

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
*D21H 17/67 (2006.01)*



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810168696.3

[43] 公开日 2009 年 2 月 11 日

[11] 公开号 CN 101363203A

[22] 申请日 2008.7.7

[21] 申请号 200810168696.3

[30] 优先权

[32] 2007. 7. 5 [33] EP [31] 07111860.8

[71] 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 A·埃瑟 H-J·哈恩勒  
M·施罗德

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
代理人 刘金辉 张雪珍

权利要求书 6 页 说明书 33 页

## [54] 发明名称

细碎填料的含水浆、其制备方法以及它们在生产具有高填料含量和高干强度的纸张中的用途

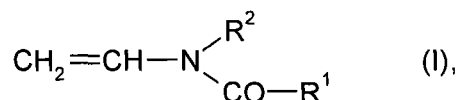
## [57] 摘要

本发明涉及细碎填料的含水浆，其至少部分地由包含至少一种水溶性两性共聚物和至少一种乳剂的组合物涂覆。

1. 一种细碎填料的含水浆，其至少部分地用包含至少一种水溶性两性共聚物和至少一种乳胶的组合物涂覆。

2. 根据权利要求1的含水浆，其中所述含水浆可通过用至少一种水溶性两性共聚物和至少一种乳胶处理细碎填料的含水浆而得到，所述水溶性两性共聚物可由如下单体的单体混合物共聚：

(a)至少一种如下通式的 N-乙基羧酰胺：



其中  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  相互独立地为 H 或  $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基，

(b)至少一种选自以下组成的组的单体：

(b<sub>1</sub>) 单烯属不饱和磺酸、膦酸、磷酸酯及其衍生物，和

(b<sub>2</sub>) 单烯属不饱和一元和二元羧酸，其盐和二元酸酐，

(c)如果合适的话，至少一种不同于组分(a)和组分(b)的单烯属不饱和单体，和

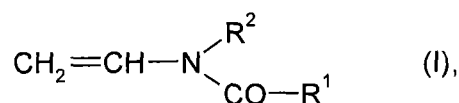
(d)如果合适的话，至少一种在分子中具有至少两个烯属不饱和双键的化合物，

条件是所述单体混合物包含至少一种具有至少一种游离酸基团和/或以盐形式的酸基团的单体(b)，

以及随后来自以聚合单元形式掺入共聚物中的单体(a)的基团  $\text{-CO-R}^1$  部分或完全的水解而得到。

3. 根据权利要求1或2的含水浆，其中所述含水浆可通过用至少一种水溶性两性共聚物和至少一种乳胶处理细碎填料的含水浆而得到，所述水溶性两性共聚物可以由以下单体的单体混合物共聚：

(a)至少一种如下通式的 N-乙基羧酰胺：



其中  $R^1$  和  $R^2$  相互独立地为 H 或  $C_1-C_6$  烷基,

(b)至少一种来自组(b2)的单体,其选自具有 3-8 个碳原子的单烯属不饱和羧酸和这些羧酸的水溶性盐,例如碱金属盐、碱土金属盐和铵盐,

(c)如果合适的话,至少一种不同于组分(a)和组分(b)的单烯属不饱和单体,和

(d)如果适合的话,至少一种在分子中具有至少两个烯属不饱和双键的化合物,

以及随后来自以聚合单元形式掺入共聚物中的单体(a)的基团- $CO-R^1$  部分或完全的水解而得到。

4. 根据上述权利要求任一项的含水浆,其中所述含水浆可通过用至少一种水溶性两性共聚物和至少一种乳胶处理细碎填料的含水浆而得到,所述水溶性两性共聚物可由如下单体的单体混合物共聚:

(a) N-乙烯基甲酰胺,

(b) 丙烯酸、甲基丙烯酸和/或其碱金属盐或铵盐,和

(c) 如果合适的话,其他单烯属不饱和单体,

以及随后存在于共聚物中的乙烯基甲酰胺单元的部分或完全的水解而得到。

5. 根据上述权利要求任一项的含水浆,其中存在于共聚物中的乙烯基甲酰胺单元的水解在酸、碱或酶的作用下进行。

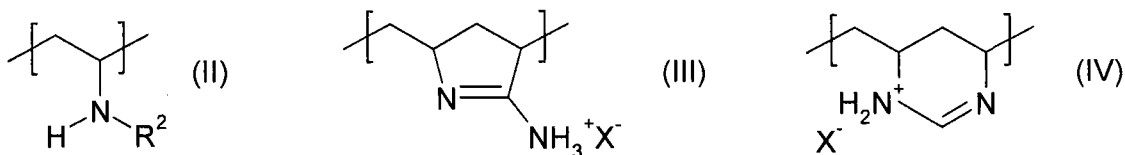
6. 根据上述权利要求任一项的含水浆,其中以聚合单元形成掺入的乙烯基羧酰胺基团的水解度为 0.1-100mol%。

7. 根据上述权利要求任一项的含水浆,其中水解的共聚物包含:

(i) 1-98mol%, 优选 1-75mol%的乙烯基羧酰胺单元,

(ii) 1-98mol%, 优选 1-55mol%的单烯属不饱和磺酸、膦酸、磷酸酯或其衍生物单元,或单烯属不饱和一元和二元羧酸、其盐和二元酸酐单元,优选 1-98mol%, 优选 1-55mol%的至少一种具有 3-8 个碳原子的单烯属不饱和羧酸单元,

(iii) 1-98mol%, 优选 1-55mol%的式(II)的乙烯胺单元和/或式(III)和/或(IV)的脒单元:



其中在脒单元(III)和(IV)中,  $X^-$ 在每种情况下为阴离子, 和  
(iv)至多 30mol%的其他单烯属不饱和化合物单元。

8. 根据上述权利要求任一项的含水浆, 其中水解的共聚物包含:

(i) 5-70mol%的乙烯基羧酰胺单元,

(ii) 3-30mol%的单烯属不饱和磺酸、膦酸及其盐的单元, 或 5-45mol%丙烯酸、甲基丙烯酸、其盐及混合物单元,

优选 15-45mol%的丙烯酸和/或甲基丙烯酸单元, 和

(iii) 10-50mol%的以盐形式的乙烯胺单元和/或式(III)和/或(IV)的脒单元。

9. 根据权利要求 1 的含水浆, 其中所述含水浆可通过用至少一种水溶性两性共聚物和至少一种乳胶处理细碎填料的含水浆而得到, 所述水溶性两性共聚物可由如下单体的单体混合物的共聚得到:

(b) 至少一种选自以下组成的组的单体:

(b<sub>1</sub>)单烯属不饱和磺酸、膦酸、磷酸酯及其衍生物, 和

(b<sub>2</sub>) 单烯属不饱和一元和二元羧酸、其盐和二元酸酐,

(e) 至少一种带有阳离子基团和/或可通过质子化赋予阳离子电荷的基团的烯属不饱和单体,

(f) 如果合适的话, 至少一种不同于组分(b)和组分(e)的单烯属不饱和单体, 和

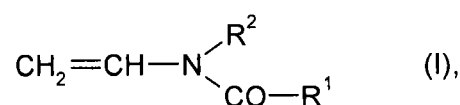
(d) 如果合适的话, 至少一种在分子中具有至少两个烯属不饱和双键的化合物。

10. 根据权利要求 1 或 9 的含水浆, 其中所述含水浆通过使用至少一种水溶性两性共聚物和至少一种乳胶处理细碎填料的含水浆而得到, 所述水溶性两性共聚物可由如下单体的单体混合物的共聚得到:

(b)至少一种来自组(b<sub>2</sub>)的单体,其选自具有 3-8 个碳原子的单烯属不饱和羧酸和这些羧酸的水溶性盐,例如碱金属盐、碱土金属盐和铵盐,

(e)至少一种烯属不饱和单体,其选自 $\alpha, \beta$ -烯属不饱和一元和二元羧酸与胺上氮以  $C_1-C_8$  单烷基化或  $C_1-C_8$  二烷基化的  $C_2-C_{12}$  氨基醇的酯,和这些酯与  $C_1-C_8$  烷基氯、 $C_1-C_8$  二烷基硫酸酯、 $C_1-C_{16}$  环氧化物或苄基氯的季铵化产物:

(f)如果合适的话,至少一种不同于组分(b)和(e)且选自通式(I)的 N-乙烯基羧酰胺:



其中  $R^1$  和  $R^2$  彼此独立地为 H 或  $C_1-C_6$  烷基,

(甲基)丙烯酸酰胺和(甲基)丙烯腈的单烯属不饱和单体, 和

(d)如果合适的话,至少一种在分子中具有至少两个烯属不饱和双键的化合物。

11. 根据权利要求 1、9 和 10 任一项的含水浆,其中所述含水浆可通过用至少一种水溶性两性共聚物和至少一种乳胶处理细碎填料的含水浆而得到,所述水溶性两性共聚物可通过以下单体的单体混合物的共聚而得到:

(b)丙烯酸、甲基丙烯酸和/或其碱金属盐或铵盐,

(e) (甲基)丙烯酸二甲基氨基乙基酯甲氯化物,

(f)N-乙烯基甲酰胺、丙烯酰胺和/或丙烯腈。

12. 根据上述权利要求任一项的含水浆,其中所述含水浆包含 1-70 重量%的至少一种细碎填料。

13. 根据上述权利要求任一项的含水浆,其中所述水溶性两性共聚物的量基于填料为 0.01-5 重量%。

14. 根据上述权利要求任一项的含水浆,其中所述乳胶包含至少 40 重量%的所谓主单体(g),其选自(甲基)丙烯酸  $C_1-C_{20}$  烷基酯、包含至多 20 个碳原子的羧酸的乙烯基酯、具有至多 20 个碳原子的乙烯基芳族化合物、烯属不饱和腈、卤乙烯、包含 1-10 个碳原子的醇的乙烯基醚、具有 2-8 碳原子和一个或两个双键的脂族烃,以及这些单体的混合物。

15. 根据权利要求14的含水浆,其中所述乳胶包含至少60重量%的丁二烯或丁二烯与苯乙烯的混合物或至少60重量%的(甲基)丙烯酸 $C_1-C_{20}$ 烷基酯或(甲基)丙烯酸 $C_1-C_{20}$ 烷基酯与苯乙烯的混合物。

16. 根据上述权利要求任一项的含水浆,其中所述含水浆额外包含溶胀淀粉。

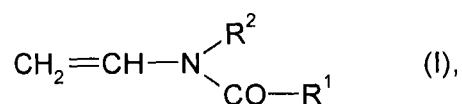
17. 根据上述权利要求任一项的含水浆,其中所述淀粉为选自马铃薯、玉米、大米或木薯淀粉的天然淀粉或为化学改性淀粉。

18. 根据上述权利要求任一项的含水浆,其中所述溶胀淀粉的量基于填料为0.1-10重量%。

19. 一种制备根据权利要求1的含水浆的方法,其中将至少一种细碎填料的含水浆用基于填料0.01-5重量%的至少一种水溶性两性共聚物和基于填料0.1-10重量%的至少一种乳胶处理。

20. 根据权利要求19的方法,其中所述水溶性两性共聚物可由以下单体的单体混合物共聚:

(a) 至少一种如下通式的N-乙烯基羧酰胺:



其中 $R^1$ 和 $R^2$ 相互独立地为H或 $C_1-C_6$ 烷基,

(b)至少一种选自以下组成的组的单体:

