



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119452003 A

(43) 申请公布日 2025. 02. 14

(21) 申请号 202380046122.1	(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司 11332 专利代理师 刘明海 胡彬
(22) 申请日 2023.06.23	
(30) 优先权数据 FR2206322 2022.06.24 FR	(51) Int.Cl. C08F 285/00 (2006.01) C08F 8/28 (2006.01) D21H 17/37 (2006.01) D21H 19/20 (2006.01) D21H 21/10 (2006.01) D21H 21/18 (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2024.12.10	
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/EP2023/067191 2023.06.23	
(87) PCT国际申请的公布数据 W02023/247783 EN 2023.12.28	
(71) 申请人 爱森集团 地址 法国	
(72) 发明人 加蒂安·福谢 达米安·富热鲁斯 西里尔·巴里埃	

权利要求书3页 说明书22页

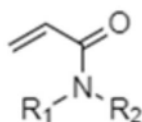
(54) 发明名称
新型聚合物及其制备方法

(57) 摘要
本发明涉及一种新型水溶性二醛官能化聚合物、其制备方法及其用途,特别是在纸或纸板的制造领域中的应用。

1. 一种水溶性二醛官能化聚合物,其包含
 - 至少一种单体A:阳离子单体或阴离子单体;
 - 至少一种单体B:非离子单体;
 - 至少一个结构化体系,其包含:

(i) 至少一种化合物I,选自以下:烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸、烯丙基二磺酸、甲基烯丙基二磺酸、其盐及其混合物;

(ii) 至少一种式(1)的化合物II,其不同于至少一种单体B:



式(1)

R_1 和 R_2 彼此独立地是氢原子或甲基、乙基、异丙基或 $\text{CH}_2\text{-OH}$ 基团;

R_1 和 R_2 不都是氢原子;所述聚合物不含除化合物I之外的阴离子单体;

所述聚合物根据以下步骤获得:

- a) 形成包含至少第一部分(F1)的溶液(S1),所述第一部分(F1)含有(1)至少一种选自单体A和B的单体以及(2)至少一种选自化合物I和II的化合物;
- b) 将部分F1进行聚合1(P01)以形成第一梯度聚合物(PG1)的溶液;
- c) 向包含PG1的溶液中加入第二部分(F2),所述第二部分(F2)含有(1)至少一种选自单体A和B的单体以及(2)至少一种选自化合物I和II的化合物;
- d) 将部分F2在PG1上进行聚合2(P02),以便形成第二梯度聚合物(PG2)的溶液;
- e) 向包含PG2的溶液中加入第三部分(F3),所述第三部分(F3)含有(1)至少一种选自单体A和B的单体以及(2)至少一种选自化合物I和II的化合物;
- f) 将部分F3在PG2上进行聚合3(P03),以便形成包含基础聚合物的溶液;
- g) 稀释包含基础聚合物的溶液,并使至少一种二醛与基础聚合物进行反应,以便获得水溶性二醛官能化聚合物;

部分F1、F2或F3中的至少一个含有至少一种单体A,

部分F1、F2或F3中的至少一个含有至少一种单体B,

部分F1、F2或F3中的至少一个含有至少一种化合物I,以及

部分F1、F2或F3中的至少一个含有至少一种化合物II;

单体A不同于阳离子单体和阴离子单体的混合物,

当单体A为阴离子单体时,水溶性二醛官能化聚合物不包含任何阳离子单体,

当单体A为阳离子单体时,水溶性二醛官能化聚合物不包含除化合物I之外的任何阴离子单体。

2. 根据权利要求1所述的水溶性二醛官能化聚合物,其特征在于部分F1、F2或F3中的至少一个不同于其它部分。

3. 根据权利要求1或2所述的水溶性二醛官能化聚合物,其特征在于所述至少一种单体A为阳离子单体。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的水溶性二醛官能化聚合物,其特征在于至少一种

单体A选自季铵化的丙烯酸二甲氨基乙酯、季铵化的甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、二烯丙基二甲氯化铵、丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵、甲基丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵及其混合物,并且二醛选自由以下组成的组:乙二醛、戊二醛、呋喃二醛、己二醛、丁二醛、二醛淀粉、2,2-二甲氧基乙醛、二环氧化合物及其混合物。

