯酸及其盐类,包括但不限于甲基丙烯酸、甲基丙烯酸钠、甲基丙烯酸铵。可选地,所述阴离子单体是丙烯酸或甲基丙烯酸。

[0015] 在本发明的一些实施例中,所述交联剂包括但不限于三烯丙基胺、二甲基丙烯酰胺和N,N-亚甲基双丙烯酰胺。

[0016] 在本发明的一些实施例中,所述引发剂包括但不限于过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠等,并且本领域技术人员可以根据实际情况确定引发剂的用量。

[0017] 在本发明的一些实施例中,所述非离子单体:所述阳离子单体:所述阴离子单体:所述交联剂的摩尔比为64-94:30-5:10-1:0.05-0.20;可选地为70-89:20-10:10-1:0.1-0.20;还可选地为80-89:15-10:5-1:0.1-0.15。

[0018] 根据本发明的一个实施方案,所述共聚包括:混合所述非离子单体、所述阴离子单体、所述交联剂和所述阳离子单体,然后再添加所述引发剂进行所述共聚反应;或者混合所述阳离子单体和所述引发剂,然后再添加所述非离子单体、所述阴离子单体和所述交联剂进行所述共聚反应。

[0019] 根据本发明的一个实施方案,所述共聚包括:将所述非离子单体、所述阴离子单体、所述交联剂以及水配制成单体溶液A;将所述引发剂与水配制成引发剂水溶液;在含有70-90℃水的反应器中添加(滴加)所述引发剂水溶液,然后同时添加(滴加)所述单体溶液A和所述阳离子单体进行反应,可选地在添加所述引发剂水溶液3分钟后开始同时添加所述单体溶液A和所述阳离子单体;待所述单体溶液A和所述阳离子单体添加完后继续添加所述引发剂水溶液,可选地继续添加所述引发剂水溶液15至30分钟,然后在70-90℃的温度下保温至反应结束以得到两性聚合物,可选地保温2小时左右。

[0020] 根据本发明的另一个实施方案,所述共聚包括:将所述非离子单体、所述阴离子单体、所述交联剂以及水配制成单体溶液A;将所述引发剂与水配制成引发剂水溶液;在反应器中添加所述阳离子单体和水,加热反应器至70-90℃的温度,然后添加(滴加)所述引发剂水溶液,再添加(滴加)所述单体溶液A,可选地添加所述引发剂水溶液3分钟后开始添加所述单体溶液A;待所述单体溶液A添加完后继续添加所述引发剂水溶液,可选地继续添加所述引发剂水溶液15至30分钟,然后在70-90℃的温度下保温至反应结束以得到两性聚合物,可选地保温2小时左右。

[0021] 在本发明的一些实施例中,术语“水”指自来水和/或去离子水。

[0022] 第二方面,本发明的实施例还提供一种两性聚合物,其通过上述方法制备而成。

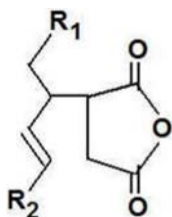
[0023] 在本发明的一些实施例中,所述两性聚合物中阴离子电荷和阳离子电荷的比为1:20-5:10,可选地为5:15,所述两性聚合物的分子量为100,000-2,000,000道尔顿。

[0024] 在本发明的一些实施例中,所述两性聚合物的粘度为10-10000cps,可选地为1000-5000cps,还可选地为1000-4000cps。

[0025] 第三方面,本发明的实施例还提供了上述两性聚合物用于乳化烯基琥珀酸酐的用途。

[0026] 在本申请中,术语“烯基琥珀酸酐(ASA)”具有如下结构式:

[0027]



[0028] 其中, R_1 和 R_2 为烷基,且 R_1 和 R_2 的碳原子总数在8-18的范围内。

[0029] 第四方面,本发明的实施例提供了一种烯基琥珀酸酐乳液,其包括前述的两性聚合物、烯基琥珀酸酐和水。

[0030] 在本发明的一些实施例中,烯基琥珀酸酐乳液包括0.01-20重量份的所述两性聚合物、0.01-20重量份的烯基琥珀酸酐和60-99.98重量份的水;可选地包括0.5-8重量份的所述两性聚合物、1-8重量份的烯基琥珀酸酐和82-98重量份的水;还可选地包括0.7-2重量份的所述两性聚合物、2-5重量份的烯基琥珀酸酐和93-97.3重量份的水。