(b<sub>1</sub>) 单烯属不饱和磺酸、膦酸、磷酸酯及其衍生物,和

(b<sub>2</sub>) 单烯属不饱和一元和二元羧酸、其盐和二元酸酐,

(c) 如果合适的话,至少一种不同于组分(a)和组分(b)的单烯属不饱和单体,和

(d) 如果合适的话,至少一种在分子中具有至少两个烯属不饱和双键的化合物,

条件是所述单体混合物包含至少一种具有至少一种游离酸基团和/或以盐形式的酸基团的单体(b),

以及随后来自以聚合单元形式掺入共聚物中的单体(a)的基团 $-\text{CO}-\text{R}^1$ 部分

或完全的水解而得到。

21. 根据权利要求 19 的方法，其中所述水溶性两性共聚物可由以下单体的单体混合物共聚而得到：

(b) 至少一种选自以下组成的组的单体：

(b<sub>1</sub>) 单烯属不饱和磺酸、膦酸、磷酸酯及其衍生物，和

(b<sub>2</sub>) 单烯属不饱和一元和二元羧酸、其盐和二元酸酐，

(e) 至少一种带有阳离子基团和/或可通过质子化赋予阳离子电荷的基团的烯属不饱和单体，

(f) 如果合适的话，至少一种不同于组分(b)和组分(e)的单烯属不饱和单体，和

(d) 如果合适的话，至少一种在分子中具有至少两个烯属不饱和双键的化合物。

22. 根据权利要求 19-21 任一项的方法，其中用至少一种水溶性两性共聚物和至少一种乳胶对至少一种细碎填料的含水浆的处理以如下方式进行：

(A) 制备含有至少一种细碎填料的含水浆，添加至少一种乳胶的水分散体，然后添加至少一种水溶性两性共聚物的水溶液到该填料-胶乳组合物中，或

(B) 制备含有至少一种细碎填料的含水浆，添加至少一种水溶性两性共聚物的水溶液，添加至少一种乳胶的水分散体到该填料-共聚物组合物中。

23. 根据权利要求 1-18 任一项的含水浆作为纸浆的添加剂在通过纸浆的滤水而生产含填料的纸、含填料的卡纸板或含填料的纸板中的用途。

24. 使用根据权利要求 1-18 任一项的含水浆生产的纸。

## 细碎填料的含水浆、其制备方法以及它们 在生产具有高填料含量和高干强度的纸张中的用途

本发明涉及一种细碎填料的含水浆，其至少部分地用包含至少一种水溶性两性共聚物和至少一种乳胶的组合物涂覆，和它们的制备方法，以及它们作为纸浆的添加剂在生产具有高填料含量和高干强度的纸中的用途。

在含填料纸张的生产中，填料浆在纤维悬浮液被传递至纸机的成形器之前加入到纤维悬浮液中。一般来说，在填料/纤维悬浮液中加入助留剂或助留剂体系以在纸页中存留尽可能多的填料。纸张中填料的添加使得造纸厂得到纸页性能的巨大改善。这些性能包括比如不透明度、白度、触觉性能和可印刷性。

此外，如果填料比纤维便宜，填料的添加或加大添加会带来纤维比例的减少，从而降低纸张的生产成本。含填料纸或具有特别高填料含量的纸张比不含填料和具有低填料含量的纸张要更加容易干燥。由此得到的结果是纸机可以更快速作业，具有更少的蒸汽消耗，这均提高了生产效率并减少了生产成本。

然而，纤维悬浮液中填料的添加也有缺点，它只能通过添加其它纸张助剂来部分补偿。对于给定的定量，可用的填料的量是有限度的。纸张的强度性能通常是限制纸张中填料量的最重要参数。其它因素，比如填料留着率、纸浆悬浮液的滤水性和助留及施胶过程中的任何增加的化学品需求也会起作用。

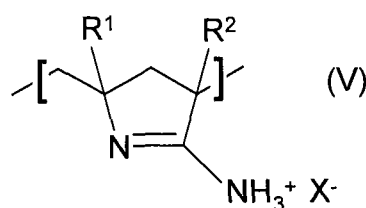
在有些情况下，通过使用干强度剂和湿强度剂，纸张强度性能的损失可以完全地或部分地得到补偿。通常的做法是将阳离子淀粉作为干强度剂加入到纸浆中。也使用例如基于阳离子或阴离子聚丙烯酰胺的合成的干强度剂和湿强度剂。但是，在大多数情况下，添加量和增强效果都是受限制的。同样地，对于通过增加填料而带来的强度损失的补偿效果和可以实行的填料增加也是受限制的。此外，并不是所有的强度性能都能得到同等程

度的提高,一些情况下,通过使用干强度剂,它们并不能得到足够的增强。其中一个重要的实例是撕裂强度,与其它强度参数相比,通过使用淀粉或合成干强度剂,它仅仅会受到轻微影响。另一方面,纸张中填料含量的增加通常对撕裂强度有非常强烈的负面影响。

其他重要性能是纸张的厚度和挺度。对于同样的定量,填料含量的增加导致纸页密度的增加和纸页厚度的降低。后者带来纸张挺度明显的降低。在多数情况下,纸张挺度的降低不能仅通过使用干强度剂而得到补偿。经常地,必须使用额外措施,比如降低压光单元、压光机或纸机干燥部中压榨部的机械压力。后者通过增加填料而完全或部分地补偿厚度的损失。

在文献中描述了一些填料体系。WO01/86067A1 公开了使用疏水聚合物对填料改性,将填料粒子涂覆疏水聚合物。根据 WO01/86067A1 的疏水聚合物是含淀粉的。用其生产的纸具有改进的性能,比如湿强度。

JP-A-08059740 公开了将两性水溶性聚合物添加到无机粒子的水悬浮液中,至少一部分聚合物被吸附到填料的表面。两性聚合物优选在酸的存在下由 N-乙基基甲酰胺、丙烯腈和丙烯酸的共聚物水解而制备。它们包含 20-90mol% 如下结构的脒单元:

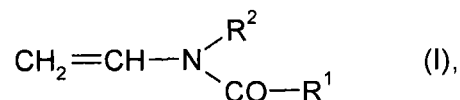


其中  $R^1$  和  $R^2$  各自为 H 或甲基,  $X^-$  是阴离子。在含填料纸的生产中,将用这样的聚合物处理过的填料浆添加到纸浆中。填料处理导致纸料滤水性能的改善,也导致干纸各种强度性能的改善以及填料保留率的改善。

US2002/0088579A1 描述了使用阳离子、阴离子和两性(两性离子)聚合物对无机填料的预处理。在每种情况下,处理由至少两阶段组成。推荐首先使用阳离子聚合物进行处理然后使用阴离子聚合物进行处理。在另外的步骤中,可以再交替地吸附其他阳离子和阴离子聚合物。在含填料纸的生产中将具有预处理的填料颗粒的水悬浮液添加到纸料中。填料的处理导致干纸各种强度性能的改善。

WO04/087818A1 描述了用聚合物至少部分涂覆的细碎填料的含水浆，其可以用至少一种水溶性两性共聚物处理细碎填料的含水浆而得到，该共聚物可以由以下组分共聚：

a)至少一种下式的 N-乙烯基羧酰胺：



其中  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  为 H 或  $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基，

b)至少一种在分子中具有 3-8 个碳原子的单烯属不饱和羧酸和/或其碱金属盐、碱土金属盐或铵盐，和如果合适的话，

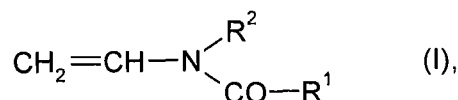
c)其他不含有腈基团的单烯属不饱和单体，和如果合适的话，

d)在分子中具有至少两个烯属不饱和双键的化合物，

以及随后从以聚合单元形式掺入共聚物中的单体(I)中部分或完全消去基团  $-\text{CO}-\text{R}^1$  而得到。

WO05/012637A1 公开了包含至少一种细碎填料和至少一种水溶性两性共聚物的含水组合物，其中所述共聚物可由包括以下单体的单体混合物的共聚：

a)至少一种如下通式的 N-乙烯基羧酰胺：



其中  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  相互独立地为 H 或  $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基，

b)至少一种选自单烯属不饱和磺酸、膦酸、磷酸酯及其衍生物的单体，

c)如果适合的话，至少一种选自单烯属不饱和的一元和二元羧酸、其盐和二元酸酐的单体，

d)如果适合的话，至少一种不同于组分 a)到组分 c)且无腈基团的单烯属不饱和单体，和

e)如果适合的话，至少一种在分子中具有至少两个烯属不饱和双键的化合物，

条件是所述单体混合物包含至少一种具有至少一种游离酸基团和/或以盐形式的酸基团的单体 b)或 c)，

以及随后来自以聚合单元形式掺入共聚物中的单体(I)的基团-CO-R<sup>1</sup> 部分或完全的水解而得到。

因此,所述公开披露的方法描述了在添加填料浆到纤维中以及随后形成纸页之前,使用两性的合成聚合物对填料进行处理。特别地,WO04/087818A1 和 WO05/012637A1 显示使用预先处理过的填料,纸页的各种干强度参数例如断裂长度和内部结合强度具有相当的增加。

WO03/087472A1 公开的方法描述了使用由溶胀淀粉粒子和乳液组成的组合物对填料进行处理。该公开所用的乳液为水不溶性的且以分散体的形式存在。在分别的制备了该组合物之后,将其添加到填料浆中;最后,添加到纤维中,进行纸页的形成。根据 WO03/087472A1 的教导,淀粉粒子是溶胀淀粉粒子。此外,该组合物也可以包含其他的辅助添加剂例如阴离子或阳离子辅助添加剂。水溶性两性共聚物在 WO03/087472A1 中没有披露。

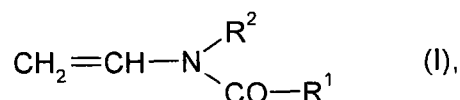
因此本发明的目的是提供其他可选择的细碎填料的含水浆,其可用于生产具有高填料含量的纸。用其生产的纸应具有与传统的低填料含量的纸可比的强度性能。这些强度性能包括特别是纸的干裂断长、内部结合强度和挺度。

该目的根据本发明通过用包含至少一种水溶性两性共聚物和至少一种乳胶的组合物至少部分地涂覆细碎填料的含水浆而实现。

在本发明上下文中,术语乳胶应理解为指水不溶性的均聚物和共聚物,其优选以分散体或乳液的形式使用。

在第一优选实施方案(实施方案 A)中,根据本发明的含水浆可以通过用至少一种水溶性两性共聚物和至少一种乳胶处理细碎填料的含水浆而得到,其中该水溶性两性共聚物可以由以下单体的单体混合物共聚:

(a)至少一种如下通式的 N-乙烯基羧酰胺:



其中 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 相互独立地为 H 或 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基,

(b)至少一种选自以下组成的组的单体:

(b<sub>1</sub>) 单烯属不饱和磺酸、膦酸、磷酸酯及其衍生物, 和

(b<sub>2</sub>) 单烯属不饱和一元和二元羧酸, 其盐和二元酸酐,

(c)如果合适的话, 至少一种不同于组分(a)和组分(b)的单烯属不饱和单体, 和

(d)如果合适的话, 至少一种在分子中具有至少两个烯属不饱和双键的化合物,

条件是所述单体混合物包含至少一种具有至少一种游离酸基团和/或以盐形式的酸基团的单体(b),  
以及随后来自以聚合单元形式掺入共聚物中的单体(a)的基团-CO-R<sup>1</sup> 部分或完全的水解而得到。