5. 根据权利要求1或2所述的水溶性二醛官能化聚合物,其特征在于所述至少一种非离子单体B选自丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯酰胺,并且二醛是乙二醛。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的水溶性二醛官能化聚合物,其特征在于,基于单体A和B的总重量,所述水溶性二醛官能化聚合物包含500至50,000ppm的化合物I。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的水溶性二醛官能化聚合物,其特征在于,基于单体A和B的总重量,所述水溶性二醛官能化聚合物包含500至50,000ppm的化合物II。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的水溶性二醛官能化聚合物,其特征在于,化合物II选自以下:N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N,N-异丙基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺及其混合物。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的水溶性二醛官能化聚合物,其特征在于,化合物I和化合物II之间的质量比为0.01至100。

10. 逐步制备水溶性二醛官能化聚合物的方法,其包括以下步骤:

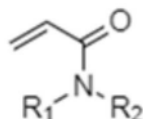
a) 形成包含至少第一部分(F1)的溶液(S1),所述第一部分(F1)含有(1)至少一种选自单体A和B的单体以及(2)至少一种选自化合物I和II的化合物;

至少一种单体A是阳离子单体或阴离子单体;

至少一种单体B是非离子单体;

至少一种化合物I选自以下:烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸,烯丙基二磺酸、甲基烯丙基二磺酸、其盐及其混合物;

至少一种化合物II具有式(1),其不同于至少单体B:



式 (1)

R_1 和 R_2 彼此独立地是氢原子或甲基、乙基、异丙基或 $\text{CH}_2\text{-OH}$ 基团;

R_1 和 R_2 不都是氢原子;

b) 将部分F1进行聚合1(P01)以形成第一梯度聚合物(PG1)的溶液;

c) 向包含PG1的溶液中加入第二部分(F2),所述第二部分(F2)含有(1)至少一种选自单体A和B的单体以及(2)至少一种选自化合物I和II的化合物;

d) 将部分F2在PG1上进行聚合2(P02),以便形成第二梯度聚合物(PG2)的溶液;

e) 向包含PG2的溶液中加入第三部分(F3),所述第三部分(F3)含有(1)至少一种选自单体A和B的单体以及(2)至少一种选自化合物I和II的化合物;

f) 将部分F3在PG2上进行聚合3(P03),以便形成包含基础聚合物的溶液;

g) 稀释包含基础聚合物的溶液,并使至少一种二醛与基础聚合物进行反应,以便获得水溶性二醛官能化聚合物;

部分F1、F2或F3中的至少一个含有至少一种单体A，
部分F1、F2或F3中的至少一个含有至少一种单体B，
部分F1、F2或F3中的至少一个含有至少一种化合物I，以及
部分F1、F2或F3中的至少一个含有至少一种化合物II；
单体A不同于阳离子单体和阴离子单体的混合物，
当单体A为阴离子单体时，水溶性二醛官能化聚合物不包含任何阳离子单体，
当单体A为阳离子单体时，水溶性二醛官能化聚合物不包含除化合物I之外的任何阴离子单体。

11. 根据权利要求10所述的方法，其特征在于，部分F1、F2或F3中的至少一个不同于其他部分。

12. 根据权利要求10或11所述的方法，其特征在于，在整个聚合过程中连续加入引发剂，并且二醛是乙二醛。

13. 根据权利要求10至12中任一项所述的方法，其特征在于，在聚合(P03)的步骤f)之后，所述方法包括10至100分钟的老化步骤。

14. 根据权利要求10至12中任一项所述的方法，其特征在于，二醛反应包括至少以下步骤：

- g1) 稀释包含基础聚合物的溶液，以便形成基础聚合物的稀释的溶液(SD1)；
- g2) 任选地将SD1的pH调节至至少10；
- g3) 将至少一种二醛加入到步骤g1)或g2)中所获得的溶液中，以便形成稀释的溶液(SD2)；
- g4) 任选地将步骤g3)中所获得的溶液酸化至pH为2至4，以便形成稀释的溶液(SD3)。