[0031] 在本发明的实施例中,在制备ASA乳液时,两性聚合物、水和烯基琥珀酸酐的添加顺序并无特别限定。

[0032] 第五方面,本发明的实施例提供了一种使用所述烯基琥珀酸酐乳液施胶的方法,包括将所述烯基琥珀酸酐乳液添加到造纸浆料中进行施胶。

[0033] 在本发明的一些实施例中,还可以将所述烯基琥珀酸酐乳液用阳离子蒸煮淀粉稀释至烯基琥珀酸酐与绝干阳离子蒸煮淀粉的重量比为1:1-1:2,然后将稀释过的烯基琥珀酸酐乳液添加到造纸浆料中进行施胶。

[0034] 在本发明的一些实施例中,烯基琥珀酸酐乳液的添加量为0.1-5kg烯基琥珀酸酐/吨绝干造纸浆料。

[0035] 目前文化用纸的施胶,AKD为主要的施胶剂,ASA乳液的使用比例较小,这主要是由于ASA的水解问题造成的。另一方面,现有的施胶用的ASA乳液,因存在水解问题,而不能采用阳离子聚合物作为乳化剂,而主要用淀粉作乳化剂。由本发明实施例的两性聚合物乳化剂制备的ASA乳液具有很高的稳定性,经长时间放置后不会有粘稠的黄色油状物析出,不会在成纸产品上形成污染物,从而减轻了ASA乳液水解物对纸机系统的污染。因此,本发明实施例的两性聚合物可以用作乳化剂来制备ASA乳液,且所制得的ASA乳液完全满足施胶要求,扩大了聚合物乳化剂施胶的应用范围,例如能够用于大于20wt%灰份含量的文化用纸的施胶,还可以用于纸板等级的施胶。

[0036] 本发明实施例的两性聚合物乳化剂能够部分甚至完全替代常用的淀粉乳化剂来制备ASA乳液,从而降低了造纸厂排放废水中的化学需氧量,对环境更加友好;另外,还降低了因为使用淀粉所带来的高昂设备成本,减少了蒸煮淀粉所需要的能耗,更符合国家节能减排的政策要求。

[0037] 经验证,由本发明实施例的两性聚合物乳化剂制备的ASA乳液在硬度高达200ppm的工厂自来水中能够稳定长达超过2周的时间而不会有粘稠的黄色油状物析出。

[0038] 在阅读并理解了附图和详细描述后,可以明白其他方面。

[0039] 附图简述

[0040] 图1显示了根据本发明一个实施方案的ASA乳液在自来水(硬度为200ppm)和去离子水中随老化时间变化的中值粒径(D50);和

[0041] 图2显示了由根据本发明一个实施方案的两性聚合物乳化得到的ASA乳液在老化22天后的粒径分布图。

具体实施方式

[0042] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0043] 在以下本申请的实施例中,所用的化学试剂均为市购可获得的化学试剂。实施例1两性聚合物的制备

[0044] 将267.9g的丙烯酰胺(浓度50.0%,1.8845mol),8.5g的丙烯酸(浓度100%,0.1180mol),0.32g的三烯丙基胺(TAA,100%浓度,2.33mmol),270g的水混合搅拌均匀,制得单体溶液A。将1.3g的过硫酸铵(APS)溶解在31.7g的水中,制得引发剂水溶液。在烧瓶中加入325g水,将水加热到80-90℃,通氮气半小时后,滴入引发剂水溶液,3分钟后,开始同时滴入92.3g二烯丙基N,N-二甲基氯化铵(DADMAC,浓度62.0%,0.3542mol)和单体溶液A。3小时后,DADMAC和单体溶液A滴加完毕,继续滴加引发剂溶液15-30分钟,在80-90℃下继续保温2小时,可得两性聚合物水溶液(有效成分20wt%)。该两性聚合物水溶液的pH值约为4,粘度为6800cps(Brookfield粘度计,4#转子,转速为30rpm),分子量为930,000道尔顿。

[0045] 实施例2两性聚合物的制备

[0046] 将184.6g(浓度50.0%,1.299mol)的丙烯酰胺水溶液,8.8g的丙烯酸(浓度100%,0.1221mol),0.32g的三烯丙基胺(TAA,100%浓度,2.33mmol),284.3g的水混合搅拌均匀,制得单体溶液A。将1.3g的过硫酸铵(APS)溶解在31.7g的水中,制得引发剂水溶液。在烧瓶中加入330.6g水,将水加热到80-100℃,通氮气半小时后,滴入引发剂水溶液,3分钟后,开始同时滴入159.0g二烯丙基N,N-二甲基氯化铵(DADMAC,浓度62.0%,0.6101mol)和单体溶液A。3小时后,DADMAC和单体溶液A滴加完毕,继续滴加引发剂溶液15-30分钟,在80-90℃下继续保温2小时,可得两性聚合物水溶液(有效成分20wt%)。该两性聚合物水溶液的pH值约为4,粘度为4200cps(Brookfield粘度计,4#转子,转速为6rpm),分子量为920,000道尔顿。

