

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00815314.0

[51] Int. Cl.

D21H 23/14 (2006.01)

C08F 220/56 (2006.01)

D21H 17/37 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1246527C

[22] 申请日 2000.11.2 [21] 申请号 00815314.0

[30] 优先权

[32] 1999.11.8 [33] US [31] 60/164,231

[86] 国际申请 PCT/EP2000/010819 2000.11.2

[87] 国际公布 WO2001/034907 英 2001.5.17

[85] 进入国家阶段日期 2002.4.30

[71] 专利权人 西巴特殊化学水处理有限公司

地址 英国西约克郡

[72] 发明人 M·B·赫尔德 G·C·I·陈

审查员 高蓓蓓

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 郭广迅

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 1 页

[54] 发明名称

纸和纸板的制备

[57] 摘要

一种制备纸或纸板的方法，包括：形成纤维素悬浮液，使悬浮液絮凝，用机械剪切和任选地再次絮凝此悬浮液，将此悬浮液排至一个筛网上形成片然后干燥此片，其中通过向悬浮液中引入一种特性粘度在 3dl/g 以上的水溶性聚合物使悬浮液絮凝或再絮凝，其特征在于这种水溶性聚合物在 0.005Hz 下的正切 δ 流变振荡值达 1.1 以上。此方法具有改进保留性能的优点。

1. 一种制备纸或者纸板的方法，包括：形成纤维素悬浮液，使该悬浮液絮凝，将该被絮凝的纤维素悬浮液通过一个或多个选自中心滤网和风扇式泵的剪切阶段来进行机械剪切，并再次絮凝该悬浮液，将该悬浮液在一个筛网上滤水以形成片材然后干燥此片材，

其中通过向该悬浮液中引入一种特性粘度在3dl/g以上的水溶性聚合物使悬浮液絮凝，其特征在于该水溶性聚合物是阳离子聚合物，所述阳离子聚合物由一种水溶性单体或者包含至少一种阳离子单体的单体混合物形成，通过测量所述阳离子聚合物1.5%重量的水溶液所得到的该阳离子聚合物在0.005Hz下的正切 δ 的流变振荡值达1.1以上，

其中通过引入一种絮凝材料对该纤维素悬浮液进行再絮凝，其中该絮凝材料选自呈阴离子微粒组合物形式的硅质材料、阴离子多糖、阴离子合成水溶性聚合物和交联的阴离子聚合物微粒。

2. 按照权利要求1的方法，其中通过测量该阳离子聚合物1.5%重量的水溶液所得到的该阳离子聚合物在0.005Hz下正切 δ 的流变振荡值达1.2以上。

3. 按照权利要求1或2的方法，其中该阳离子聚合物具有超过4dl/g的特性粘度及在0.005Hz下正切 δ 值为1.3~2.0。

4. 按照权利要求1至3中任何一项的方法，其中该阳离子聚合物的特性粘度至少为6dl/g。

5. 按照权利要求1至4中任何一项的方法，其中该阳离子聚合物由一种水溶性单体或者包含至少一种阳离子单体的单体混合物和至少2重量ppm的链转移剂而形成。

6. 按照权利要求5的方法，其中该链转移剂的加入量为5~200重量ppm。

7. 按照权利要求6的方法，其中该链转移剂的加入量为10~50重量ppm。

8. 按照前述任一项权利要求的方法，其中硅质材料选自硅粒、硅微凝胶、胶态二氧化硅、硅溶胶、硅胶、多硅酸盐、硅铝酸盐、聚硅铝酸盐、硼硅酸盐、聚硼硅酸盐、沸石和粘土。

9. 按照前述任一项权利要求的方法，其中硅质材料是一种水膨胀

性粘土，选自锂蒙脱石、蒙脱石、蒙脱土、绿脱石、皂石、铈蒙脱石、纤维棒石、绿坡缕石和海泡石。

- 5 10. 按照前述任一项权利要求的方法，其中絮凝材料是一种阴离子合成水溶性聚合物，该阴离子合成水溶性聚合物是一种阴离子的支化的水溶性聚合物，该阴离子合成水溶性聚合物由水溶性烯键式不饱和阴离子单体或者单体混合物和支化剂形成，其中阴离子合成水溶性聚合物具有：特性粘度超过 4dl/g ，及通过测量该聚合物1.5%重量的水溶液所得到的在 0.005Hz 下的正切 δ 值达0.7以上。