15. 纸或纸板的制造方法，其包括将根据权利要求1至9中任一项所述的水溶性二醛官能化聚合物加入到纤维的水溶液中，并形成纸张或纸板。

16. 根据权利要求1至9中任一项所述的水溶性二醛官能化聚合物在以下中的用途：在烃类的采收中；在钻井或固井中；在烃类井的增产中；在开放循环水处理中；在发酵醪液的处理中；在污泥的处理中；在建筑中；在木材的处理中；在水力组合物的处理中；在采矿业中；在化妆品的配方中；在洗涤剂的配方中；在纺织品生产中；在地热领域中；在卫生巾的制造中；或者在农业中。

17. 根据权利要求1至9中任一项所述的水溶性二醛官能化聚合物作为以下的用途：絮凝剂、凝结剂、粘合剂、固定剂、降粘剂、增稠剂、吸收剂、降摩擦剂、排水剂、电荷保留剂、脱水剂、调节剂、稳定剂、固定剂、成膜剂、施胶剂、超增塑剂、粘土抑制剂或分散剂。

新型聚合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型水溶性二醛官能化(有利地为乙二醛官能化)聚合物、其制备方法及其用途,特别是在纸或纸板的制造领域中的应用。

背景技术

[0002] 造纸行业一直在寻求其纸、纸板或类似物的制造方法的改进,特别是在成本削减、产率、生产力甚至最终产品性质方面。

[0003] 水溶性二醛官能化的聚丙烯酰胺被广泛用于造纸方法中,尤其用于提高这些纸的干强度。这些水溶性聚丙烯酰胺主要由非离子聚合物、阳离子聚合物、阴离子聚合物或两性离子聚合物制成,称为基础(base)聚合物,二醛在其上反应。

[0004] 文献US20110056640描述了一种造纸方法,该方法使用由二醛官能化合物(dialdehyde-functionalized)和丙烯酰胺/二烯丙基二甲基氯化铵共聚物之间的反应而产生的化合物。该方法只能改善排水性。

[0005] 申请人的文件FR2987375描述了一种改进的造纸方法,该方法涉及一种基础共聚物以及其与二醛的反应,该基础共聚物含有在基础共聚物单体的聚合过程中引入的多官能化合物,多官能化合物的引入使得纸的干强度和排水性能有所改进。

[0006] 文献US20170247489描述了使用三元共聚物的造纸方法,该三元共聚物通过将基础聚合物与乙二醛共聚而获得,该基础聚合物通过将含伯酰胺的单体和阳离子单体共聚而获得。

[0007] 文献US10,730,989涉及一种制备造纸用基于(甲基)丙烯酰胺共聚物的添加剂的方法。

[0008] 目前,二醛化方法(特别是乙二醛化)有两个主要问题。

[0009] 第一个问题是市场上可买到的二醛官能化的聚丙烯酰胺产品(特别是乙二醛官能化的)含有大量未反应的酰胺基团,这些酰胺基团可能在储存过程中与二醛(特别是乙二醛)反应,导致基础聚丙烯酰胺分子的连续交联,并降低产品的保存期。此外,在实践中,聚丙烯酰胺含有相对少量的离子单体,通常少于约5mol%,这限制了这些聚合物的离子电荷的贡献。

[0010] 第二个问题涉及用于停止二醛和基础聚合物之间反应的酸处理,这与水性聚合物溶液的粘度显著下降有关。由此获得的聚合物表现出降低的应用性能。

[0011] 申请人惊奇地发现,根据特定方法合成聚合物可以增加其分子量而不影响其粘度。与现有技术的解决方案相比,似乎基础聚合物分子量的增加赋予纸在干强度方面的改善的应用性能,同时改善了排水性,因此使得可以提升造纸机速度,从而提高了生产力。

[0012] 由本发明得到的聚合物的用途是产品性能改进,更具体地是干强度和排水特性改进的普遍原理的一部分。根据本发明的聚合物的更好的性能使得可以减少应用所需的产品的量,因此,这涉及减少与合成聚合物的制造和使用相关的温室气体排放,例如二氧化碳。

发明内容

[0013] 本发明涉及水溶性二醛官能化聚合物,其包含:

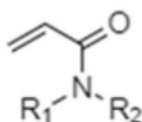
[0014] -至少一种单体A:阳离子单体或阴离子单体;

[0015] -至少一种单体B:非离子单体;

[0016] -至少一个结构化体系,其包含:

[0017] (i) 至少一种化合物I,其不同于至少一种单体A,该化合物I选自:烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸、烯丙基二磺酸、甲基烯丙基二磺酸、其盐及其混合物;