[0047] 实施例3两性聚合物的制备

[0048] 将296.2g的丙烯酰胺水溶液(50%浓度,1.9720mol),9.0g的丙烯酸(浓度100%,0.1249mol),0.34g的三烯丙基胺(TAA,100%浓度,2.33mmol),262g的水混合搅拌均匀,制得单体溶液A。将1.3g的过硫酸铵(APS)溶解在31.7g的水中,制得引发剂水溶液。在烧瓶中加入330g水,将水加热到80-100℃,通氮气半小时后,滴入引发剂水溶液,3分钟后,开始同时滴入65克二烯丙基N,N-二甲基氯化铵(DADMAC,浓度62.0%,0.2494mol)和单体溶液A。3小时后,DADMAC和单体溶液A滴加完毕,继续滴加引发剂溶液15-30分钟,在80-90℃下继续保温2小时,可得两性聚合物水溶液(有效成分20wt%)。该两性聚合物水溶液的pH值约为4,粘度为8042cps(Brookfield粘度计,4#转子,转速为30rpm),分子量为1,200,000道尔顿。

[0049] 实施例4两性聚合物的制备

[0050] 将266.3g的丙烯酰胺水溶液(50%浓度,1.873mol),1.6g的丙烯酸(浓度100%,0.222mol),0.34g的三烯丙基胺(TAA,100%浓度,2.33mmol),267g的水混合搅拌均匀,制得单体溶液A。将1.3g的过硫酸铵溶解在31.7g的水中,制得引发剂水溶液。在烧瓶中加入330g水,将水加热到80-100℃,通氮气半小时后,滴入引发剂水溶液,3分钟后,开始同时滴入

116.9克二烯丙基N,N-二甲基氯化铵(DADMAC,浓度62.0%,0.4487mol)和单体溶液A。3小时后,DADMAC和单体溶液A滴加完毕,继续滴加引发剂溶液15-30分钟,在70-90℃下继续保温2小时,可得两性聚合物水溶液(有效成分20wt%)。该两性聚合物水溶液的pH值约为4,粘度为5135cps(Brookfield粘度计,4#转子,转速为30rpm),分子量为1,000,000道尔顿。

[0051] 实施例5两性聚合物的制备

[0052] 将266.3克的丙烯酰胺(浓度50.0%,1.874mol),8.5克的丙烯酸(浓度100%,0.1180mol),1.168克的N,N-二甲基丙烯酰胺(DMAA,100%,0.0118mol),261克的水混合搅拌均匀,制得单体溶液A。将1.615克的过硫酸铵溶解在30.68克的水中,制得引发剂水溶液。在烧瓶中放入335.2克水和92.2克二烯丙基N,N-二甲基氯化铵(DADMAC,浓度62.0%,0.3542mol),搅拌均匀,通氮气半小时后,将溶液加热到70-90℃,滴入引发剂水溶液,3分钟后,开始滴入单体溶液A。3小时后,单体溶液A滴加完毕,继续滴加引发剂溶液15-30分钟,在70-90℃下继续保温2小时,可得两性聚合物水溶液(有效成分20wt%)。该两性聚合物水溶液的pH值约为4,粘度为2623cps(Brookfield粘度计,2#转子,转速为30rpm),分子量为590,000道尔顿。

[0053] 实施例6两性聚合物的制备

[0054] 将183.3g的丙烯酰胺水溶液(50%浓度,1.29mol),8.8g的丙烯酸(浓度100%,0.122mol),1.00g的N,N-二甲基丙烯酰胺(DMAA,100%,0.01mmol),261g的水混合搅拌均匀,制得单体溶液A。将1.62g的过硫酸铵(APS)溶解在30.68g的水中,制得引发剂水溶液。在烧瓶中放入351.4g水和158.92克二烯丙基N,N-二甲基氯化铵(DADMAC,浓度62.0%,0.2494mol),将水加热到70-90℃,通氮气半小时后,滴入引发剂水溶液,3分钟后,开始滴入单体溶液A。3小时后,单体溶液A滴加完毕,继续滴加引发剂溶液15-30分钟,在70-90℃下继续保温2小时,可得两性聚合物水溶液(有效成分20wt%)。该两性聚合物水溶液的pH值约为4,粘度为1542cp(Brookfield粘度计,2#转子,转速为30rpm),分子量为400,000道尔顿。