在另一第二优选实施方案(实施方案 B)中, 根据本发明的含水浆可以通过使用至少一种水溶性两性共聚物和至少一种乳胶处理细碎填料的含水浆而得到, 该水溶性两性共聚物可以由以下单体的单体混合物的共聚而得到:

(b) 至少一种选自以下组成的组的单体:

(b<sub>1</sub>) 单烯属不饱和磺酸、膦酸、磷酸酯及其衍生物, 和

(b<sub>2</sub>) 单烯属不饱和一元和二元羧酸, 其盐和二元酸酐,

(e)至少一种带有阳离子基团和/或可通过质子化赋予阳离子电荷的基团的烯属不饱和单体,

(f)如果合适的话, 至少一种不同于组分(b)和组分(e)的单烯属不饱和单体, 和

(d)如果合适的话, 至少一种在分子中具有至少两个烯属不饱和双键的化合物。

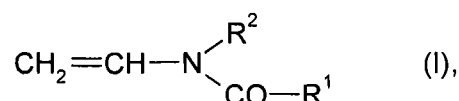
含水浆包含例如 1-70 重量%, 优选 5-50 重量%, 特别优选 10-40 重量%的至少一种细碎填料。水溶性两性共聚物的量基于填料为例如 0.01-5 重量%, 优选 0.05-2.5 重量%, 特别优选 0.05-1 重量%。乳胶的计量加入量基于填料为例如 0.1-10 重量%, 优选 0.2-7.5 重量%, 特别优选 0.2-5 重量%。

此外本发明还涉及含水浆的制备方法, 使用基于填料 0.01-5 重量%至少一种水溶性两性共聚物和基于填料为 0.1-10 重量%的至少一种乳胶处理

至少一种细碎填料的含水浆。

在根据本发明方法的第一优选实施方案中，实施方案 A 的含水浆可以通过使用至少一种水溶性两性共聚物和至少一种乳胶处理细碎填料的含水浆而得到，该水溶性两性共聚物可以由以下单体的单体混合物的共聚：

(a)至少一种如下通式的 N-乙烯基羧酰胺：



其中  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  相互独立地为 H 或  $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基，

(b)至少一种选自以下组成的组的单体：

(b<sub>1</sub>)单烯属不饱和磺酸、膦酸、磷酸酯及其衍生物，和

(b<sub>2</sub>)单烯属不饱和一元和二元羧酸，其盐和二元酸酐，

(c)如果合适的话，至少一种不同于组分(a)和组分(b)的单烯属不饱和单体，和

(d)如果适合的话，至少一种在分子中具有至少两个烯属不饱和双键的化合物，

条件是所述单体混合物包含至少一种具有至少一种游离酸基团和/或以盐形式的酸基团的单体(b)，

以及随后来自以聚合单元形式掺入共聚物中的单体(a)的基团 $-\text{CO}-\text{R}^1$  部分或完全的水解而得到。

在根据本发明方法的另一第二优选实施方案中，实施方案 B 的含水浆可以通过使用至少一种水溶性两性共聚物和至少一种乳胶处理细碎填料的含水浆而得到，该水溶性两性共聚物可以由以下单体的单体混合物的共聚而得到：

(b)至少一种选自以下组成的组的单体：

(b<sub>1</sub>)单烯属不饱和磺酸、膦酸、磷酸酯及其衍生物，和

(b<sub>2</sub>)单烯属不饱和一元和二元羧酸，其盐和二元酸酐，

(e)至少一种带有阳离子基团和/或可通过质子化赋予阳离子电荷的基团的烯属不饱和单体，

(f)如果合适的话，至少一种不同于组分(b)和组分(e)的单烯属不饱和单

体, 和

(d)如果适合的话, 至少一种在分子中具有至少两个烯属不饱和双键的化合物。

在本发明上下文中, 表述烷基包括直链或支链烷基。适合的烷基为  $C_1$ - $C_6$  烷基例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、1,1-二甲基乙基、戊基、2-甲基丁基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、己基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、2-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基或 1-乙基-2-甲基丙基。

实施方案 A 的含水浆包含在每种情况下至少一种组(a)和组(b)的单体, 和如果合适的话, 组(c)的至少一种单体, 和如果合适的话, 组(d)的至少一种单体。在下面将对用于实施方案 A 的含水浆的水溶性两性共聚物进行更详细的描述。

组(a)单体的实例有式(I)的开链的 N-乙基酰胺化合物, 例如 N-乙基甲酰胺、N-乙基-N-甲基甲酰胺、N-乙基乙酰胺、N-乙基-N-甲基乙酰胺、N-乙基-N-乙基乙酰胺、N-乙基丙酰胺和 N-乙基-N-甲基丙酰胺和 N-乙基丁酰胺。组(a)单体可以单独使用或作为与其它组单体的混合物在共聚中使用。

根据本发明的含水浆包含至少一种组(b)的单体, 所述单体选自以下组成的组:

(b<sub>1</sub>)单烯属不饱和磺酸、膦酸、磷酸酯及其衍生物, 和

(b<sub>2</sub>)单烯属不饱和一元和二元羧酸, 其盐和二元酸酐。

组(b<sub>1</sub>)合适的单体为每分子中具有的一种有机基团具有一种可聚合的 $\alpha, \beta$ -烯属不饱和双键和一种磺基或膦酸基团的化合物。此外上述化合物的盐和酯也是合适的。膦酸的酯可以是单酯或二酯。此外合适的单体(b<sub>1</sub>)是磷酸与具有可聚合的 $\alpha, \beta$ -烯属不饱和双键的醇的酯。磷酸基团中的一个或两个剩余质子可以由合适的碱中和或用没有可聚合双键的醇酯化。

合适的用于部分或完全中和单体(b<sub>1</sub>)的酸基团的碱例如为碱金属或碱

土金属碱、氨、胺和/或链烷醇胺。这些的实例有氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾、氢氧化镁、氧化镁、氢氧化钙、氧化钙、三乙醇胺、乙醇胺、吗啉、二亚乙基三胺、或四亚乙基五胺。用来酯化磷酸的合适的醇为例如 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 链烷醇例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲-丁醇、叔-丁醇、正戊醇、正己醇和它们的异构体。

单体(b<sub>1</sub>)包括例如乙烯基磺酸、烯丙基磺酸、甲代烯丙基磺酸、磺乙基丙烯酸酯、磺乙基甲基丙烯酸酯、磺丙基丙烯酸酯、磺丙基甲基丙烯酸酯、2-羟基-3-丙烯酰氧丙基磺酸、2-羟基-3-甲基丙烯酰氧丙基磺酸、苯乙烯磺酸、丙烯酰胺基亚甲基-膦酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸、乙烯基膦酸、CH<sub>2</sub>=CH-NH-CH<sub>2</sub>-PO<sub>3</sub>H、单甲基乙烯基膦酸酯、二甲基乙烯基膦酸酯、烯丙基膦酸、单甲基烯丙基膦酸酯、二甲基烯丙基膦酸酯、丙烯酰胺基甲基丙基膦酸、(甲基)丙烯酰基乙二醇磷酸酯和单烯丙基磷酸酯。

如果单独地其中的酸基团的所有质子被酯化的单体例如二甲基乙烯基膦酸酯或二甲基烯丙基膦酸酯用作组分(b<sub>1</sub>)，则至少一种单烯属不饱和单-和/或二羧酸或其盐用于聚合，下面也描述为组分(b<sub>2</sub>)。因此，要确保根据本发明所用的共聚物具有潜阴离子(anionogenic)/阴离子基团。作为选择，也可以选择水解的条件使得消去一些酯基。

上述单体(b<sub>1</sub>)可以单独使用或以任何所需的混合物的形式使用。

合适的组(b<sub>2</sub>)的单体为具有 3-8 个碳原子的单烯属不饱和羧酸和这些羧酸的水溶性盐例如碱金属盐、碱土金属盐或铵盐和单烯属不饱和羧酸酐。该单体组包括例如丙烯酸、甲基丙烯酸、二甲基丙烯酸、乙基丙烯酸(ethacrylic acid)、α-氯代丙烯酸、马来酸、马来酐、富马酸、衣康酸、中康酸、柠康酸、戊烯二酸、乌头酸、亚甲基丙二酸、4-戊烯酸、乙烯基醋酸和巴豆酸。该组(b<sub>2</sub>)单体可以在共聚中以部分地或完全地中和的形式单独使用或作为彼此混合物使用。合适的用来中和的碱为在组分(b<sub>1</sub>)情况下所述的那些。

根据本发明，水溶性两性共聚物包括至少一种选自子组(b<sub>1</sub>)和(b<sub>2</sub>)的组(b)单体。当然，水溶性两性共聚物也可以包含来自于子组(b<sub>1</sub>)和(b<sub>2</sub>)的单体的混合物。

如果合适的话,共聚物可以包含至少一种用于改性以聚合单元形式掺入的组(c)的其他单体。这些单体优选选自 $\alpha, \beta$ -烯属不饱和一元和二元羧酸与 $C_1$ - $C_{30}$ 链烷醇、 $C_2$ - $C_{30}$ 链烷二醇以及 $C_2$ - $C_{30}$ 氨基醇的酯, $\alpha, \beta$ -烯属不饱和单羧酸的酰胺和其N-烷基-和N,N-二烷基衍生物,乙烯醇和烯丙醇与 $C_1$ - $C_{30}$ 单羧酸的酯,N-乙烯基内酰胺,具有 $\alpha, \beta$ -烯属不饱和双键的含氮杂环,乙烯基芳族化合物,卤乙烯,亚乙烯基卤化物, $C_2$ - $C_8$ 单烯烃,以及它们的混合物。

合适的该组(c)成员为例如(甲基)丙烯酸甲酯、乙基丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、乙基丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁基酯、乙基丙烯酸叔丁基酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸1,1,3,3-四甲基丁基酯、(甲基)丙烯酸乙基己基酯以及它们的混合物。

合适的额外单体(c)还可以是 $\alpha, \beta$ -烯属不饱和一元和二元羧酸与氨基醇优选 $C_2$ - $C_{12}$ 氨基醇的酯。这些可以是胺上的氮 $C_1$ - $C_8$ 单烷基化或 $C_1$ - $C_8$ 双烷基化的。这些酯的合适的酸组分为例如丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、马来酸、衣康酸、巴豆酸、马来酐、马来酸单丁酯以及它们的混合物。优选丙烯酸、甲基丙烯酸和它们的混合物。这些包括例如(甲基)丙烯酸 N-甲基氨基甲酯、(甲基)丙烯酸 N-甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二甲基氨基甲酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二甲基氨基丙酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二乙基氨基丙酯和(甲基)丙烯酸 N,N-二甲基氨基环己酯。

合适的附加单体(c)此外为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、正丙基(甲基)丙烯酰胺、N-(正丁基)(甲基)丙烯酰胺、叔丁基(甲基)丙烯酰胺、正辛基(甲基)丙烯酰胺、1,1,3,3-四甲基丁基(甲基)丙烯酰胺、乙基己基(甲基)丙烯酰胺和它们的混合物。

(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、乙基丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基丙基酯、(甲基)丙烯酸 3-羟基丙基酯、(甲基)丙烯酸 3-羟基丁基酯、(甲基)丙烯酸 4-羟基丁基酯、(甲基)丙烯酸 6-羟基己基酯,以及它们的混合物也是合适的单体(c)。