[0018] (ii) 至少一种式(1)的化合物II,其不同于至少一种单体B:



[0019]

式(1)

[0020] 其中 R_1 和 R_2 彼此独立地是氢原子、甲基、乙基、异丙基或 CH_2-OH 基团;

[0021] 其中 R_1 和 R_2 不都是氢原子(当 $\text{R}_2=\text{H}$ 时, $\text{R}_1\neq\text{H}$;当 $\text{R}_1=\text{H}$ 时, $\text{R}_2\neq\text{H}$);

[0022] -任选地,至少一种单体C:两性离子单体或疏水单体,

[0023] -任选地,至少一种交联剂,

[0024] -任选地,至少一种转移剂。

[0025] 该水溶性二醛官能化聚合物根据以下步骤获得:

[0026] a) 形成包含至少第一部分(F1)的溶液(S1),所述第一部分(F1)含有(1)至少一种选自单体A和B的单体以及(2)至少一种选自化合物I和II的化合物;

[0027] b) 将部分F1进行聚合1(P01)以形成第一梯度聚合物(PG1)的溶液;

[0028] c) 向包含PG1的溶液中加入第二部分(F2),该第二部分(F2)含有(1)至少一种选自单体A和B的单体以及(2)至少一种选自化合物I和II的化合物;

[0029] d) 将部分F2在PG1上进行聚合2(P02),以便形成第二梯度聚合物(PG2)的溶液;

[0030] e) 向包含PG2的溶液中加入第三部分(F3),该第三部分(F3)含有(1)至少一种选自单体A和B的单体以及(2)至少一种选自化合物I和II的化合物;

[0031] f) 将部分F3在PG2上聚合3(P03),以便形成包含基础聚合物的溶液;

[0032] g) 将包含基础聚合物的溶液进行稀释,并使至少一种二醛(有利地为乙二醛)与基础聚合物进行反应以获得水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化的),并且

[0033] 部分F1、F2或F3中的至少一个含有至少一种单体A,

[0034] 部分F1、F2或F3中的至少一个含有至少一种单体B,

[0035] 部分F1、F2或F3中的至少一个含有至少一种化合物I,以及

[0036] 部分F1、F2或F3中的至少一个含有至少一种化合物II。

[0037] 单体A仅是阳离子单体或仅是阴离子单体。单体A不是阳离子单体和阴离子单体的混合物。

[0038] 当单体A为阴离子单体时,水溶性二醛官能化聚合物不包含阳离子单体。

[0039] 当单体A为阳离子单体时,水溶性二醛官能化聚合物不包含除化合物I外的阴离子单体。

[0040] 本发明还涉及这种水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化)的制备方法。

[0041] 本发明还涉及使用该水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化)的纸或纸板的制造方法。

[0042] 本发明还涉及该水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛官能化)在以下中的用途:在烃(石油和/或天然气)的采收中;在钻井或固井(特别是烃类井)中;在烃类井(石油和/或天然气)的增产(stimulation)中,例如,在水力压裂、一致性(conformance)、分流中;在开放、封闭或半闭循环中的水处理中;在发酵醪液的处理中;在污泥的处理;在建筑中;在木材处理中;在水力组合物(混凝土、水泥、砂浆和骨料)的处理中;在采矿业中;在化妆品的配方中;在洗涤剂的配方中;在纺织生产中;在地热领域中;在卫生巾的制造中;或者在农业中。

[0043] 本发明还涉及根据本发明的聚合物作为以下的用途:絮凝剂、凝结剂、粘合剂、固定剂、降粘剂、增稠剂、吸收剂、降摩擦剂、排水剂、电荷保留剂、脱水剂、调节剂、稳定剂、固定剂、成膜剂、施胶剂、超增塑剂、粘土抑制剂或分散剂。

具体实施方式

[0044] “聚合物”用于表示使用至少两种不同的单体制备的共聚物,其具有至少一种单体A(阳离子单体或阴离子单体)和至少一种非离子单体B,以及包含至少一种化合物I和至少一种化合物II的结构化体系。任选地,聚合物可以包含至少一种两性离子单体和/或至少一种疏水单体和/或交联剂和/或转移剂。

[0045] 水溶性聚合物是指一种当其在25°C下以 $10\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 的浓度在去离子水中搅拌溶解时,产生没有不溶性颗粒的水溶液的聚合物。