[0055] 实施例7两性聚合物的制备

[0056] 将299.1g的丙烯酰胺(50%浓度,2.10mol),8.97g的丙烯酸(浓度100%,0.124mol),1.234g的N,N-二甲基丙烯酰胺(DMAA,12.44mmol),261g的水混合搅拌均匀,制得单体溶液A。将1.62g的过硫酸铵溶解在30.7g的水中,制得引发剂水溶液。在烧瓶中放入329g水和64.9克二烯丙基N,N-二甲基氯化铵(DADMAC,浓度62.0%,0.249mol),将水加热到70-90℃,通氮气半小时后,滴入引发剂水溶液,3分钟后,开始滴入单体溶液A。3小时后,单体溶液A滴加完毕,继续滴加引发剂溶液15-30分钟,在70-90℃下继续保温2小时,可得两性聚合物水溶液(有效成分20wt%)。该两性聚合物水溶液的pH值约为4,粘度为2935cp(Brookfield粘度计,2#转子,转速为6rpm),分子量为620,000道尔顿。

[0057] 实施例8两性聚合物的制备

[0058] 将249.8g的丙烯酰胺(50%浓度,1.76mol),1.61g的丙烯酸(浓度100%,0.022mol),1.11g的N,N-二甲基丙烯酰胺(DMAA,11.2mmol),261g的水混合搅拌均匀,制得单体溶液A。将1.62g的过硫酸铵溶解在30.7g的水中,制得引发剂水溶液。在烧瓶中放入334g水和116.8克二烯丙基N,N-二甲基氯化铵(DADMAC,浓度62.0%,0.448mol),将水加热到70-90℃,通氮气半小时后,滴入引发剂水溶液,3分钟后,开始滴入单体溶液A。3小时后,单体溶液A滴加完毕,继续滴加引发剂溶液15-30分钟,在70-90℃下继续保温2小时,可得两

性聚合物水溶液(有效成分20wt%)。该两性聚合物水溶液的pH值约为4,粘度为2800cp (Brookfield粘度计,2#转子,转速为6rpm),分子量为590,000道尔顿。

[0059] 实施例9两性聚合物的制备

[0060] 将268.3克的丙烯酰胺(浓度50.0%,1.874mol),8.5克的丙烯酸(浓度100%,0.1180mol),0.14克的N,N-亚甲基双丙烯酰胺(0.94mmol),270克的水混合搅拌均匀,制得单体溶液A。将1.292克的过硫酸铵溶解在31.65克的水中,制得引发剂水溶液。在烧瓶中加入328克水和92.2克二烯丙基N,N-二甲基氯化铵(DADMAC,浓度62.0%,0.354mol),搅拌均匀,通氮气半小时后,将溶液加热到70-90℃,滴入引发剂水溶液,3分钟后,开始滴入单体溶液A。3小时后,单体溶液A滴加完毕,继续滴加引发剂溶液30分钟,在70-90℃下继续保温2小时,可得两性聚合物水溶液(有效成分20wt%)。该两性聚合物水溶液的pH值约为4,粘度为2855cps (Brookfield粘度计,2#转子,转速为30rpm),分子量为600,000道尔顿。

[0061] 实施例10两性聚合物的制备

[0062] 将186.5克的丙烯酰胺(浓度50.0%,1.312mol),8.73克的丙烯酸(浓度100%,0.121mol),0.125克的N,N-亚甲基双丙烯酰胺(0.81mmol),270克的水混合搅拌均匀,制得单体溶液A。将1.292克的过硫酸铵溶解在31.65克的水中,制得引发剂水溶液。在烧瓶中加入344克水和157.9克二烯丙基N,N-二甲基氯化铵(DADMAC,浓度62.0%,0.606mol),搅拌均匀,通氮气半小时后,将溶液加热到70-90℃,滴入引发剂水溶液,3分钟后,开始滴入单体溶液A。3小时后,单体溶液A滴加完毕,继续滴加引发剂溶液15-30分钟,在70-90℃下继续保温2小时,可得两性聚合物水溶液(有效成分20wt%)。该两性聚合物水溶液的pH值约为4,粘度为552.9cps (Brookfield粘度计,3#转子,转速为30rpm),分子量为500,000道尔顿。

[0063] 实施例11两性聚合物的制备

[0064] 将301.2克的丙烯酰胺(浓度50.0%,2.118mol),9.0克的丙烯酸(浓度100%,0.124mol),0.154克的N,N-亚甲基双丙烯酰胺(1.0mmol),270克的水混合搅拌均匀,制得单体溶液A。将1.292克的过硫酸铵溶解在31.65克的水中,制得引发剂水溶液。在烧瓶中加入322克水和65.0克二烯丙基N,N-二甲基氯化铵(DADMAC,浓度62.0%,0.249mol),搅拌均匀,通氮气半小时后,将溶液加热到70-90℃,滴入引发剂水溶液,3分钟后,开始滴入单体溶液A。3小时后,单体溶液A滴加完毕,继续滴加引发剂溶液15-30分钟,在70-90℃下继续保温2小时,可得两性聚合物水溶液(有效成分20wt%)。该两性聚合物水溶液的pH值约为4,粘度为5139cps (Brookfield粘度计,2#转子,转速为12rpm),分子量为1,200,000道尔顿。