纸和纸板的制备

5 本发明涉及采用新型的水溶性聚合物作为絮凝剂，用纤维素原料制备纸和纸板的方法，以及其中采用的新型聚合物。

在制备纸和纸板的过程中，将纤维素稀原料排至一个移动筛（通常指抄纸用网）上形成片然后干燥。众所周知：对纤维素悬浮液施用水溶性聚合物是为了实现纤维素固体的絮凝和在移动筛上加强滤水。

10 为了增加纸的产量，许多现代的造纸机器在较高的速度下运转。由于机速的增加，特别强调提供增加了滤水功能，而同时又保持最优化保留和形成性能的滤水和保留系统。通过加入单一的聚合物助留剂难以在保留、滤水、干燥和形成之间获得最佳平衡，因此一般惯例是顺序加入两种单独的材料。

15 EP-A-235893提供了一种方法，其中在剪切阶段之前对造纸原料施用一种基本上溶于水的线性阳离子聚合物，然后在剪切阶段之后通过引入膨润土进行再次絮凝。这一方法提供了增强的滤水以及良好的形成和保留功能。此方法由Ciba Specialty Chemicals工业化，商品名为HydrocolR，十多年来其已被证明是成功的。

20 近年来已有各种努力通过对一个或多个这种组分进行较小的改变对这一课题提供修改方案。美国专利5393381描述了一种方法，其中通过向纸浆的纤维悬浮液中加入一种水溶性支化的阳离子型聚丙烯酰胺和膨润土制备纸或纸板。这种支化的阳离子型聚丙烯酰胺是通过溶液聚合过程，聚合丙烯酰胺、阳离子单体、支化剂和链转移剂的混合物而制备的。

25 美国专利5882525描述了一种方法，其中对悬浮固体的分散体，例如一种造纸原料，施用一种溶解度系数大于约30%的阳离子支化水溶性聚合物，以使水释放出来。这种阳离子支化水溶性聚合物是由与美国专利5393381相似的配料制备的，即将丙烯酰胺、阳离子单体、支化剂和链转移剂的混合物进行聚合。

30 在W0 98/29604描述的造纸方法中，向纤维素悬浮液中加入一种阳离子聚合物的助留剂以形成絮凝物，用机械方法使这种絮凝物降解然后通过加入第二种阴离子聚合物的助留剂溶液再次使这种悬浮液絮

凝。这种阴离子聚合物的助留剂是一种支化聚合物，其特点在于在0.005Hz下的正切 δ 流变振荡值在0.7以上，或具有去离子的SLV粘度值至少是在没有支化剂存在下制成的相应聚合物的盐渍SLV粘度值的三倍。通常这种支化的阴离子水溶性聚合物是通过在低含量的支化剂存在下聚合水溶性阴离子单体或单体混合物而制备的。与较早的现有技术方法相比，这种方法在形成上提供了相当大的改进。

EP-A-308752描述了一种造纸方法，其中向修饰剂中加入一种低分子量阳离子有机聚合物，然后再加入胶态二氧化硅和一种分子量至少为500,000的高分子量带电荷的丙烯酰胺共聚物。此公开看来似乎表明：首先加入修饰剂中的低分子量阳离子聚合物可以具有最宽范围的分子量，为1,000至500,000。这种低分子量聚合物预期有最高至约2dl/g的特性粘度。

然而，还需要通过改进保留和保持或改进形成以进一步改进造纸方法。

本发明提供了一种制备纸或者纸板的方法，包括：形成纤维素悬浮液，使该悬浮液絮凝，对该被絮凝的纤维素悬浮液通过一个或多个选自中心滤网和风扇式泵的剪切阶段来进行机械剪切，并再次絮凝该悬浮液，将该悬浮液在一个筛网上滤水以形成片材然后干燥此片材，

其中通过向该悬浮液中引入一种特性粘度在3dl/g以上的水溶性聚合物使该悬浮液絮凝，其特征在于该水溶性聚合物是阳离子聚合物，所述阳离子聚合物由一种水溶性单体或者包含至少一种阳离子单体的单体混合物形成，通过测量所述阳离子聚合物1.5%重量的水溶液所得到的该阳离子聚合物在0.005Hz下的正切 δ 的流变振荡值达1.1以上，

其中通过引入一种絮凝材料对该纤维素悬浮液进行再絮凝，其中该絮凝材料选自呈阴离子微粒组合物形式的硅质材料、阴离子多糖、阴离子合成水溶性聚合物和交联的阴离子聚合物微粒。