另外, N-[2-(二甲基氨基)乙基]丙烯酰胺、N-[2-(二甲基氨基)乙基]甲基丙烯酰胺、N-[3-(二甲基氨基)丙基]丙烯酰胺、N-[3-(二甲基氨基)丙基]甲基丙烯酰胺、N-[4-(二甲基氨基)丁基]丙烯酰胺、N-[4-(二甲基氨基)丁基]甲基丙烯酰胺、N-[2-(二乙基氨基)乙基]丙烯酰胺、N-[2-(二乙基氨基)乙基]甲基丙烯酰胺以及它们的混合物也是合适的其他单体(c)。

其他合适的组(c)单体为 $\alpha, \beta$ -烯属不饱和一元和二元羧酸的腈, 例如丙烯腈和甲基丙烯腈。

合适的单体(c)此外为 N-乙基内酰胺及其衍生物, 其可以具有例如一个或多个  $C_1$ - $C_6$  烷基取代基(如上所定义)。这些包括 N-乙基吡咯烷酮, N-乙基哌啶酮, N-乙基己内酰胺、N-乙基-5-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-5-乙基-2-吡咯烷酮、N-乙基-6-甲基-2-哌啶酮、N-乙基-6-乙基-2-哌啶酮、N-乙基-7-甲基-2-己内酰胺、N-乙基-7-乙基-2-己内酰胺和它们的混合物。

此外, N-乙基咪唑和烷基乙基咪唑也合适作为单体(c), 特别是甲基乙基咪唑, 例如 1-乙基-2-甲基咪唑、3-乙基咪唑 N-氧化物、2-和 4-乙基吡啶 N-氧化物和甜菜碱衍生物以及这些单体的季铵化产物。

合适的额外单体此外为乙烯、丙烯、异丁烯、丁二烯、苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、氯乙烯、偏二氯乙烯、氟乙烯、二氟乙烯和它们的混合物。

上述单体(c)可以单独使用或以任何所需混合物的形式使用。

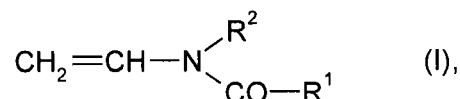
通过在共聚中使用在分子中包含至少两个双键的单体(d)可以对共聚物进一步改性, 所述单体(d)例如亚甲基双丙烯酰胺、二丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、三丙烯酸甘油酯、季戊四醇基三烯丙基醚和至少用丙烯酸和/或甲基丙烯酸二酯化的聚亚烷基二醇或多元醇例如季戊四醇, 山梨醇(sorbitol)或葡萄糖。如果至少一种组(d)单体用于共聚, 其使用量至多 2mol%, 例如 0.001-1mol%。

在优选实施方案中, 聚合中使用单体混合物, 其中组分(b)或者仅由单体( $b_1$ )组成或者仅由子组( $b_2$ )单体组成, 条件是该单体混合物包含至少一种具有至少一种游离酸基团和/或以盐形式的酸基团的单体(b)。

在特别优选实施方案中，只有子组(b<sub>2</sub>)的单体用于与式(I)的单体(a)进行聚合。

根据本发明用于实施方案 A 的含水浆的水溶性两性共聚物可例如通过如下组分的自由基共聚：

(a) 基于用于聚合的单体的总重量，1-99 重量%，优选 5-95 重量%，特别 20-90 重量%至少一种如下通式的 N-乙烯基羧酰胺：



其中 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 相互独立地为 H 或 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基，

(b) 基于用于聚合的单体的总重量，1-99 重量%，优选 5-95 重量%，特别优选 10-80 重量%至少一种选自自由如下组成的组的单体：

(b<sub>1</sub>) 单烯属不饱和磺酸、膦酸、磷酸酯及其衍生物，和

(b<sub>2</sub>) 单烯属不饱和一元和二元羧酸、其盐和二元酸酐，

基于用于聚合的单体的总重量，优选 1-99 重量%，特别优选 5-95 重量%，尤其优选 10-80 重量%至少一种选自子组(b<sub>2</sub>)的单体，

(c) 基于用于聚合的单体的总重量，0-30 重量%，优选 0.1-25 重量%，特别 1-15 重量%至少一种不同于组分(a)和组分(b)的单烯属不饱和单体，和

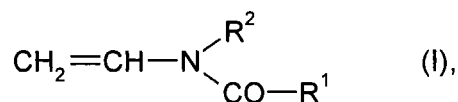
(d) 基于用于聚合的单体的总重量，0-5 重量%，优选 0.0001-3 重量%至少一种在分子中具有至少两个烯属不饱和双键的化合物，

条件是单体混合物包含至少一种具有至少一种游离酸基团和/或以盐形式的酸基团的单体(b)，

以及随后以聚合单元的形式在共聚物中的单体(a)的部分或完全水解而得到。

例如优选的用于实施方案 A 的含水浆的水溶性两性共聚物为由以下组分的共聚：

(a)至少一种如下通式的 N-乙烯基羧酰胺：



其中  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  相互独立地为 H 或  $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基,

(b)至少一种来自组(b<sub>2</sub>)的单体,其选自具有 3-8 个碳原子的单烯属不饱和羧酸和这些羧酸的水溶性盐,例如碱金属盐、碱土金属盐和铵盐,

(c)如果合适的话,至少一种不同于组分(a)和组分(b)的单烯属不饱和单体,和

(d)如果适合的话,至少一种在分子中具有至少两个烯属不饱和双键的化合物,

以及随后由以聚合单元形式掺入共聚物中的单体(a)的基团  $-\text{CO}-\text{R}^1$  的部分或完全水解而制备的那些。

特别优选的用于实施方案 A 的含水浆的水溶性两性共聚物可由以下组分的共聚:

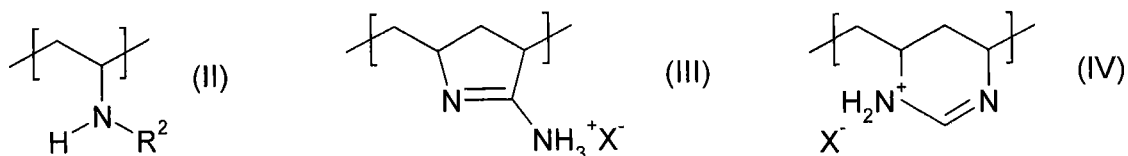
(a)N-乙烯基甲酰胺,

(b)丙烯酸、甲基丙烯酸和/或其碱金属盐或铵盐,和

(c)如果合适的话,其他单烯属不饱和单体,

以及随后存在于共聚物中的乙烯基甲酰胺单元的部分或完全水解而得到。

用于实施方案 A 的含水浆的水溶性两性共聚物的水解,其中共聚物通过上述方法得到,通过酸、碱或酶的作用,例如盐酸、氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液通过已知方法进行。这里,包含式(II)的乙烯胺单元和/或式(III)和/或(IV)的脒单元的共聚物:



其中,在脒单元(III)和(IV)中,在所有情况下  $\text{X}^-$  是阴离子,通过消去  $-\text{CO}-\text{R}^1$  基团而由上述以聚合单元形式掺入的式(I)单体(a)形成。

原始阴离子的共聚物由此得到阳离子基团从而变成两性。

脒单元(III)和(IV)由式(II)的相邻乙烯胺单元与乙烯基甲酰胺单元反应

形成，或由式(II)的相邻乙烯胺单元与(甲基)丙烯腈基团反应而形成。所有的由以聚合单元的形式掺入的 N-乙烯基羧酰胺单元而形成的乙烯胺和脒单元在下面将总是被称为水溶性两性共聚物。

单体的水解例如公开在 EP0672212B1，第 4 页的第 38-58 行和第 5 页的第 1-25 行中。优选使用在碱的存在下，优选在氢氧化钠溶液的存在下进行水解的水解共聚物。以聚合单元形式掺入的乙烯基羧酰胺基团的水解度为例如 0.1-100mol%，通常 1-98mol%，优选 10-80mol%。应特别优选选择水解度使得水溶性两性共聚物中的阳离子和阴离子电荷大约平衡，其中离电荷平衡的偏差通常不超过 20%。

水解的共聚物包含例如：

(i) 1-98mol%，优选 1-75mol%的乙烯基羧酰胺单元，

(ii) 1-98mol%，优选 1-55mol%的单烯属不饱和磺酸、膦酸、磷酸酯或其衍生物的单元，或单烯属不饱和一元和二元羧酸、其盐和二元酸酐的单元，优选 1-98mol%，优选 1-55mol%的至少一种具有 3-8 个碳原子的单烯属不饱和羧酸单元，

(iii) 1-98mol%、优选 1-55mol%的式(II)的乙烯胺单元和/或式(III)和/或(IV)的脒单元，和

(iv)至多 30mol%的其他单烯属不饱和化合物的单元。

特别优选的水解共聚物为包含如下组分的那些：

(i) 5-70mol%的乙烯基羧酰胺单元，

(ii) 3-30mol%的单烯属不饱和磺酸、膦酸及其盐的单元，或 5-45mol%丙烯酸、甲基丙烯酸、其盐及混合物的单元，

优选 15-45mol%的丙烯酸和/或甲基丙烯酸单元和

(iii) 10-50 mol%的以盐形式的乙烯胺单元和/或式(III)和/或(IV)的脒单元。

如上所述，实施方案 B 的含水浆也是优选的。实施方案 B 的含水浆在每种情况下包含至少一种组(b)和(e)的单体，和如果合适的话，至少一种组(f)的单体，和如果合适的话，至少一种组(d)的单体。在下面将对用于实施方案 B 的含水浆的水溶性两性共聚物进行更详细的描述。

组(b)的单体与用于实施方案 A 的含水浆的水溶性两性共聚物的组(b)的那些相同。同样相同的为实施方案 A 和 B 中的组(d)单体,其为在分子中具有至少两个烯属不饱和双键的化合物。

上面所列出的,包括优选的实施方案,因此适于组(b)和组(d)的单体。

合适的组(e)单体是 $\alpha, \beta$ -烯属不饱和一元和二元羧酸与氨基醇、优选 $C_2$ - $C_{12}$ 氨基醇的酯。这些可以是胺上氮 $C_1$ - $C_8$ 单烷基化或 $C_1$ - $C_8$ 双烷基化的。这些酯的合适酸组分为例如丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、马来酸、衣康酸、巴豆酸、马来酐、马来酸单丁酯以及它们的混合物。优选丙烯酸、甲基丙烯酸和它们的混合物。这些包括例如(甲基)丙烯酸 N-甲基氨基甲酯、(甲基)丙烯酸 N-甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二甲基氨基甲酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二甲基氨基丙酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二乙基氨基丙酯和(甲基)丙烯酸 N,N-二甲基氨基环己酯。

上述化合物与 $C_1$ - $C_8$ 烷基氯化物、 $C_1$ - $C_8$ 二烷基硫酸酯、 $C_1$ - $C_{16}$ 环氧化物或苄基氯的季铵化产品也是合适的。

另外, N-[2-(二甲基氨基)乙基]丙烯酰胺、N-[2-(二甲基氨基)乙基]甲基丙烯酰胺、N-[3-(二甲基氨基)丙基]丙烯酰胺、N-[3-(二甲基氨基)丙基]甲基丙烯酰胺、N-[4-(二甲基氨基)丁基]丙烯酰胺、N-[4-(二甲基氨基)丁基]甲基丙烯酰胺、N-[2-(二乙基氨基)乙基]丙烯酰胺、N-[2-(二乙基氨基)乙基]甲基丙烯酰胺以及它们的混合物也合适作为其他单体(e)。