[0046] 在本发明中,第一梯度聚合物和第二梯度聚合物是预聚物。

[0047] 在整个说明书中,使用Brookfield粘度计在25°C下在水溶液中测量粘度。

[0048] 在本说明书中,认为本领域技术人员能够根据待测量的粘度范围确定合适的Brookfield粘度计模块和速度。事实上,这种测量是本领域技术人员的公知常识的一部分。

[0049] 根据本发明,“X和/或Y”表示“X”,或“Y”,或“X和Y”。

[0050] 不同公开实施方案之间的所有可能的组合,无论这些是优选实施方案还是作为示例给出的实施方案,都是本发明的一部分。此外,当给出数值范围时,端点值被包括在这些范围内。本公开还包括端点值和这些数值范围之间的所有组合。例如,数值范围“1-20,优选5-15”包括“1-5”、“1-15”、“5-20”和“15-20”的范围,以及数值1、5、15和20的公开。

[0051] 在下文中,根据本发明的方法获得的水溶性基础聚合物在其根据步骤g)与二醛(有利地为乙二醛)反应之前被称为基础聚合物。

[0052] 水溶性二醛官能化聚合物(有利地,乙二醛化)

[0053] 本发明涉及水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化),其特征在于其获得方法。

[0054] 根据本发明的水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化)包含(有利地由以下组成):

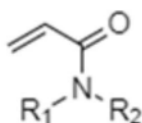
[0055] -至少一种单体A:阳离子单体或阴离子单体;

[0056] -至少一种单体B:非离子单体;

[0057] -至少一个结构化体系,其包含:

[0058] (i) 至少一种化合物I,其不同于至少一种单体A,该化合物I选自:烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸、烯丙基二磺酸、甲基烯丙基二磺酸、其盐及其混合物;

[0059] (ii) 至少一种式(1)的化合物II,其不同于至少一种单体B:



[0060]

式(1)

[0061] R_1 和 R_2 彼此独立地是氢原子、甲基、乙基、异丙基或 $\text{CH}_2\text{-OH}$ 基团;

[0062] 其中 R_1 和 R_2 不都是氢原子(当 $R_2=\text{H}$ 时, $R_1\neq\text{H}$;当 $R_1=\text{H}$ 时, $R_2\neq\text{H}$);

[0063] -至少一种二醛,有利地为乙二醛,

[0064] -任选地,至少一种单体C:两性离子单体或疏水单体,

[0065] -任选地,至少一种交联剂,

[0066] -任选地,至少一种转移剂。

[0067] 单体A仅是阳离子单体或仅是阴离子单体。单体A不是阳离子单体和阴离子单体的混合物。

[0068] 当单体A为阴离子单体时,水溶性二醛官能化聚合物不包含阳离子单体。

[0069] 当单体A为阳离子单体时,水溶性二醛官能化聚合物不包含除化合物I外的阴离子单体。

[0070] 单体组成

[0071] 单体A

[0072] 根据本发明的水溶性二醛官能化聚合物(有利的为乙二醛化)是合成聚合物。该水溶性二醛官能化聚合物可以包含一种或多种阳离子单体,或一种或多种阴离子单体(称为“一种或多种单体A”)。

[0073] 有利地,一种或多种阳离子单体A可以具体选自乙烯基型单体,优选选自具有铵官能团(有利地为季铵)的丙烯酰胺、丙烯酸、烯丙基或马来酸单体。具体地,以非限制性的方式,可以引用以下内容:季铵化的丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEA)、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)、二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC)、丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵(APTAC)和甲基丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵(MAPTAC)及其混合物。优选地,阳离子单体A是二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC)。

[0074] 水溶性二醛官能化的聚合物(有利地为乙二醛化)有利地包含1至60mol%,优选3至40mol%,更优选4至30mol%的一种或多种阳离子单体A;构成水溶性二醛官能化聚合物达到100mol%的一种或多种剩余单体选自单体B和/或单体C,优选选自单体B。

[0075] 本领域技术人员知道如何制备季铵化单体,例如通过R-X型的卤代烷,R是烷基(有利地为 $\text{C}_1\text{-C}_3$)且X是卤素(R-X具体可以是氯甲烷)。此外,本发明还包括DADMAC、APTAC和MAPTAC型单体,其反离子卤化物是氟化物、溴化物或碘化物而不是氯化物。