在本发明的一个实施方案中，其中通过测量该阳离子聚合物1.5%重量的水溶液所得到的该阳离子聚合物在0.005Hz下正切 δ 的流变振荡值达1.2以上。

在本发明的一个实施方案中，其中该阳离子聚合物具有超过

4d1/g的特性粘度及在0.005Hz下正切 δ 值为1.3~2.0。

在本发明的一个实施方案中，其中该阳离子聚合物的特性粘度至少为6d1/g。

在本发明的一个实施方案中，其中该阳离子聚合物由一种水溶性
5 单体或者包含至少一种阳离子单体的单体混合物和至少2重量ppm的链转移剂而形成。优选该链转移剂的加入量为5~200重量ppm，更优选为10~50重量ppm。

在本发明的一个实施方案中，其中硅质材料选自硅粒、硅微凝
10 胶、胶态二氧化硅、硅溶胶、硅胶、多硅酸盐、硅铝酸盐、聚硅铝酸盐、硼硅酸盐、聚硼硅酸盐、沸石和粘土。

在本发明的一个实施方案中，其中硅质材料是一种水膨胀性粘
土，选自锂蒙脱石、蒙脱石、蒙脱土、绿脱石、皂石、锌蒙脱石、纤维棒石、绿坡缕石和海泡石。

在本发明的一个实施方案中，其中的絮凝材料是一种阴离子合成
15 水溶性聚合物，该阴离子合成水溶性聚合物是一种阴离子的支化的水溶性聚合物，该聚合物由水溶性烯键式不饱和阴离子单体或者单体混合物和支化剂形成，其中该阴离子合成水溶性聚合物具有：特性粘度超过4d1/g，及通过测量该聚合物1.5%重量的水溶液所得到的在0.005Hz下的正切 δ 值达0.7以上。

因此本发明的第一方面涉及造纸的方法，它包括：形成纤维素悬
20 浮液，使悬浮液絮凝，用机械剪切和任选地再次絮凝此悬浮液，将此悬浮液在一个筛网上滤水以形成片材然后干燥此片材，其中通过向悬浮液引入一种特性粘度在3d1/g以上的水溶性聚合物使悬浮液絮凝和/或再絮凝，其特征在于这种水溶性聚合物在0.005Hz下的正切 δ 流变
25 振荡值达1.1以上。

使用受控应力流变仪在振动模式下使聚合物的1.5wt%的去离子水
溶液翻滚两小时之后测得在0.005Hz下的正切 δ 值。在这一工作过程中，采用配备有6cm丙烯酸锥形体的Carrimed CSR 100，其锥角为 $1^{\circ}58'$ 和截断值为58 μm （零件标准号5664）。采用的样品体积大约2-3毫升。
30 使用佩尔蒂埃（Peltier）板将温度控制在 $20.0^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。在以对数为底将0.005Hz到1Hz分成12段的扫描频率上采用 5×10^{-4} 弧度的角位移。记录 G' 和 G'' 的测量值用于计算正切 δ 值(G''/G')。

正切 δ 值是系统中耗损(粘性的)模数 G'' 与存储(弹性的)模数 G' 的比率。

5 应相信在低频区(0.005Hz)样品的形变速率足够慢可使线性或支化的缠结链能够解开。网状或交联的系统具有永久性的链缠结并在宽范围的频率上都显示低的正切 δ 值,因此低频(例如0.005Hz)测量值被用于表征聚合物在液相环境下的性质。

10 吃惊地发现在0.005Hz下显示出正切 δ 流变振荡值超过1.1的聚合物在改进保留性方面能提供改善的性能且仍然保持良好的滤水和形成性能。我们发现高正切 δ 值的聚合物使纤维素造纸原料的纤维素纤维及其他组分更有效地絮凝因而使保留性能改进。

15 在一种优选形式中这种水溶性聚合物在0.005Hz下显示出的正切 δ 流变振荡值在1.2或1.3以上。更优选的是此聚合物具有4dl/g以上的特性粘度和在0.005Hz下的正切 δ 值在1.4或1.5以上。在有些情况下此正切 δ 值可以高达1.7或1.8,或以至高达2.0或更高。因此这种聚合物显示出高的正切 δ 值。

20 这种高正切 δ 值的水溶性聚合物可以是阴离子的、非离子的、两性的,但是优选的是阳离子的。这种聚合物是通过聚合水溶性单体或水溶性单体的混合物而制备的。我们所指的水溶性是:这种水溶性单体或水溶性单体混合物在水中的溶解度在100毫升水中至少为5克。这种聚合物可以方便地通过任何合适的已知聚合方法制备,例如通过溶液聚合提供一种水基凝胶,此水基凝胶被切断、干燥和研磨形成粉末或按照EP-A-150933、EP-A-102760或EP-A-126528所定义的方法进行反相聚合。