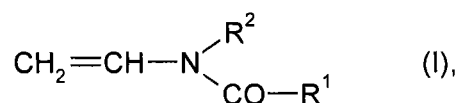
上述化合物与 $C_1$ - $C_8$ 烷基氯化物、 $C_1$ - $C_8$ 二烷基硫酸酯、 $C_1$ - $C_{16}$ 环氧化物或苄基氯的季铵化产品也是合适的。

合适的单体(e)还有 N-乙烯基咪唑、烷基乙烯基咪唑,特别是甲基乙烯基咪唑例如 1-乙烯基-2-甲基咪唑、3-乙烯基咪唑-N-氧化物、2-和 4-乙烯基吡啶、2-和 4-乙烯基吡啶-N-氧化物和甜菜碱衍生物以及这些单体的季铵化产物。

二烷基二烯丙基氯化铵此外适合作为组(e)的单体。

上述单体(e)可以单独使用或以任何所需混合物的形式使用。

合适的单体(f)为通式(I)的 N-乙烯基羧酰胺:



其中  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  相互独立地为 H 或  $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基。合适的式(I)的开链 N-乙烯基酰胺化合物例如为 N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基-N-甲基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基-N-甲基乙酰胺、N-乙烯基-N-乙基乙酰胺、N-乙烯基丙酰胺、N-乙烯基-N-甲基丙酰胺和 N-乙烯基丁酰胺和它们的混合物。

$\alpha, \beta$ -烯属不饱和一元和二元羧酸与  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$  链烷醇、 $\text{C}_2\text{-C}_{30}$  链烷二醇的酯， $\alpha, \beta$ -烯属不饱和一元羧酸的酰胺和其 N-烷基-和 N,N-二烷基衍生物，乙烯醇和烯丙醇与  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$  一元羧酸的酯，乙烯基芳族化合物，卤乙烯，亚乙烯基卤化物， $\text{C}_2\text{-C}_8$  单烯烃以及它们的混合物此外也合适作为单体(f)。

合适的额外单体(f)例如(甲基)丙烯酸甲酯、乙基丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、乙基丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、乙基丙烯酸叔丁基酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸 1,1,3,3-四甲基丁基酯、(甲基)丙烯酸乙基己酯以及它们的混合物。

合适的额外单体(f)此外为(甲基)丙烯酰胺和(甲基)丙烯腈例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N-丙基(甲基)丙烯酰胺、N-(正丁基)(甲基)丙烯酰胺、叔丁基(甲基)丙烯酰胺、正辛基(甲基)丙烯酰胺、1,1,3,3-四甲基丁基(甲基)丙烯酰胺、乙基己基(甲基)丙烯酰胺、丙烯腈和甲基丙烯腈以及它们的混合物。

(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、乙基丙烯酸 2-羟基乙基酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸-3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸-3-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸-4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸-6-羟基己酯等，以及它们的混合物也合适作为其他单体(f)。

合适的单体(f)此外为 N-乙烯基内酰胺及其衍生物，其可以具有例如一个或多个  $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基取代基例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基等。这些包括例如 N-乙烯基吡咯烷酮，N-乙烯基哌啶酮，N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基-5-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-5-乙基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-6-甲基-2-哌啶酮、N-乙烯基-6-乙基-2-哌啶酮、N-乙烯

基-7-甲基-2-己内酰胺、N-乙烯基-7-乙基-2-己内酰胺等。

合适的额外单体(f)此外为乙烯、丙烯、异丁烯、丁二烯、苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、氯乙烯、偏二氯乙烯、乙烯基氟、偏二氟乙烯以及它们的混合物。

根据本发明用于实施方案 B 的含水浆的水溶性两性共聚物例如可以通过如下组分的自由基聚合而得到：

(b) 基于用于聚合的单体的总重量，1-99 重量%，优选 5-95 重量%，特别 10-80 重量%至少一种选自如下组成的组的单体：

(b<sub>1</sub>)单烯属不饱和磺酸、膦酸、磷酸酯及其衍生物，和

(b<sub>2</sub>)单烯属不饱和一元和二元羧酸、其盐和二元酸酐，

基于用于聚合的单体的总重量，1-99 重量%，优选 5-95 重量%，特别 10-80 重量%至少一种选自子组(b<sub>2</sub>)的单体，

(e) 基于用于聚合的单体的总重量，1-99 重量%，优选 5-95 重量%，特别优选 20-90 重量%至少一种带有阳离子基团或可通过质子化获得阳离子电荷的基团的烯属不饱和单体，

(f) 基于用于聚合的单体的总重量，0-30 重量%，优选 0.1-25 重量%，特别 1-15 重量%至少一种不同于组分(b)和组分(e)的单烯属不饱和单体，和

(d) 基于用于聚合的单体的总重量，0-5 重量%，优选 0.0001-3 重量%至少一种在分子中具有至少两个烯属不饱和双键的化合物。

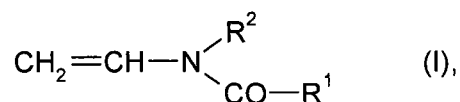
例如优选的用于实施方案 B 的含水浆的水溶性两性共聚物为由以下组分共聚而得到的那些：

(b)至少一种组(b<sub>2</sub>)的单体，其选自具有 3-8 个碳原子的单烯属不饱和羧酸和这些羧酸的水溶性盐，例如碱金属盐、碱土金属盐和铵盐，

(e)至少一种烯属不饱和单体，其选自 $\alpha$ ,  $\beta$ -烯属不饱和一元和二元羧酸与其中胺上氮可以 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>单烷基化或 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>二烷基化的 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>氨基醇的酯，和这些酯与 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基氯、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>二烷基硫酸酯、C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>环氧化物或苄基氯的季铵化产物，

(f)如果合适的话，至少一种不同于组分(b)和(e)且选自通式(I)的 N-乙

烯基羧酰胺:



其中  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  彼此独立地为 H 或  $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基,

(甲基)丙烯酸酰胺和(甲基)丙烯腈的单烯属不饱和单体, 和

(d)如果合适的话, 至少一种在分子中具有至少两个烯属不饱和双键的化合物。

特别优选的用于实施方案 B 的含水浆的水溶性两性共聚物为可通过以下组分共聚而得到的那些:

(b)丙烯酸、甲基丙烯酸和/或其碱金属盐或铵盐,

(e) (甲基)丙烯酸二甲基氨基乙基酯甲氯化物,

(f)N-乙基基甲酰胺、丙烯酰胺和/或丙烯腈。

两个实施方案 A 和 B 的任何所需成分的混合物当然也可用来制备根据本发明的细碎填料的含水浆。然而, 优选使用仅一个实施方案的水溶性两性共聚物。

另外, 包含来自两个实施方案 A 和 B 的所述单体组的任何所需混合的水溶性两性共聚物的实施方案也是可以的。

不管它们用于实施方案 A 或 B 的含水浆, 水溶性两性共聚物通过所属技术领域的技术人员已知的常规方法制备。合适的方法例如描述在 EP 0251182A1, WO 94/13882 和 EP0672212B1 中, 将它们在此引入作为参考。此外, 参考 WO04/087818A1 和 WO05/012637 中关于水溶性两性共聚物的制备。

水溶性两性共聚物可以通过溶液、沉淀、悬浮或乳液聚合制备。优选在含水介质中的溶液聚合。合适的含水介质为水和水与至少一种水混溶性溶剂例如醇, 比如甲醇、乙醇、正丙醇等的混合物。

聚合温度优选大约  $30\text{-}200^\circ\text{C}$  的范围, 特别优选  $40\text{-}110^\circ\text{C}$ 。聚合通常在大气压下进行, 但是也可以在减压或超大气压下进行。适合的压力范围为  $0.1\text{-}5$  巴。

包含酸基团的单体(b)优选以盐的形式使用。对于共聚, pH 值优选调

节到 6-9。通过使用常规缓冲液或通过测量 pH 值和酸或碱的相应添加可以在聚合期间保持 pH 恒定。

对于制备聚合物，可以使用自由基引发剂进行单体聚合。

可用于自由基聚合的引发剂为常用于此目的的过氧和/或偶氮化合物，例如碱金属或铵过氧二硫酸盐、过氧化二乙酰、过氧化二苯甲酰、过氧化丁二酰、二叔丁基过氧化物、叔丁基过苯甲酸酯、过氧化新戊酸叔丁基酯、过氧化 2-乙基己酸叔丁酯、过氧化马来酸叔丁酯、过氧化氢异丙苯、过氧二氨基甲酸二异丙酯、过氧化二邻甲苯酰、过氧化二癸酰、过氧化二辛酰、过氧化二月桂酰、过氧化异丁酸叔丁酯、过氧乙酸叔丁酯、二叔戊基过氧化物、叔丁基过氧化氢、偶氮二异丁腈、偶氮二(2-脒基丙烷)二氢氯化物或 2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)。引发剂混合物或氧化还原引发剂体系例如抗坏血酸/硫酸铁(II)/过二硫酸钠，叔丁基过氧化氢/亚硫酸钠、叔丁基过氧化氢/羟基甲烷亚磺酸钠、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CuI}$  也是合适的。

为了调整分子量，聚合可以在至少一种调节剂存在下进行。可以使用的调节剂为所属领域的技术人员已知的常规化合物，例如硫化化合物，如巯基乙醇、巯基乙酸-2-乙基己基酯、巯基乙酸、次磷酸钠、甲酸或十二烷硫醇和三溴氯甲烷或其他的对所得到的聚合物的分子量具有调节作用的化合物。

水溶性两性共聚物的摩尔质量为例如至少 10000 道尔顿，优选至少 100000 道尔顿，特别至少 500000 道尔顿。然后共聚物的摩尔质量为例如从 10000 至 1 千万，优选从 100000 至 5 百万(例如由光散射测定)。这些摩尔质量范围对应于例如 K 值在 5-300，优选 10-250(根据 H.Fikentscher 在 25℃ 下 5% 浓度的含水氯化钠溶液和 0.1 重量%的聚合物浓度下测定)。

水溶性两性共聚物可以带有过量的阴离子或过量的阳离子电荷，或如果存在于共聚物中的阴离子和阳离子基团的数目相等可以是电中性的。根据水溶性两性共聚物的电荷状态，用其制备的填料含水浆为阴离子的、阳离子的、或如果水溶性两性共聚物具有相同数量的阳离子和阴离子电荷则为电中性的。

优选使用的水溶性两性共聚物为具有的电荷密度，优选在 pH 为 7 时

阴离子和阳离子都不超过 1 meq/g 的那些。

根据本发明，水溶性两性共聚物用来处理细碎的填料。合适的填料为可用于造纸工业的所有颜料且包含无机材料例如以粉碎石灰(GCC)的形式使用的碳酸钙、白垩、大理石或沉降碳酸钙(PCC)、滑石粉、高岭土、膨润土、缎光白、硫酸钙、硫酸钡和二氧化钛。也可以使用两种或多种颜料的混合物。平均粒径为例如 0.5-30 $\mu\text{m}$  的范围，优选 1-10 $\mu\text{m}$ 。