[0065] 实施例12两性聚合物的制备

[0066] 将251.6克的丙烯酰胺(浓度50.0%,1.77mol),1.61克的丙烯酸(浓度100%,0.022mol),0.138克的N,N-亚甲基双丙烯酰胺(0.9mmol),270克的水混合搅拌均匀,制得单体溶液A。将1.292克的过硫酸铵溶解在31.65克的水中,制得引发剂水溶液。在烧瓶中加入327克水和116.8克二烯丙基N,N-二甲基氯化铵(DADMAC,浓度62.0%,0.448mol),搅拌均匀,通氮气半小时后,将溶液加热到70-90℃,滴入引发剂水溶液,3分钟后,开始滴入单体溶液A。3小时后,单体溶液A滴加完毕,继续滴加引发剂溶液15-30分钟,在70-90℃下继续保温2小时,可得两性聚合物水溶液(有效成分20wt%)。该两性聚合物水溶液的pH值约为4,粘度为1420cps (Brookfield粘度计,2#转子,转速为30rpm),分子量为670,000道尔顿。

[0067] 实施例13两性聚合物的制备

[0068] 将247.4克的丙烯酰胺(浓度50.0%, 1.74mol), 7.86克的丙烯酸(浓度100%, 0.109mol), 0.138克的N,N-亚甲基双丙烯酰胺(0.9mmol), 270克的水混合搅拌均匀, 制得单体溶液A。将1.292克的过硫酸铵溶解在31.65克的水中, 制得引发剂水溶液。在烧瓶中加入351克水和90.6克甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMAEM • MCQ, 浓度75%, 0.327mol), 搅拌均匀, 通氮气半小时后, 将溶液加热到70-90℃, 滴入引发剂水溶液, 3分钟后, 开始滴入单体溶液A。3小时后, 单体溶液A滴加完毕, 继续滴加引发剂溶液15-30分钟, 在70-90℃下继续保温2小时, 可得两性聚合物水溶液(有效成分20wt%)。该两性聚合物水溶液的pH值约为4, 粘度为3000cps (Brookfield粘度计, 2#转子, 转速为30rpm), 分子量为870,000道尔顿。

[0069] 实施例14ASA乳液的制备

[0070] 在飞利浦搅拌机量杯中, 将1.4g的实施例9制得的两性聚合物溶解于97.3g水中, 然后加入2g的十六烯基琥珀酸酐。启动搅拌机, 先低速混合以上物质, 然后将搅拌机速度调至12000rpm, 并开始计时, 搅拌75秒后停止乳化即得。

[0071] 实施例15ASA乳液的制备

[0072] 在飞利浦搅拌机量杯中, 将1.4g制得的实施例5制得的两性聚合物溶解于96.6g水中, 然后加入2g的十六烯基琥珀酸酐。启动搅拌机, 先在低速下混合以上物质, 然后将搅拌机速度调至12000rpm, 并开始计时, 搅拌75秒后停止乳化即得。

[0073] 实施例16ASA乳液的制备

[0074] 在飞利浦搅拌机量杯中, 将10.0g实施例12制得的两性聚合物溶解于88.0g水中, 然后加入2g的十六烯基琥珀酸酐。启动搅拌机, 先低速混合以上物质, 然后将搅拌机速度调至12000rpm, 并开始计时, 搅拌75秒后停止乳化即得。

[0075] 实施例17淀粉后稀释的ASA乳液的制备

[0076] 在飞利浦搅拌机量杯中, 将0.7g的实施例9制得的两性聚合物溶解于97.3g水中, 然后加入2g的十六烯基琥珀酸酐。启动搅拌机, 先在低速下混合以上物质, 然后将搅拌机速度调至12000rpm, 并开始计时, 搅拌75秒后停止乳化。取以上乳液25克, 加入50克1%的阳离子蒸煮淀粉溶液, 再加入25克水, 混合均匀, 制得淀粉后稀释的ASA乳液。

[0077] 性能测试:

[0078] 1、稳定性

[0079] 1) 由Malvern粒度仪测定由实施例9制得的乳化剂按照实施例14的制备过程制得的ASA乳液在自来水(硬度为200ppm)和去离子水中随老化时间变化的D50粒径, 结果由图1显示。