[0076] 有利地,一种或多种阴离子单体A可以选自一个大组。这些单体可以具有乙烯基官能团,特别是丙烯酸、马来酸、富马酸、丙二酸、衣康酸或烯丙基。这些单体也可以含有羧酸

根、膦酸根、磷酸根、磺酸根或另一种带阴离子电荷的基团。属于这类的优选单体是例如：丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、丙烯酰胺基十一酸、3-丙烯酰胺基3-甲基丁酸、马来酸酐、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸(ATBS)、乙烯基磺酸、乙烯基膦酸、甲基丙烯酸2-磺基乙酯、甲基丙烯酸磺基丙酯、丙烯酸磺基丙酯、烯丙基膦酸、苯乙烯磺酸、2-丙烯酰胺基-2-二磺酸甲基丙烷酸、其盐及其混合物。优选地，该阴离子单体A是丙烯酸或衣康酸，甚至更优选为丙烯酸。

[0077] 因此，在本发明的特定实施方案中，一种或多种阴离子单体可以成盐。

[0078] 成盐是指阴离子单体A的 $-R(O)-OH$ 型(其中 $R=P, S$ 或 C)的至少一个酸官能团的质子被金属阳离子取代以形成 $-R(O)-OX$ 型(X 是金属阳离子)的盐的替代过程。换句话说，非成盐形式对应于单体的酸形式，例如在羧酸官能团的情况下的 $R-C(=O)-OH$ ，而单体的成盐形式对应于 $R-C(=O)-O-X^+$ 形式， X^+ 对应于碱金属阳离子。水溶性二醛官能化聚合物的酸官能团可以部分或全部成盐。

[0079] 成盐形式有利地对应于碱金属盐($Li, Na, K\cdots$)、碱土金属盐($Ca, Mg\cdots$)或铵盐(例如铵离子或叔铵)。优选的盐是钠盐。

[0080] 成盐可以在聚合之前或之后进行。

[0081] 水溶性二醛官能化的阴离子聚合物(有利地为乙二醛化)有利地包含1至99mol%，优选2至70mol%，更优选3至50mol%，甚至更优选5至35mol%的一种或多种阴离子单体A。构成水溶性二醛官能化聚合物达到100mol%的一种或多种剩余单体选自单体B和/或单体C，优选选自单体B。

[0082] 在本发明的特定实施方案中，当阴离子单体A是2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(ATBS)时，该阴离子单体是其水合形式。水合形式是ATBS的一种特殊形式，其可以通过ATBS单体的受控结晶来获得。文献US10,759,746描述了ATBS的这种水合形式。

[0083] 在根据本发明的优选实施方案中，单体A优选为阳离子单体。

[0084] 单体B

[0085] 水溶性二醛官能化聚合物(有利的为乙二醛化)可以包含一种或多种非离子单体(称为“一种或多种单体B”)。

[0086] 有利地，非离子单体B可以具体选自包含水溶性乙烯基单体的组。属于这类的优选单体是，例如，丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯酰胺及其混合物。优选地，该单体是丙烯酰胺。

[0087] 水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化)有利地包含40至99mol%，优选30至98mol%，更优选60至97mol%，甚至更优选70至96mol%的非离子单体B。

[0088] 单体C

[0089] 水溶性二醛官能化的聚合物(有利地为乙二醛化)可以包含一种或多种两性离子单体或疏水单体(称为“一种或多种单体C”)。

[0090] 两性离子单体是总电荷为零的离子单体。事实上，两性离子单体具有相同的阳离子电荷数和阴离子电荷数。

[0091] 有利地，可以在本发明的上下文中使用的一种或多种两性离子单体，该两性离子单体可以特别选自乙烯基型形态(motif)的衍生物，尤其是丙烯酰胺、丙烯酸、烯丙基或马来酸。优选地，该单体包含胺或季铵官能团和羧酸(或羧酸根)、磺酸(或磺酸根)或磷酸(或磷酸根)型官能团。该一种或多种两性离子单体可选自以下：丙烯酸二甲氨基乙酯衍生物，