根据本发明的含水浆此外包含至少一种乳胶，即至少一种水不溶性均聚物或共聚物，其也同样用来处理细碎的填料。

乳胶优选包含至少 40 重量%，优选至少 60 重量%，特别优选至少 80 重量%所谓的主单体(g)。

主单体(g)选自(甲基)丙烯酸  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷基酯、包含至多 20 个碳原子的羧酸的乙烯基酯、具有至多 20 个碳原子的乙烯基芳族化合物、烯属不饱和腈、卤乙烯、包含 1-10 个碳原子的醇的乙烯基醚、具有 2-8 碳原子和一个或两个双键的脂肪族烃，以及这些单体的混合物。

例如可提到具有  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯，例如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸 2-乙基己基酯。

特别地，(甲基)丙烯酸烷基酯的混合物也是适合的。

具有 1 到 20 个碳原子的羧酸的乙烯酯为例如月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯和醋酸乙烯酯。

适当的乙烯基芳族化合物为乙烯基甲苯、 $\alpha$ -和对甲基苯乙烯、 $\alpha$ -丁基苯乙烯、4-正丁基苯乙烯、4-正癸基苯乙烯，优选苯乙烯。腈的例子是丙烯腈和甲基丙烯腈。

卤乙烯是由氯、氟或溴取代的烯属不饱和化合物，优选氯乙烯和偏二氯乙烯。

例如：乙烯基甲基醚或乙烯基异丁基醚可以是所提及的乙烯基醚。优选包含 1 到 4 个碳原子的醇的乙烯基醚。

乙烯、丙烯、丁二烯、异戊二烯和氯丁二烯可以为所提及的具有 2 到 8 个碳原子和一个或两个烯属双键的脂肪族烃。

优选的主单体(g)为(甲基)丙烯酸  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷基酯，和(甲基)丙烯酸烷基酯与乙烯基芳族化合物，尤其是苯乙烯的混合物(也称为聚丙烯酸酯乳胶)或

者具有两个双键的烃,尤其是丁二烯,或者这些烃和乙烯基芳族化合物,尤其是苯乙烯的混合物(也称为聚丁二烯乳胶)。

在聚丙烯酸脂乳胶的情况下,(甲基)丙烯酸烷基酯与乙烯基芳族化合物(尤其是苯乙烯)的重量比可以是比如 10:90-90:10,优选 20:80-80:20。

在聚丁二烯胶乳的情况下,丁二烯与乙烯基芳族化合物(尤其是苯乙烯)的重量比可以是例如 10:90-90:10,优选 20:80-80:20。

除了主单体(g)之外,乳胶可以包含其它的单体(h),例如具有羧基、磺基或膦酸基的单体。优选羧基。例如可以提及的是丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸或者富马酸和乌头酸。通常乳胶中烯属不饱和酸的含量少于 10 重量%。

另外的单体(h)为例如包含羟基的单体,尤其是  $C_1$ - $C_{10}$  羟烷基(甲基)丙烯酸酯或酰胺,比如(甲基)丙烯酰胺。

另外的单体(h)是具有能够自由基聚合的至少两个双键的化合物,双键优选 2-6,更优选 2-4,特别优选 2 或 3,并且尤其是 2。这样的化合物也称作交联剂。

所述的能自由基聚合的交联剂(h)的至少两个双键可以选自(甲基)丙烯酸酰基、乙烯基醚、乙烯基酯、烯丙基醚和烯丙基酯基团。交联剂(h)的例子是 1,2-乙二醇二(甲基)丙烯酸酯,1,3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,2-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙三醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二乙烯基醚,1,6-己二醇二乙烯基醚、1,4-环己二醇二乙烯基醚、二乙烯基苯、丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸甲代烯丙酯、甲基丙烯酸甲代烯丙酯、(甲基)丙烯酸-丁-3-烯-2-基酯、(甲基)丙烯酸-丁-2-烯-1-基酯、(甲基)丙烯酸 3-甲基丁-2-烯-1-基酯、(甲基)丙烯酸与香叶醇、香茅醇、肉桂醇的酯、甘油单烯丙基醚或甘油二烯丙基醚、三羟甲基丙烷单烯丙基醚或三羟甲基丙烷二烯丙基醚、乙二醇单烯丙基醚、二甘醇单烯丙基醚、丙二醇单烯丙基醚、二丙二醇单烯丙基醚、1,3-丙二醇单烯丙基醚、1,4-丁二醇单烯丙基醚和它们的二烯丙基衣康酸酯。优选的是丙烯酸烯丙酯、二乙烯基苯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯和 1,6-己二醇二

丙烯酸酯。

优选使用的聚丙烯酸酯乳胶是包含乙烯基芳族化合物、烷基(甲基)丙烯酸酯和其它亲水性单体,比如(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺和(甲基)丙烯酸的那些。例如,这些优选的聚丙烯酸酯乳胶包含 20-50 重量%的苯乙烯、30-80 重量%的烷基(甲基)丙烯酸酯和 0-30 重量%的其它亲水性单体,比如(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺和(甲基)丙烯酸。

通常,胶乳通过乳液聚合制备,因此聚合物是乳液聚合物。由自由基乳液聚合方法制备聚合物水分散体本身是已知的(参照 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 14 卷, Makromolekulare Stoffe, 在上述引文中, 133 页及随后各页)。

在制备乳胶的乳液聚合中,使用离子和/或非离子乳化剂和/或保护胶体或稳定剂作为表面活性化合物。通常表面活性物质的使用量基于待聚合的单体为 0.1-10 重量%,尤其是 0.2-3 重量%。

常规乳化剂例如是较高脂肪醇硫酸酯的铵盐或碱金属盐比如正月桂基硫酸钠、脂肪醇磷酸酯、具有乙氧基化度为 3-30 的乙氧基化 C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> 烷基酚和具有乙氧基化度为 5-50 的乙氧基化 C<sub>8</sub>-C<sub>25</sub> 脂肪醇。非离子和离子乳化剂的混合物也是可能的。包含磷酸酯或硫酸酯基团的乙氧基化和/或丙氧基化的烷基酚和/或脂肪醇也是合适的。其它合适的乳化剂在 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 14 卷, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, 192-209 页中提及。

用于制备乳胶的乳液聚合的水溶性引发剂例如是过氧二硫酸的铵盐和碱金属盐,比如过氧二硫酸钠,过氧化氢或有机过氧化物,比如叔丁基过氧化氢。

所谓的还原-氧化(氧化还原)引发剂体系也是合适的。

引发剂的量基于待聚合的单体通常为 0.1-10 重量%,优选 0.5-5 重量%。在乳液聚合中使用多种不同的引发剂也是可能的。

在乳液聚合中也可以使用调节剂,例如基于 100 重量份的要聚合的单体,使用 0-3 重量份,由此降低分子量。例如,具有硫醇基的化合物,比如叔丁基硫醇、巯基乙酸丙烯酸乙酯、巯基乙醇(mercaptoethynol)、巯基

丙基三甲氧基硅烷或叔十二烷基硫醇，或没有硫醇基的调节剂，尤其是比如萘品油烯，是适合的。

制备乳胶的乳液聚合通常在 30-130℃，优选 50-100℃ 的温度下进行。聚合介质可以仅由水，也可以由水和可与其混溶的液体，比如甲醇的混合物组成。优选仅使用水。乳液聚合可以分批方法进行，也可以以进料工艺的方式，包括步骤或梯度程序。进料工艺是优选的，其中首先取部分聚合批料，加热到聚合温度并预聚合，然后以连续的、逐步的或叠加的浓度梯度将剩余聚合批料供入聚合区，通常在保持聚合的同时多个空间上独立供料，其中的一种或多种包含纯的单体或以乳化形式的单体。在聚合中，也可以首先取聚合物种子，例如以更好的调整粒度。

在自由基水乳液聚合过程中，将引发剂添加到聚合容器中的方式对本领域技术人员来说是已知的。它可以在自由基水乳液聚合过程中首先完全的加入聚合容器中，或连续的使用或以它的消耗速率逐步使用。具体地，这取决于引发剂体系的化学性质以及聚合温度。优选的是，首先加入一部分，剩余部分根据消耗速率供入聚合区。

为移除残余单体，引发剂通常也在实际乳液聚合结束之后加入，即在至少 95% 的单体转化之后。

在供料工艺中，各个组分可以从上面、侧面或通过反应器底部的下面添加到反应器中。

在(共)聚合之后，乳胶中存在的酸基团也可以至少部分地中和。例如，这可以通过使用碱金属或碱土金属的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或碳酸氢盐来进行，优选使用氢氧化物，通过使用它们，任何需要的反离子或多个反离子可以被结合，比如  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  或  $\text{Ba}^{2+}$ 。此外，氨或胺也适合用于中和。优选用于中和的是氨水、氢氧化钠或氢氧化钾溶液。

在乳液聚合中，通常获得具有 15-75 重量%，优选 40%-75 重量% 固含量的乳胶水分散体。

乳胶的玻璃化转变温度  $T_g$  例如为 -30 至 100℃ 的范围，优选 -5 至 70℃ 的范围，并且更优选 0-40℃ 的范围(根据 DIN EN ISO11357 的 DSC 方法测

定)。

乳胶的粒度优选在 10-1000nm 的范围,更优选在 50-300nm 的范围(用 Malvern® Autosizer 2 C 测定)。

另外,根据本发明具有细碎填料的含水浆可以除水溶性两性共聚物和乳胶之外包含同样用来处理细碎填料的其他组分。优选溶胀淀粉用作第三组分用于处理细碎填料。

不管所用淀粉的类型,该溶胀淀粉可以与通常用于造纸工业的完全地蒸煮淀粉是可以清楚地区别开的。就通常所用的完全地蒸煮淀粉来说,该淀粉粒是完全破裂的,淀粉以分子分散体的形式存在。相反,根据本发明用在含水浆中的淀粉是溶胀的,即该淀粉粒子是溶胀的但实质上非破碎的淀粉粒子。该淀粉是溶胀的但是保持了其粒状结构。以此方式溶胀的淀粉粒子根据所使用的淀粉的类型大小通常在 5-90 $\mu\text{m}$  的范围,优选 30-70 $\mu\text{m}$ 。

通过使用热水处理包含非溶胀淀粉的水性组合物而得到溶胀淀粉。该处理是在与各种淀粉类型相关的胶凝温度以下进行的,从而确保淀粉颗粒仅仅发生溶胀而不会破裂。所加入的热水的温度和淀粉谷物在所述热环境中的停留时间取决于所使用的淀粉类型;但是,通常,热水的温度在 50-85 $^{\circ}\text{C}$  的范围,优选在 60-80 $^{\circ}\text{C}$  的范围,更优选在 70-75 $^{\circ}\text{C}$  的范围。

在必须由使用的淀粉类型和热水的温度决定的一段时间之后,优选通过在热的水性淀粉混合物中加入冷水来停止该溶胀化处理。

WO03/087472A1 中描述了淀粉的溶胀,在此处引入参考。

合适的淀粉类型是造纸工业中常规的所有淀粉,其可以是阴离子、阳离子或两性的。淀粉的平均摩尔质量  $M_w$  例如为 50 000-150 000 000 的范围,优选 100 000-100 000 000 的范围,更优选 200 000-50 000 000 的范围。淀粉的平均分子量  $M_w$  可以通过本领域技术人员已知的方法进行测定,比如通过使用多角度散射光探测器的凝胶渗透色谱法。