[0080] 由图1可以看出, 本发明实施例的ASA乳液在自来水(硬度为200ppm)中基本上具有小于2μm的中值粒径, 在去离子水中具有小于1.5μm的中值粒径, 因而满足本领域通常规定的要求: 乳液的粒径大于2μm的颗粒不超过20%。

[0081] 另外, 由图1也可以看出, 本发明实施例的ASA乳液在硬度为200ppm的自来水和去离子水中能够稳定长达超过2周, 乳液仍无分层, 无油状水解物析出, 乳液粒径仍保持在2微米左右, 未出现明显的相分离和附聚现象, 这显示出本发明实施例的ASA乳液具有抵抗附聚和相分离的高稳定性, 使ASA乳液在水中的水解得到抑制, 从而有效地提高了ASA乳液的施胶效率。

[0082] 2) 由Malvern粒度仪测定由实施例9制得的乳化剂按照实施例14的制备过程制得的

ASA乳液在老化22天后的粒径,并绘制粒径分布图,结果显示在图2中。

[0083] 从图2可以看出,在放置22天后,本发明实施例的乳化剂制备的ASA乳液仍然保持稳定,未出现团聚分层现象,中值粒径为0.92 μm 。这说明本发明实施例的ASA乳液在水溶液中极其稳定,无粘稠的ASA水解物形成,可减少对纸机系统的污染,提高纸机的运行,不会在一些浅色的纸种,比如白卡纸、白色文化用纸上形成黄色的污染斑点,从而扩大了高分子乳化剂可以应用的纸种范围。

[0084] 3) 由Malvern粒度仪测定本发明实施例1-实施例13制得的两性聚合物乳化剂按照实施例14的制备过程乳化制得的ASA乳液与市售的阳离子淀粉乳化剂乳化制得的ASA乳液的D50粒径并将所制得的各ASA乳液放置4小时后,目视观察稳定性,结果如表1所示。

[0085] 表1本发明实施例的两性聚合物乳化剂乳化制得的ASA乳液与阳离子淀粉乳化剂乳化制得的ASA乳液的比较

样品	聚合物/ASA 的比 (有效成分的重量比)	中值粒径 (微米)	< 2 微米 (%)	放置 4 小时后
实施例 1	0.14/1	0.413	100	稳定乳液
实施例 2	0.14/1	0.58	96.4	稳定乳液
实施例 3	0.14/1	0.484	99.4	稳定乳液
实施例 4	0.14/1	0.862	90.2	稳定乳液
实施例 5	0.14/1	0.599	93.7	稳定乳液
实施例 6	0.14/1	0.672	95.4	稳定乳液
实施例 7	0.14/1	0.605	96.8	稳定乳液
实施例 8	0.14/1	0.765	91.5	稳定乳液
实施例 9	0.14/1	0.574	91.6	稳定乳液
实施例 10	0.14/1	0.794	85.2	稳定乳液
实施例 11	0.14/1	0.484	89.2	稳定乳液
实施例 12	0.14/1	0.491	84.60	稳定乳液
实施例 13	0.14/1	0.62	90.0	稳定乳液
阳离子淀粉	2/1	0.789	90.8	团聚

[0087] 由表1的结果显示,由本发明实施例的两性聚合物乳化剂乳化得到的ASA乳液相比阳离子淀粉乳化剂乳化得到的ASA乳液更稳定。

[0088] 2、施胶效果

[0089] 下面以纸页样品的抗水性来表征施胶效果。

[0090] 1) 用去离子水或者自来水将以上实施例1-实施例13制得的乳化剂按照实施例14的制备过程制得的ASA乳液稀释为0.5%ASA浓度后加入到纸浆浆料中。

[0091] 待测试的纸页样品的制备:取一定量的纤维浆料,加入相应量的碳酸钙填料,混合5秒后,加入浆内淀粉,混合15秒后,按照绝干造纸浆料的量,加入一定量的配制好的ASA乳液,混合25秒后,加入保留助剂纳尔科产品N-61067,混合40秒后停止搅拌,并将该浆料转移至Rapid Kothen纸页成形器抄片,抄片用的加填料的浆料配比为每100重量份的加填料浆料中,约25重量份为碳酸钙填料。经过100目成型线滤水形成直径为20cm的纸页,然后将该纸页在96℃真空条件下干燥8分钟,放在24℃恒温条件下干燥过夜得到待测试的纸页。

[0092] 在本实施例中,纸浆浆料的配比为20wt%长纤维,60wt%短纤维和20wt%机械浆,相对于纤维的重量,研磨碳酸钙的添加量为25wt%,最后成纸中的灰分含量为23wt%。