25 这种高正切 δ 值的水溶性聚合物可以由一种水溶性单体或包括至少一种阳离子单体的单体混合物和至少2重量ppm,优选地5至200ppm,特别优选地10至50ppm的链转移剂生成。

30 按照本发明的造纸方法,这种水溶性聚合物可以作为造纸过程中加入造纸原料中唯一的处理剂,虽然优选这种聚合物可以作为多组分絮凝系统中的一部分加入,但在本发明中,纤维素悬浮液被絮凝然后又被再絮凝。

本发明的一个方面是:用在0.005Hz下正切 δ 值在1.1以上的水溶性聚合物对纤维素悬浮液进行絮凝,然后通过再加入这种水溶性聚合

物或者加入另一种絮凝材料对纤维素悬浮液进行再絮凝。任选地，形成的絮凝物在再絮凝以前通过例如实施机械剪切被降解。这可以例如将这种絮凝的纤维素悬浮液通过一个或多个剪切阶段例如中心筛网或风扇式泵等来进行。

- 5 在本发明的一个可选择方式中，通过引入一种絮凝材料对纤维素悬浮液进行絮凝和通过引入这种在0.005Hz下正切 δ 值在1.1以上的水溶性聚合物对纤维素悬浮液进行再絮凝。任选地，在再絮凝以前絮凝物被降解。

可以在任何合适的加入点将这种絮凝剂引入到悬浮液中对纤维素悬浮液进行絮凝。这可以例如在泵送阶段之一以前或在中心筛网之前乃至在中心筛网之后。纤维素悬浮液可以在已絮凝后的任何合适的点被再絮凝。这种絮凝剂和再絮凝剂可以在紧接近的地点加入，例如在两次加入之间没有任何剪切阶段。优选的是至少有一个剪切阶段（选自洗净、泵送和混合阶段）将絮凝剂和再絮凝剂的加入分开。希望
10 当这种絮凝剂在例如风扇式泵或中心筛网的剪切阶段之前被施用
15 时，再絮凝剂可以在剪切阶段之后加入。这可以是紧接着剪切阶段之后或更通常是较远的以后。这样这种絮凝剂可以在风扇式泵之前加入和再絮凝剂可以在中心筛网之后加入。因此这种高正切 δ 值聚合物是作为絮凝剂和/或作为再絮凝剂而加入。

- 20 基于干燥的悬浮液，希望这种高正切 δ 值水溶性聚合物加入原料中的剂量可以是0.01至10磅/吨（5至5000 ppm）。优选的是以0.1至5磅/吨（50至2500 ppm）施用这种聚合物，特别是0.4至2磅/吨（200至1000 ppm）。

当这种高正切 δ 值水溶性聚合物是作为多组分絮凝体系的一部分用于造纸过程时，它也可作为絮凝和/或再絮凝体系加入。按照本
25 发明的一个优选方式，多组分的絮凝体系包括这种高正切 δ 值水溶性聚合物和一种不同的絮凝材料。这种絮凝材料可以是选自水溶性聚合物、不溶于水的聚合物微珠、微粒型未煮过的多糖和无机材料中的任何一种。合适的絮凝材料包括无机材料例如硅质材料、明矾、聚合氯化铝、氯化铝水化物。
30

当这种絮凝材料是一种水溶性聚合物时，它可以是任何合适的水溶性聚合物，例如生物高聚物，如非离子的、阴离子的、两性的和阳

离子的淀粉或其它的多糖类。这种絮凝材料也可以是任何合适的阴离子的、阳离子的、两性的或非离子的合成水溶性聚合物。

这种絮凝材料可以是一种硅质材料，其呈现阴离子微粒型组合物的形式。这种硅质材料包括硅粒、硅微凝胶、胶态二氧化硅、硅溶胶、5 硅胶、多硅酸盐、硅铝酸盐、聚硅铝酸盐、硼硅酸盐、聚硼硅酸盐、沸石和粘土。粘土中优选膨胀粘土，例如通常为膨润土型粘土。这种优选的粘土在水中可膨胀并且它们包括天然水可膨胀的粘土或能够经改性，例如通过离子交换作用使它们成为水可膨胀的粘土。合适的水膨胀性粘土包括但不限于通常称为锂蒙脱石、蒙脱石、蒙脱土、绿10 脱石、皂石、铈蒙脱石、纤维棒石、绿坡缕石和海泡石的这些粘土。这种絮凝材料可以是按照EP-A-235895或EP-A-335575所定义的膨润土。