合适的淀粉类型是天然淀粉,比如土豆淀粉、小麦淀粉、玉米淀粉、大米淀粉或木薯淀粉,土豆淀粉是优选的。也可能使用化学改性淀粉,比如羟乙基淀粉或羟丙基淀粉,或包含阴离子基团的淀粉,比如磷酸盐淀粉,或包含季铵基团的阳离子淀粉,其中优选取代度  $DS = 0.01-0.2$ 。取代度  $DS$

指在淀粉平均每葡萄糖单元上存在的阳离子基团数。特别优选既包含季铵基团又包含阴离子基团，比如羧酸根和/或磷酸根的两性淀粉，其如果合适的话，也可以被化学改性，比如羟烷基化或烷基-酯化。淀粉可以单独使用，但是也可以以任何需要的相互之间的混合物形式使用。

在每种情况下，基于填料，溶胀淀粉的量通常为 0.1-10 重量%，优选 0.2-5 重量%，特别优选 0.5-2.5 重量%。

如上所述，本发明也涉及含水浆的制备方法。含水浆通过用基于填料 0.01-5 重量%的至少一种水溶性两性共聚物和基于填料 0.1-10 重量%的至少一种乳胶处理至少一种细碎填料的含水浆而得到。

使用水溶性两性共聚物和乳胶对细碎填料处理可以以各种方式进行。原则上，任何所能想到的水溶性两性共聚物、乳胶和填料三种组分的组合都是可以的。

例如，使用至少一种水溶性两性共聚物和至少一种乳胶对至少一种细碎填料的含水浆的处理可以按照如下方式进行：

(A)制备含有至少一种细碎填料的含水浆，添加至少一种乳胶的水分散体，然后添加至少一种水溶性两性共聚物的水溶液到该填料-胶乳组合物中，或

(B)制备含有至少一种细碎填料的含水浆，添加至少一种水溶性两性共聚物的水溶液，添加至少一种乳胶的水分散体到该填料-共聚物组合物中。

在所有变化方案中，首先进行细碎填料含水浆的制备，其它两种组分-水溶性两性共聚物和乳胶-接连地计量加入到浆中。处理该填料，例如通过引入水中以得到含水浆。沉淀碳酸钙通常在无分散剂存在下悬浮于水中。为了制备其它填料的含水浆，通常使用阴离子分散剂，比如具有平均摩尔质量  $M_w$  为 1000-40000 道尔顿的聚丙烯酸。如果使用阴离子分散剂，为制备填料含水浆而使用例如 0.01-0.5 重量%，优选 0.2-0.3 重量%。在阴离子分散剂存在下分散于水中的细碎填料是阴离子的。含水浆包含例如 10-30 重量%，通常 15-25 重量%的至少一种填料。

在根据本发明方法的优选实施方案中，乳胶分散体的稳定性首先降低，与各个组分的添加顺序无关。通常乳胶分散体稳定性的降低可能是有利的，

结果是获得了乳胶在颜料表面较好的亲和力。例如，可以通过下述方式获得乳胶分散体稳定性的降低：

- a) 在添加之前，将至少一种乳胶的水分散体加热到 70℃；
- b) 改变 pH；
- c) 添加具有与乳胶分散体相反电荷的无机离子，尤其是添加比如  $\text{Ca}^{2+}$  或  $\text{Al}^{3+}$  的离子；
- d) 添加具有与乳胶分散体相反电荷的多电荷有机化合物；
- e) 添加具有与乳胶分散体相反电荷的聚电解质；
- f) 添加有机溶剂，比如丙酮，或
- g) 添加疏水性反离子，比如四烷基铵离子。

如上所述，含有细碎填料的含水浆也可以用其他组分处理，优选使用至少一种溶胀淀粉。溶胀淀粉的量基于填料通常为 0.1-10 重量%。原则上，任何所能想到的所有组分 - 填料、水溶性两性共聚物、乳胶和淀粉的组合都是可能的。将以非溶胀状态的淀粉与至少一种其他组分相混合然后在至少一种组分存在的情况下进行溶胀，和使淀粉独立于其他组分进行溶胀然后再将溶胀淀粉与至少一种其他组分混合，以上两种方式都是可以的。

用水溶性两性共聚物、乳胶和如果合适的话溶胀淀粉对细碎填料的含水浆的处理可以连续地进行或分批地进行，与添加组分-填料、水溶性两性共聚物、乳胶和如果合适的话淀粉的含水浆或溶液的顺序无关。将细碎填料的含水浆、乳胶的水分散体和水溶性两性共聚物的水溶液和如果合适的话溶胀淀粉的含水浆一组合，填料粒子至少部分地由水溶性两性共聚物、乳胶和如果合适的话溶胀淀粉涂覆或浸渍。

组分的混合例如在剪切场中进行。通常，组合之后搅拌组分或在 Ultraturrax 仪器的剪切场中处理就足够。对含水浆各成分的组合和混合可以在例如 0-60℃，优选 10-50℃ 的温度范围进行。通常，组分在各自室温至多 40℃ 的温度混合。已经用水溶性两性共聚物和溶胀淀粉处理过的细碎填料的含水浆的 pH 值例如从 5-11，优选从 6-9，含有碳酸钙的浆的 pH 值优选大于 6.5。

与聚合物链结合的水溶性两性共聚物具有相当大量的相反可荷电/电

荷的离子型可离解的/离解的基团。当与细碎填料的含水浆一接触，可以发生库伦相互作用。一接触，通常由此发生聚合物粒子表面的至少部分占据。这通过例如透射电子显微术(TEM)可以显示。表面电荷另外可以由 $\zeta$ 电势测量而测定，其显示电荷处于外面。电泳迁移率和 $\zeta$ 电势可以通过激光光学法测定。例如使用来自 Malvern Instruments Ltd 公司的 Zetasizer3000HS 作为测量仪器。

本发明此外涉及使用如上所述含水浆作为纸浆的添加剂在通过纸浆的滤水而生产含填料的纸、含填料的卡纸板或含填料的纸板中的用途。

特别地，这些是含填料纸张，比如不含磨木浆的未涂布印刷纸、书写纸或复印纸和含磨木浆的未涂布纸张，比如用于胶版印刷或凹面印刷应用的循环新闻纸或 SC 纸。通过用至少一种乳胶结合至少一种水溶性两性共聚物处理添加到纸张中的填料，纸张中填料的含量可以大大增加而基本上不改变强度性能。使用根据本发明的含水浆而获得的含填料纸张、卡纸板和纸板具有与具有低固体含量的传统纸张可比的强度性能。

由上面描述的方法预处理的填料与纤维混合以形成总的纸浆。除了处理过的填料和纤维之外，总纸浆也可包含其它传统的纸添加剂。这些添加剂包括，例如胶料，比如烷基烯酮二聚物(AKD)、链烯基琥珀酸酐(ASA)、松香胶料，湿强度剂，基于合成聚合物的阳离子或阴离子助留剂。合适的助留剂例如是阴离子微粒(硅胶、膨润土)、阴离子聚丙烯酰胺、阳离子聚丙烯酰胺、阳离子淀粉、阳离子聚乙烯亚胺或阳离子聚乙烯胺。此外，其任何需要的组合都是可能的，比如由阳离子聚合物和阴离子微粒或者阴离子聚合物和阳离子微粒组成的二元体系。

通过以下非限制性的实施例对本发明进行更加详细的说明。

实施例中所述的百分数为重量百分数，除非从上下文来看明显不是的。

在这些实施例中，使用了下列水溶性两性共聚物：

共聚物 1：水溶性两性共聚物具有的分子量  $M_w$  大约为 2000 000g/mol，具有 35mol% 的乙烯甲酰胺单元、30mol% 的丙烯酸单元和 35mol% 的乙烯胺和酰胺单元。

共聚物 2：水溶性两性共聚物具有的分子量  $M_w$  大约为 500000g/mol，相当

于 WO04/087818A1 中的实施例 1; 具有 40mol% 的乙烯基甲酰胺单元、30 mol% 的丙烯酸单元和 30mol% 的乙烯胺和脒单元。

#### 实施例 1

温和搅拌下, 将 20 重量% 的沉淀碳酸钙(PCC)含水浆料加热到 45℃。在温和搅拌下, 将 1.8g 的 50 重量% 的阴离子胶乳分散体(Catiofast® PR 5335 X, BASF Aktiengesellschaft)与 150g 的该含水 PCC 浆料混合。同样在温和的搅拌下, 将 0.6 g 10 重量% 的两性共聚物 1 的水溶液与该混合物混合。然后, 使用 Heiltof 搅拌器以每分钟 1000 转(rpm)搅拌总的混合物。然后将混合物的 pH 值调节到 8.5。

#### 实施例 2

温和搅拌下, 将 20 重量% 的沉淀碳酸钙(PCC)含水浆料加热到 45℃。在温和的搅拌下, 将 0.6g 的 10 重量% 的两性共聚物 1 的水溶液与 150g 的含水 PCC 浆料相混合。同样在温和搅拌下, 将 1.8g 的 50 重量% 的阴离子胶乳分散体(Catiofast® PR 5335 X, BASF Aktiengesellschaft)与该混合物混合。然后, 使用 Heiltof 搅拌器以每分钟 1000 转(rpm)搅拌总的混合物。然后将混合物的 pH 值调节到 8.5。

#### 实施例 3

首先将 0.6g 的 10 重量% 的两性共聚物 1 的水溶液放入到烧杯中, 然后用 30 g 的水稀释。在温和搅拌下, 加入 1.8g 的 50 重量% 的阴离子胶乳分散体(Catiofast® PR 5335 X, BASF Aktiengesellschaft)。然后, 加入 150g 20 重量% 已预先加热到 45℃ 的沉淀碳酸钙(PCC)在水中的浆。在添加 PCC 浆料期间及其之后, 使用 Heiltof 搅拌器以 1000rpm 搅拌混合物。然后将混合物的 pH 值调节到 8.5。

#### 实施例 4

温和搅拌下, 将 30 重量% 的市售高岭粘土的含水浆加热到 55℃。在温和搅拌下, 将 2.7g 的 50 重量% 的阴离子胶乳分散体(Catiofast® PR 5335 X, BASF Aktiengesellschaft)与 150g 的该含水高岭粘土浆混合。同样在温和的搅拌下, 将 0.9 g 的 10 重量% 的两性共聚物 1 的水溶液与该混合物混合。然后, 使用 Heiltof 搅拌器以 1000rpm 搅拌总的混合物。然后将混合

物的 pH 值调节到 8.5。

#### 实施例 5

温和搅拌下，将 30 重量%的市售高岭粘土的含水浆加热到 55℃。在温和的搅拌下，将 0.9g 的 10 重量%的两性共聚物 1 的水溶液与 150g 的该含水高岭土浆料相混合。同样在温和搅拌下，将 2.7g 的 50 重量%的阴离子胶乳分散体(Catiofast® PR 5335 X, BASF Aktiengesellschaft)与该混合物混合。然后，使用 Heiltof 搅拌器以 1000 rpm 搅拌总的混合物。然后将混合物的 pH 值调节到 8.5。

#### 实施例 6

将 0.9g 的 10 重量%的两性共聚物 1 的水溶液放入到烧杯中，然后用 30g 的水稀释。在温和搅拌下，加入 2.7g 的 50 重量%的阴离子胶乳分散体(Catiofast® PR 5335 X, BASF Aktiengesellschaft)。然后，加入 150g 30 重量%已预先加热到 55℃的商品级高岭粘土在水中的浆。在添加高岭粘土浆料期间及其之后，使用 Heiltof 搅拌器以 1000rpm 搅拌混合物。然后将混合物的 pH 值调节到 8.5。