[0093] 在本实施例中,按照绝干造纸浆料的量,加入的ASA乳液分别为1.4、1.8、2.2kg/t绝干造纸浆料。

[0094] 纸页样品的抗水性通过赫克力士抗水测试方法测试(Hercules Sizing Test, HST)。HST测试方法是通过光学的方法,测试墨水在纸页中的渗透时间来评估纸页抗水性能,实验中所使用的墨水含有1%的甲酸(HST测试方法可参见Tappi Official Method 530(美国纸浆与造纸工业协会标准方法530)。测试结果如下表2所示。

[0095] 表2本发明实施例的两性聚合物乳化剂乳化制得的ASA乳液与阳离子淀粉乳化剂乳化制得的ASA乳液的施胶效果的比较

样品	乳化剂/ASA 的比 (有效成分的重量比)	施胶效果		
		HST (s, 1.4 kg ASA/T)	HST (s, 1.8 kg ASA/T)	HST (s, 2.2 kg ASA/T)
实施例 1	0.14/1	56.4	99.8	151.2
实施例 2	0.14/1	65.2	104.1	167.3
实施例 3	0.14/1	35.2	64.7	117.4
实施例 4	0.14/1	56.9	96.7	120.3
实施例 5	0.14/1	58.2	118.5	190.5
实施例 6	0.14/1	56.1	106.7	171.1
实施例 7	0.14/1	27.3	51.5	92.8
实施例 8	0.14/1	54.4	103.1	159.4
实施例 9	0.14/1	75.2	126.7	202.6
实施例 10	0.14/1	62.3	104.8	162.5
实施例 11	0.14/1	52.1	97.2	152.4
实施例 12	0.14/1	65.3	116.3	182.5
实施例 13	0.14/1	60.3	108.2	190.1
实施例 17	0.07/1 (淀粉后稀释, 淀粉/ASA=1:1)	79.5	147.5	237.5
阳离子淀粉	3/1	81.2	144.6	238.6

[0098] 从表2可以看出,本申请实施例的乳化剂乳化得到的ASA乳液均能获得良好的施胶效果。相对而言,由实施例9制得的乳化剂乳化制得的ASA乳液的施胶效果最好,在不同的ASA用量下,其HST值均好于其它条件下制得的ASA乳液。并且,由实施例17可以看出,采用阳离子蒸煮淀粉溶液后稀释制得的ASA乳液的施胶效果得以进一步提高。

[0099] 2) 以类似的方法测试实施例9制得的乳化剂以与ASA的不同比例乳化得到的ASA乳液的施胶效果,结果如下表3所示。

[0100] 表3实施例9制得的乳化剂以与ASA的不同比例乳化得到的ASA乳液的施胶效果

样品	乳化剂/ASA 的比 (有效成分的重量比)	施胶效果		
		HST (s, 1.4 kg ASA/T)	HST (s, 1.8 kg ASA/T)	HST (s, 2.2 kg ASA/T)
实施例 9	0.35/1	67.5	115.4	190.5
实施例 9	0.7/1	75.2	126.7	202.6
实施例 9	5/1	78.3	131.3	205.1

[0102] 从表3可以看出,本申请实施例的乳化剂以与ASA的不同比例乳化得到的ASA乳液均能获得良好的施胶效果。

[0103] 本公开内容是本申请实施例的原则的示例,并非对本申请作出任何形式上或实质上的限定,或将本申请限定到具体的实施方案。对本领域的技术人员而言,很显然本申请实施例的技术方案的要素、化合物、聚合物、成分、组合物、制备、工艺方法等,可以进行变动、改变、改动、演变,而不背离如上所述的本申请的实施例、技术方案的,如权利要求中所定义的原理、精神和范围。这些变动、改变、改动、演变的实施方案均包括在本申请的等同实施例内,这些等同实施例均包括在本申请的由权利要求界定的范围内。虽然可以许多不同形式来使本申请实施例具体化,但此处详细描述的是本发明的一些实施方案。此外,本申请的实施例包括此处所述的各种实施方案的一些或全部的任意可能的组合,也包括在本申请的由权利要求界定的范围内。在本申请中或在任一个引用的专利、引用的专利申请或其它引用的资料中任何地方所提及的所有专利、专利申请和其它引用资料据此通过引用以其整体并入。

[0104] 以上公开内容规定为说明性的而不是穷尽性的。对于本领域技术人员来说,本说明书会暗示许多变化和可选择方案。所有这些可选择方案和变化旨在被包括在本权利要求的范围内,其中术语“包括”意思是“包括,但不限于”。