做为选择，这种絮凝材料可以是一种胶态二氧化硅，选自多硅酸盐和聚硅铝酸盐。这包括表面积超过 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 的聚微粒型多硅的微凝15 胶，例如如美国专利5,482,693中描述的水溶性聚微粒型聚硅铝酸盐微凝胶或如美国专利5,176,891或WO-A-98/30753中描述的聚硅铝酸盐。另外这种絮凝材料可以是如美国专利4,388,150描述的一种胶态硅酸或如W086/00100描述的一种胶态二氧化硅。

这种絮凝材料也可以是一种胶态的硼硅酸盐，例如在WO-A-20 99/16708中描述的那些。这种胶态的硼硅酸盐可以通过以下方法制备：将碱金属硅酸盐稀释的水溶液与阳离子交换树脂接触制备硅酸，然后通过含有碱金属氢氧化物的碱金属硼酸盐稀释的水溶液一起混合形成尾料而制得含有0.01至30% B_2O_3 、具有pH值7到10.5的水溶液。

在本发明的一个方式中，我们提供了一种由包括填料的纤维素原料悬浮液制备纸的方法。此填料可以是通常使用的填料材料中的任何一种。例如此填料可以是粘土例如高岭土，或此填料可以是碳酸钙，如可以是重质碳酸钙或特别是沉淀碳酸钙，或者可以优选使用二氧化钛作为此种填料。其它填料的实例也包括合成的聚合物填料。含有相当25 大量填料的纤维素原料通常更难絮凝。特别是非常细粒级的填料，例如沉淀碳酸钙。因此，根据本发明的一种优选方式，我们提供了用于制备加填料纸张的方法。这种造纸原料可以包含任何合适量的填30

料。通常这种纤维素悬浮液含有至少5Wt%的填料。通常填料的量高达40%或者更高，优选为10%~40%。本方法提供一种引入高含量填料的造纸方法，例如在干燥的纸片中含最高达40%的填料。

5 这种絮凝材料与高正切 δ 值的水溶性聚合物协同使用，此聚合物可以是阴离子的、非离子的、阳离子的或者两性的支化水溶性聚合物，其已由水溶性的烯键式不饱和单体或者单体混合物和支化剂生成。例如这种支化的水溶性聚合物可以表现出：a) 1.5dl/g以上的特性粘度和/或约2.0 mPa.s以上的盐水布氏粘度和 b) 在0.005Hz下正切 δ 流变振荡值在0.7以上。优选地，这种聚合物可以是水溶性支化的阴离子聚合物，这种阴离子支化聚合物具有4dl/g以上的特性粘度和在0.005Hz下正切 δ 值在0.7以上，例如在W0 98/29604中的描述。

10 做为选择，这种与高正切 δ 值水溶性聚合物协同使用的絮凝材料包括交联的阴离子的或者两性的聚合物微粒，例如在EP-A-462365或者EP-A-484617中的描述。

15 一种特别优选的方法采用一种多组分的絮凝体系，其包含一种阳离子的高正切 δ 值水溶性聚合物(即流变振荡值至少为1.1)絮凝剂和其后作为再絮凝剂的阴离子絮凝材料。这种阴离子絮凝剂包括硅质材料，例如微粒型二氧化硅、多硅酸盐、阴离子聚合物微粒和水溶性阴离子聚合物，包括线性和支化两种水溶性聚合物。

20 特别优选的用于本造纸方法的高正切 δ 值水溶性聚合物包括特性粘度至少为6dl/g的阳离子聚合物，例如在7dl/g和30dl/g之间，更优选为8至20dl/g，特别是在9至18dl/g的范围内。希望这种聚合物在0.005Hz下的正切 δ 流变振荡值在1.3到2.0之间，优选在1.5到1.8之间。最优选的是这种阳离子聚合物是丙烯酰胺与丙烯酸二甲氨基乙酯的氯甲基季铵盐的共聚物。

25 本发明的第二个方面涉及一种特性粘度至少为3dl/g的水溶性聚合物，它已由水溶性单体或者水溶性单体混合物生成，其特征在于这种阳离子聚合物在0.005Hz下的正切 δ 流变振荡值在1.1以上，优选在1.2或者1.3以上，更优选的是这种聚合物具有的特性粘度在4dl/g以上，并且在0.005Hz下的正切 δ 值在1.4或者1.5以上。在有些情况下这种正切 δ 值可以高达1.7或者1.8，或乃至高达2.0或者更高。