比较例 1(根据 WO04/087818A1 的实施例 1 对比)

将 1g 的 12 重量%的两性共聚物 2 的水溶液放入到烧杯中，然后用 30g 的水稀释。然后，加入 150g 20 重量%已预先加热到 45℃的沉淀碳酸钙(PCC)在水中的浆。在添加 PCC 浆料期间及其之后，使用 Heiltof 搅拌器以 1000rpm 搅拌混合物。然后将混合物的 pH 值调节到 8.5。

比较例 2(根据 WO04/087818A1 实施例 7 对比)

将 1.5g 的 12 重量%的两性共聚物 2 的水溶液放入到烧杯中，然后用 30g 的水稀释。然后，加入 150g 30 重量%已预先加热到 45℃的商品级高岭粘土在水中的浆。在添加高岭粘土浆料期间及其之后，使用 Heiltof 搅拌器以 1000rpm 搅拌混合物。然后将混合物的 pH 值调节到 8.5。

比较例 3(根据 WO03/087472A1 对比)

将取代度为 0.035 的阳离子蜡质玉米淀粉悬浮在 25℃的水中以得到 20 重量%的浆料。然后与 1.8g 的 50 重量%的阴离子胶乳分散体(Catiofast® PR 5335 X, BASF Aktiengesellschaft)混合。然后使用 400ml 的热水(75℃)将该

混合物稀释并温和地搅拌 90 秒。之后，取 25ml 稀释的浆料放入到烧杯中。然后，在温和的搅拌下，加入 150g20 重量%保持在室温下(大约 25℃)的沉淀碳酸钙(PCC)的含水浆。在添加 PCC 浆料期间及其之后，使用 Heiltof 搅拌器以 1000rpm 的转速搅拌混合物。然后将混合物的 pH 值调节到 8.5。比较例 4(根据 WO03/087472A1 对比)

将取代度为 0.035 的阳离子蜡质玉米淀粉悬浮在 25℃的水中以得到 30 重量%的浆料。然后与 2.7g 的 50 重量%的阴离子胶乳分散体(Catiofast® PR 5335 X, BASF Aktiengesellschaft)混合。然后使用 400ml 的热水(75℃)将该混合物稀释并温和地搅拌 90 秒。之后，取 25ml 稀释的浆放入到烧杯中。然后，在温和的搅拌下，加入 150g30 重量%保持在室温(大约 25℃)下的商品级高岭粘土的含水浆。在添加高岭粘土浆料期间及其之后，使用 Heiltof 搅拌器以 1000rpm 搅拌混合物。然后将混合物的 pH 值调节到 8.5。

生产含填料的纸

A 型纸

实施例 7-15

比较例 5-13

在实验室制浆机中，将比例为 73/30 的漂白桦木硫酸盐和漂白松木亚硫酸盐的混合物在固体浓度 4%下无凝胶打浆，直到游离度(freeness)达到 30-35。然后，在该已打浆浆料中加入光学增白剂(Blankophor® PSG, Bayer AG)和阳离子淀粉(HiCat® 5163 A)。阳离子淀粉作为 10 重量%浓度的淀粉浆在喷射式蒸煮器中在 130℃下进行蒸煮，停留时间为 1 分钟。基于纸浆悬浮液的固体含量，光学增白剂的计量加入量为 0.5 重量%的商品。基于纸浆悬浮液的固体含量，阳离子淀粉的计量加入量为 0.5 重量%的淀粉。该浆料的 pH 在 7-8 的范围。然后，通过添加水，将该已打浆浆料稀释到固体浓度为 0.35 重量%。

为了测定上述填料含水浆在含填料纸张生产中的性能，在每种情况下，首先取 500ml 纸浆悬浮液，并在每种情况下根据实施例处理所述浆，并将作为助留剂的阳离子聚丙烯酰胺(Polymin® KE 2020, BASF Aktiengesellschaft)计量加入该纸浆中。在所有情况下，基于纸浆悬浮液的

固体含量，助留剂的计量加入量为 0.01 重量%聚合物。

然后形成具有上述预处理填料的纸页(实施例 7-15 和对比例 5-10)。用于该目的的填料的量是适合的以便填料含量为约 20%、30%和 40%。在预处理填料的情况下，为达到一定目标值而必须使用的浆的量总是比未处理填料的情况要小。

另外，对于每种预处理的填料类型，进行具有未处理填料的对比例(对比例 11-13)。为此，为确立填料含量为约 20%、30%和 40%而需要的未处理填料浆的量首先在初期实验中确定。然后形成具有未处理填料的纸页。

在每种情况下，纸页重量为  $70\text{g/m}^2$  的纸页在根据 ISO 5269/2 的 Rapid-Köthen 纸页成形器上产生，然后在  $90^\circ\text{C}$  下干燥 7 分钟。

## B 型纸

### 实施例 16-24

### 比较例 14-22

在实验室制浆机中，将比例为 73/30 的 TMP (热磨机械浆)和磨木浆的混合物在固体浓度 4%下无凝胶打浆，直到游离度(freeness)达到 45 SR。该浆料的 pH 在 7-8 的范围。然后，通过添加水，将该已打浆浆料稀释到固体浓度为 0.35 重量%。

为了测定上述填料含水浆在含填料纸张生产中的性能，在每种情况下，首先取 500ml 纸浆悬浮液，并在每种情况下根据实施例和比较例处理所述浆，并将作为助留剂的阳离子聚丙烯酰胺(Polymin® KE 440, BASF Aktiengesellschaft)计量加入该纸浆中。在所有情况下，基于纸浆悬浮液的固体含量，助留剂的计量加入量为 0.01 重量%聚合物。

然后形成具有上述预处理填料的纸页(实施例 16-24 和对比例 14-19)。用于该目的的填料的量是适合的以便填料含量为约 20%、30%和 40%。在预处理填料的情况下，为达到一定目标值而必须使用的浆的量总是比未处理填料的情况要小。

另外，对于每种预处理的填料类型，进行具有未处理填料的对比例(对比例 20-22)。为此，为确立填料含量为约 20%、30%和 40%而需要的未处理填料浆的量首先在初期实验中确定。然后形成具有未处理填料的纸页。

在每种情况下，纸页重量为  $80\text{g/m}^2$  的纸页在根据 ISO 5269/2 的 Rapid-Köthen 纸页成形器上产生，然后在  $90^\circ\text{C}$  下干燥 7 分钟，并然后用  $200\text{N/cm}$  的夹持压力压光。

#### A 型纸页的测试

在恒温  $23^\circ\text{C}$  和相对湿度 50% 的调节室储存 12 小时后，根据 DIN 54540、DIN54516 和 DIN53121 分别测定纸页的干裂断长、内部结合强度和挺度。结果示于表 1。对应于对比例或由其生产的纸页的对比例的浆通过附加进行表征(CE)。其它的实施例是根据本发明的实施例。

#### B 型纸页的测试

在调节室中以恒定的  $23^\circ\text{C}$  和 50% 相对湿度存储 12 个小时后，按照 DIN54540 测量纸页干裂断长和按照 DIN54516 测量内部结合强度。使用 IGT 适印性测定仪(ISO3783)测量纸的干抗粘性能。结果显示在表 2 中。对应于对比例或由其生产的纸页的对比例的浆通过附加进行表征(CE)。其它的实施例是根据本发明的实施例。

表 1(A 型纸页的测试)

| 实施例或对比例(CE) | 根据实施例或对比例(CE)的浆 | 填料含量 [%] | 干裂断长 [m] | 内部结合强度 [N] | 挺度 [mN] |
|-------------|-----------------|----------|----------|------------|---------|
| 7           | 1               | 19.8     | 5391     | 343        | 83.7    |
| 8           | 1               | 29.9     | 4736     | 279        | 63.5    |
| 9           | 1               | 39.2     | 4011     | 242        | 46.8    |
| 10          | 2               | 21.3     | 5135     | 324        | 76.1    |
| 11          | 2               | 29.1     | 4447     | 261        | 58.9    |
| 12          | 2               | 40.3     | 3735     | 187        | 42.7    |
| 13          | 3               | 19.4     | 5367     | 341        | 83.5    |
| 14          | 3               | 28.9     | 4379     | 264        | 61.1    |
| 15          | 3               | 38.9     | 3698     | 179        | 46.3    |
| 5 (CE)      | 1 (CE)          | 20.2     | 4675     | 257        | 78.4    |
| 6 (CE)      | 1 (CE)          | 29.5     | 3701     | 153        | 43.9    |

|         |              |      |      |     |      |
|---------|--------------|------|------|-----|------|
| 7 (CE)  | 1 (CE)       | 40.3 | 2815 | 101 | 30.5 |
| 8 (CE)  | 3 (CE)       | 21.1 | 5189 | 305 | 76.1 |
| 19 (CE) | 3 (CE)       | 30.9 | 4212 | 234 | 46.9 |
| 10 (CE) | 3 (CE)       | 39.4 | 3218 | 167 | 33.5 |
| 11 (CE) | 无预处理的<br>PCC | 19.8 | 4291 | 214 | 76.3 |
| 12 (CE) | 无预处理的<br>PCC | 31.2 | 3286 | 143 | 43.5 |
| 13 (CE) | 无预处理的<br>PCC | 40.1 | 2387 | 79  | 26.9 |

表 2(B 型纸页的测试)

| 实施例或<br>对比例<br>(CE) | 根据实施例或<br>对比例(CE)的<br>浆 | 填料含量<br>[%] | 干裂断长<br>[m] | 内部结合<br>强度<br>J/sqm | IGT |
|---------------------|-------------------------|-------------|-------------|---------------------|-----|
| 16                  | 4                       | 20.6        | 4331        | 326                 | 非常好 |
| 17                  | 4                       | 29.5        | 3328        | 261                 | 非常好 |
| 18                  | 4                       | 38.8        | 2519        | 211                 | 好   |
| 19                  | 5                       | 20.4        | 4278        | 319                 | 非常好 |
| 20                  | 5                       | 28.6        | 3481        | 272                 | 非常好 |
| 21                  | 5                       | 40.9        | 2567        | 223                 | 好   |
| 22                  | 6                       | 19.9        | 4289        | 308                 | 非常好 |
| 23                  | 6                       | 29.3        | 3391        | 255                 | 非常好 |
| 24                  | 6                       | 38.7        | 2459        | 198                 | 好   |
| 14 (CE)             | 2 (CE)                  | 20.9        | 3467        | 224                 | 好   |
| 15 (CE)             | 2 (CE)                  | 28.8        | 2634        | 157                 | 中等  |
| 16 (CE)             | 2 (CE)                  | 40.8        | 1954        | 97                  | 差   |
| 17 (CE)             | 4 (CE)                  | 21.5        | 3876        | 243                 | 非常好 |
| 18 (CE)             | 4 (CE)                  | 30.2        | 2976        | 189                 | 好   |
| 19 (CE)             | 4 (CE)                  | 39.9        | 2274        | 149                 | 中等  |

|         |               |      |      |     |   |
|---------|---------------|------|------|-----|---|
| 20 (CE) | 无预处理的高<br>岭粘土 | 18.9 | 3275 | 206 | 好 |
| 21 (CE) | 无预处理的高<br>岭粘土 | 30.5 | 2451 | 146 | 差 |
| 22 (CE) | 无预处理的高<br>岭粘土 | 41.1 | 1790 | 88  | 差 |