[0105] 在此完成了对本发明可选择的实施方案的描述。本领域技术人员可认识到此处所述的实施方案的其它等效变换,这些等效变换也为由附于本文的权利要求所包括。

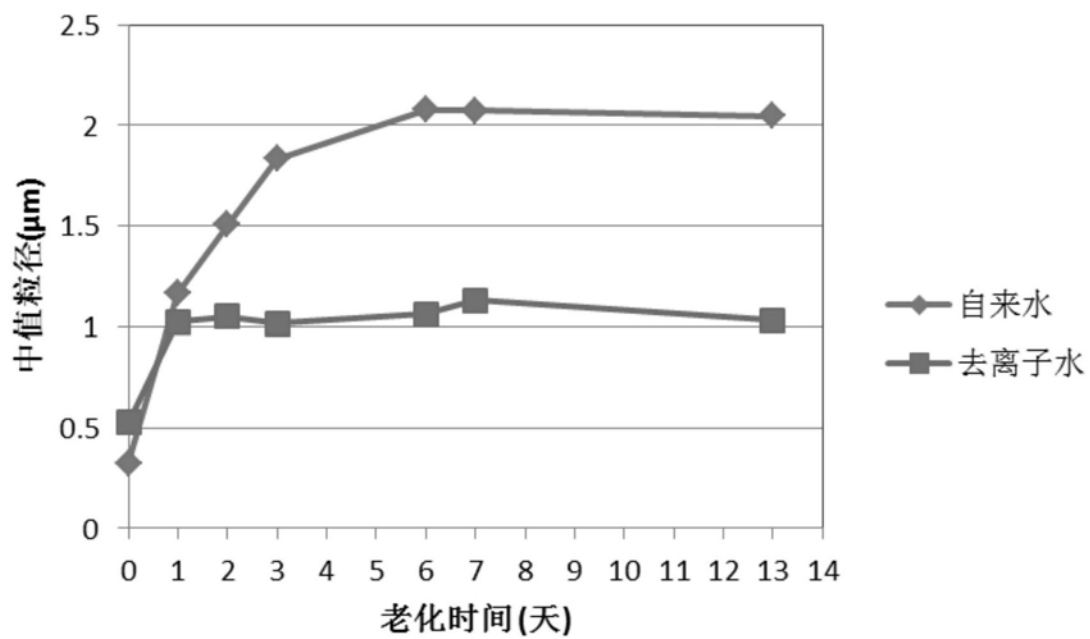


图1

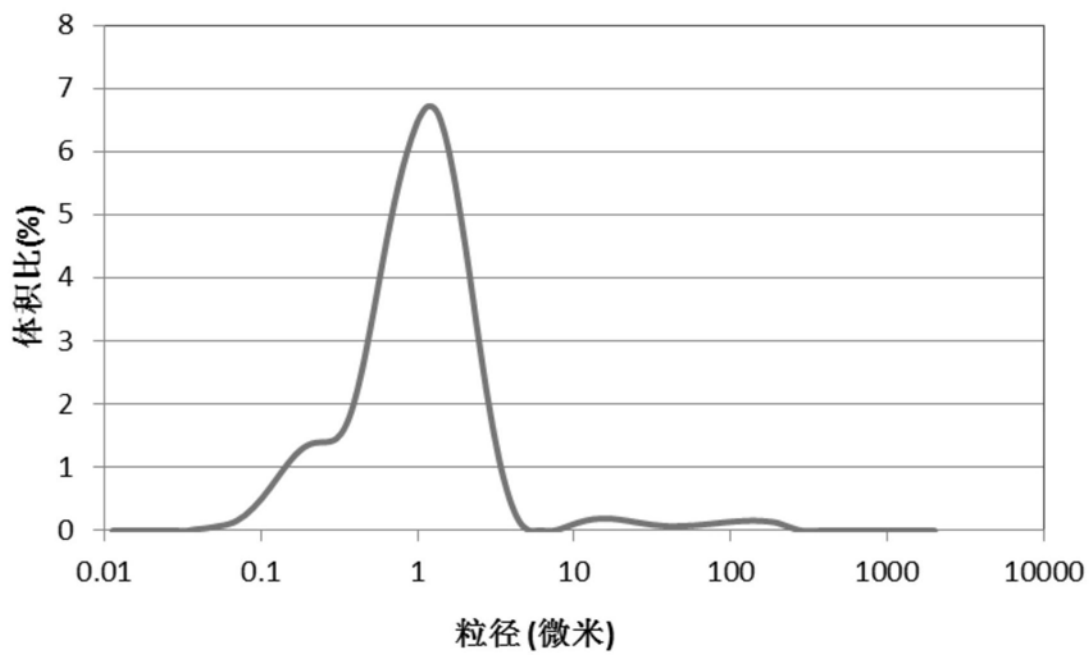


图2