30 这种聚合物可以是阴离子的、非离子的、两性的，但优选是阳离

子的。这种聚合物是通过聚合水溶性单体或水溶性单体的混合物而制备的。我们所指的水溶性是：这种水溶性单体或水溶性单体混合物在水中的溶解度为在100毫升水中至少为5克。可以通过任何合适的聚合方法方便地制备这种聚合物。

- 5 当这种水溶性聚合物是非离子的时，可以由一种或多种水溶性烯键式不饱和非离子单体，例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸羟乙基酯、N-乙烯基吡咯烷酮生成这种聚合物。优选这种聚合物由丙烯酰胺形成。

- 10 当这种水溶性聚合物是阴离子的时，这种聚合物由一种或多种烯键式不饱和阴离子单体或者一种或多种阴离子单体与先前提及的一种或多种非离子单体的混合物形成。这种阴离子单体例如是丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、巴豆酸、衣康酸、乙烯基磺酸、烯丙基磺酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸和它们的盐类。优选的聚合物是丙烯酸钠与丙烯酰胺的共聚物。

- 15 优选这种水溶性聚合物是阳离子的，并且由一种或多种任选地含有本文提及的一种或多种非离子单体的烯键式不饱和阳离子单体形成。只要其中阳离子基团比阴离子基团更占优势，这种阳离子聚合物也可以是两性的。这种阳离子单体包括二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酸酯、二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺，包括它们的酸加成物和季铵盐，二烯丙基二甲氯化铵。优选的阳离子单体包括丙烯酸二甲基氨基乙酯和二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯的氯甲基季铵盐。一种特别优选的聚合物包括丙烯酰胺与丙烯酸二甲基氨基乙酯的氯甲基季铵盐的共聚物。

- 25 希望这种聚合物可以通过反相乳液聚合制备，任选随后以共沸脱水形成聚合物颗粒在油中的分散体。或者，可以通过反相悬浮聚合以珠粒形式提供这种聚合物，或者通过水溶液聚合随后以粉碎、干燥、然后研磨，以粉末形式提供这种聚合物。

- 30 这种水溶性聚合物可以由一种水溶性单体或者包含至少一种阳离子单体的单体混合物，和数量为至少2重量ppm，通常至少为5 ppm的链转移剂生成。链转移剂的用量可以多至10,000 ppm，但通常不超过2,500或者3,000 ppm。基于单体的重量，希望链转移剂的用量为5至200重量ppm，特别是10至50重量ppm。

这种链转移剂可以是任何合适的链转移剂，例如碱金属次磷酸盐、硫醇例如2-巯基乙醇、苹果酸或者巯基乙酸。通常使用的链转移剂的用量将取决于所使用的具体的链转移剂的效率。例如，使用约5至25重量ppm的巯基乙酸，10至50重量ppm的碱金属次磷酸盐或者500至2,500重量ppm苹果酸都可以获得希望的结果。

有可能将某些支化剂与单体和链转移剂包括在一起。然而，如果包括了支化剂，那将更难提供具有所需流变性质的聚合物。因此，如果包括了支化剂，其用量优选地仅为很小的量。特别优选的是基本在没有支化剂或者交联剂存在下制备的水溶性聚合物。

用于本发明方法的特别优选聚合物包括特性粘度在6dl/g和18dl/g之间，优选8至13dl/g之间的阳离子聚合物。希望这种聚合物在0.005Hz下的正切 δ 流变振荡值在1.3到2.0，优选1.5到1.8之间。最优选这种阳离子聚合物是丙烯酰胺与丙烯酸二甲基氨基乙酯的氯甲基季铵盐的共聚物。

本发明的一个特点是：这种高正切 δ 值聚合物也具有由高特性粘度值表明的比较高的分子量。制备这种水溶性聚合物的一种方法是将单体的水溶液进行溶液聚合。通常这种单体的水溶液浓度应该为20~40%，优选约30~35%。这种单体溶液也应该包括链转移剂，例如次磷酸钠。应该注意结合适当的聚合条件使用适量的链转移剂。如果使用太多的链转移剂，这种聚合物的分子量以及特性粘度将趋于过低。如果使用的链转移剂不足，可能难以获得所述的高正切 δ 值。

如果次磷酸钠用作为链转移剂，其用量可以多至200重量ppm，但优选在10至100重量ppm范围内，特别是10至50ppm。引入一种合适的引发剂体系，例如过硫酸铵水溶液、焦亚硫酸钠或者叔丁基氢过氧化物，任选引有其它的引发剂。当通过溶液聚合制备胶凝聚合物时，通常将所述的引发剂引入到单体溶液中。可以任选地包括一种热引发剂体系。通常热引发剂可以包括任何合适的在高温时释放自由基的引发剂化合物，例如偶氮化合物，如偶氮二异丁腈。

一旦聚合完成并且聚合物凝胶被充分冷却，就可以用一种标准方法处理凝胶：首先将凝胶粉碎成较小的片，再将其干燥成基本上脱水的聚合物，随后研磨使其成为粉末。

做为选择，通过悬浮聚合以珠粒形式或者通过油包水乳液聚合以

油包水乳液或分散体的形式制备聚合物，例如按照EP-A-150933、EP-A-102760或者EP-A-126528所定义的方法。

以下实施例说明了本发明。

实施例1

5 聚合物A的制备

在100重量份数水中制备单体混合物水溶液，该混合物包含21重量份数的丙烯酸二甲基氨基乙酯的氯甲基季铵盐，79重量份数的丙烯酰胺，1750重量ppm的二亚乙基三胺基五乙酸，3重量%的己二酸单体和50重量ppm的次磷酸钠(链转移剂)。

10 将该水溶液单体混合物在100重量份数Exxsol D40液态烃中乳化，此液态烃含有2.4%去水山梨糖醇单油酸酯(基于单体的重量)，和1.25%聚合稳定剂EL 1599A(从Uniqema能得到商业产品)。

适量的叔丁基氢过氧化物(tBHP)和焦亚硫酸钠各自以足以提供2°C/分钟的升温速度缓慢加入，基于单体重量，该量通常为5~15ppm。

15 一旦聚合完成，在高温和减压下进行脱水步骤，除去分散相中相当大量的水和挥发性溶剂。

聚合物B至C的制备

按照制备聚合物A的方法制备聚合物B和C，区别在于只是分别使用0和20重量ppm的次磷酸钠。

20 聚合物A至C的表征

测定聚合物A至C的在0.005Hz下的正切 δ 流变振荡值和特性粘度。使用AR 1000N流变仪在2%水溶液中测定该流变振荡值。按照工业标准方法通过在25°C 1N NaCl中制备各种浓度的聚合物溶液测定特性粘度。此结果列于在表1。

25 表1

聚合物	ppm 次磷酸钠	在0.005Hz下的 tan δ	特性粘度 (dl/g)
A	50	1.82	8.5
B	0	0.94	14.7
C	20	1.21	10.9

实施例2

使用聚合物A、B和C在高级纸张实验原料上进行一系列试验测定首次通过保留值。在每次试验中0.2%的聚合物溶液按照每吨原料0.5、0.75和1磅的用量施用于原料中。然后使用机械搅拌器对原料进行剪切，随后以4磅/吨的用量施用活化膨润土浆液。

首次通过保留值(%)的平均数结果以百分比表示在表2和图1中。

表2

聚合物	用量(磅/吨)		
	0.5	0.75	1.0
A	87.50	92.60	96.60
B	81.80	87.20	91.50
C	85.50	90.70	94.60

可以清楚地看到：与具有正切 δ 值0.94的聚合物B相比，分别具有正切 δ 值1.82和1.21的聚合物A和C改进了首次通过保留值。聚合物A具有最好的首次通过保留值。

实施例3

按照与实施例1类似的方法制备一批聚合物，其中使用0 ppm的次磷酸钠链转移剂制备三种聚合物，使用20 ppm的次磷酸钠制备三种聚合物和使用50 ppm的次磷酸钠链转移剂制备三种聚合物，测定每种聚合物的特性粘度、流变振荡值。对这批聚合物重复实施例2的试验并测定首次通过保留值。

对于给定次磷酸钠用量下的每组聚合物的平均数结果列于表3。

表3

ppm 次磷酸钠	平均特性 粘度	在0.005Hz 下的平均 tan δ	在0.5磅/吨用 量下首次通过的 保留值 平均数	在0.75磅/吨用 量下首次通过的 保留值 平均数	在1磅/吨用 量下首次通过的 保留值 平均数
0	13.90	0.92	83.10	88.70	93.50
20	12.90	1.12	85.60	90.80	94.30
50	10.50	1.40	87.40	92.70	95.60

可以清楚地看到：随着聚合物中链转移剂用量的增加保留值有增

加的趋势。具有较高链转移剂用量的聚合物显示了较高的正切 δ 值。

实施例4

重复实施例3，但使用0、50、100和150ppm的次磷酸钠制备一批聚合物。其首次通过保留值的平均数列于表4。

5

表4

ppm 次磷酸钠	平均特性 粘度	在0.5磅/吨用 量下首次通过 的保留值 平均数	在0.75磅/吨用 量下首次通过 的保留值 平均数
0	16.9	80.7	87.8
50	10.6	85.4	91.7
100	11.6	85.6	90.45
150	8.8	84.2	90.9

10 与没有链转移剂下制备的聚合物相比，结果表明在50到150 ppm 链转移剂的存在下制备的聚合物具有显著改进的首次通过保留值。

首次通过保留性能的评价

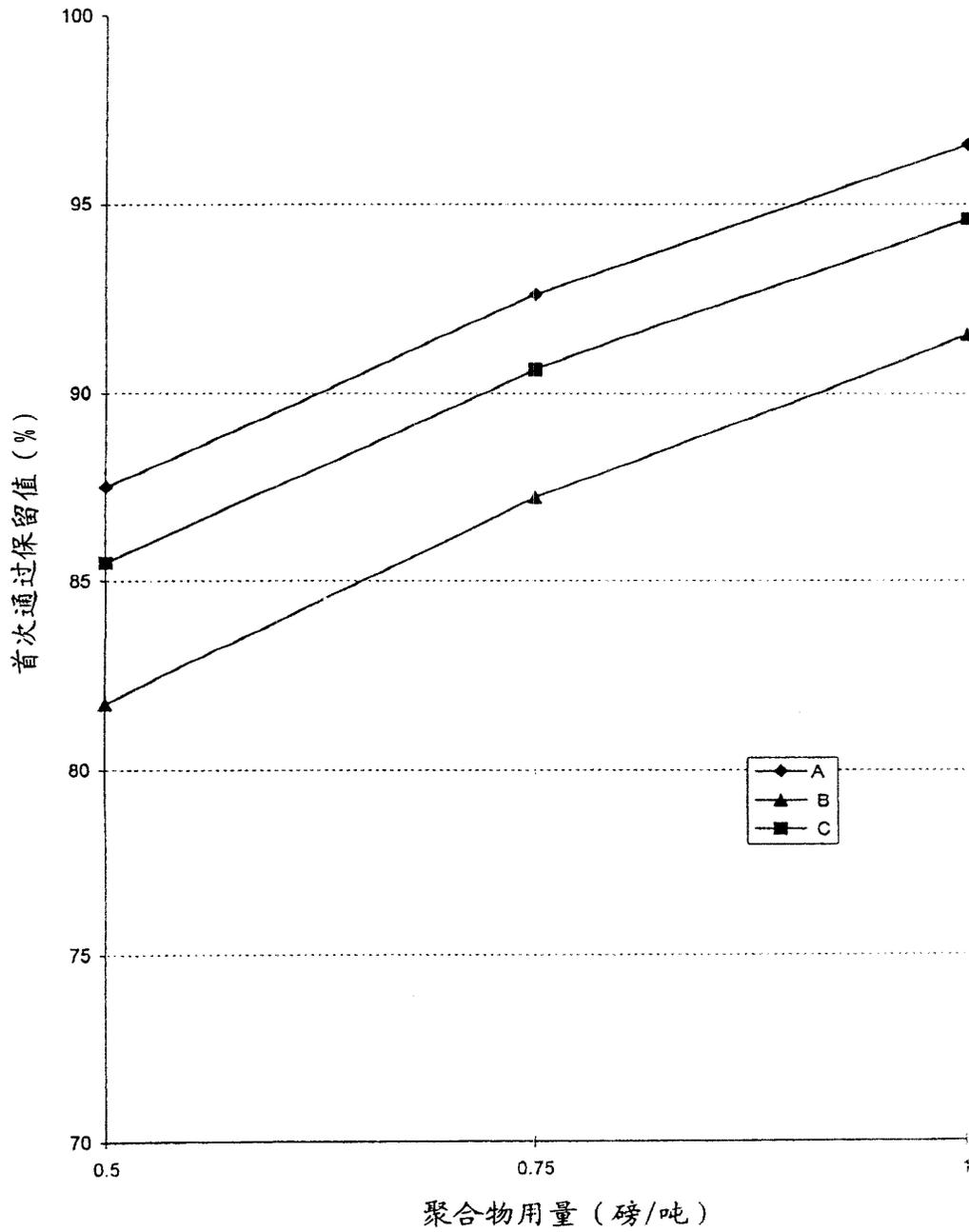


图 1