例如,2-((2-9(丙烯酰氧基)乙基)二甲基铵)乙烷-1-磺酸酯,可以特别提及但不限于,3-((2-(丙烯酰氧基)乙基)二甲基铵)丙烷-1-磺酸酯、4-((2-(丙烯酰氧基)乙基)二甲基铵)丁烷-1-磺酸酯、[2-(丙烯酰氧基)乙基](二甲基铵)乙酸酯,甲基丙烯酸二甲氨基乙酯的衍生物,例如2-((2-(甲基丙烯酰氧基)乙基)二甲基铵)乙烷-1-磺酸酯、3-((2-(甲基丙烯酰氧基)乙基)二甲基铵)丙烷-1-磺酸酯、4-((2-(甲基丙烯酰氧基)乙基)二甲基铵)丁烷-1-磺酸酯、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基](二甲基铵)乙酸酯,二甲基氨基乙丙基丙烯酰胺(epropylacrylamide dimethylamino)的衍生物,例如2-((3-丙烯酰胺基丙基)二甲基铵)乙烷-1-磺酸酯、3-((3-丙烯酰胺基丙基)二甲基铵)丙烷-1-磺酸酯、4-((3-丙烯酰胺基丙基)二甲基铵)丁烷-1-磺酸酯、[3-(丙烯酰基)氧基]丙基](二甲基铵)乙酸酯([3-(acryloyl)oxy)propyl](dimethylammonio)acetate),二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺,或者甚至其衍生物例如2-((3-甲基丙烯酰胺基丙基)二甲基铵)乙烷-1-磺酸酯、3-((3-甲基二甲基铵)丙烷-1-磺酸酯(3-((3-me dimethylammonio)propane-1-sulfonate)、4-((3-甲基丙烯酰胺基丙基)二甲基铵)丁烷-1-磺酸酯和[3-(甲基丙烯酰氧基)](二甲基铵)乙酸丙酯及其混合物。

[0092] 申请人在文献W02021123599中描述了其他两性离子单体。

[0093] 根据本发明的水溶性二醛官能化聚合物有利地包含0.001至30mol%,优选0.01至20mol%,更优选0.1至15mol%的两性离子单体。

[0094] 有利地,一种或多种疏水单体C可以选自由以下组成的组:具有 C_4 - C_{30} 烷基链、芳基烷基(C_4 - C_{30} 烷基, C_4 - C_{30} 芳基)的丙氧基化、乙氧基化或乙氧基化和丙氧基化的(甲基)丙烯酸酯;具有 C_1 - C_3 烷基链、芳基烷基(C_4 - C_{30} 烷基, C_4 - C_{30} 芳基)、或二烷基(C_4 - C_{30} 烷基)的丙氧基化的、乙氧基化的、乙氧基化的和丙氧基化的(甲基)丙烯酰胺的衍生物;烷基芳基磺酸酯(C_4 - C_{30} 烷基, C_4 - C_{30} 芳基),或具有 C_4 - C_{30} 烷基链、芳基烷基(C_4 - C_{30} 烷基, C_4 - C_{30} 芳基)的丙氧基化、乙氧基化或乙氧基化和丙氧基化的(甲基)丙烯酰胺的单取代或二取代酰胺;具有 C_4 - C_{30} 烷基链、芳基烷基(C_4 - C_{30} 烷基, C_4 - C_{30} 芳基),或 C_4 - C_{30} 二烷基的丙氧基化、乙氧基化、乙氧基化和丙氧基化的(甲基)丙烯酰胺的衍生物;烷基芳基磺酸酯(C_4 - C_{30} 烷基, C_4 - C_{30} 芳基)及其混合物。

[0095] 水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化的)通常包含少于1mol%的疏水单体C。水溶性二醛官能化聚合物可以不含疏水单体C。

[0096] 当根据本发明的水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化)包含一种或多种疏水单体C时,它们以使得聚合物保持水溶性的量存在。

[0097] 本领域技术人员将调节不同单体的量,使得其在水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化)的制备过程中不超过100mol%。优选地,单体A和B代表水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化)的100mol%的单体。

[0098] 结构化体系

[0099] 水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化)的结构化体系包含:

[0100] (i) 至少一种化合物I;

[0101] (ii) 至少一种化合物II。

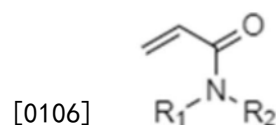
[0102] 化合物I选自以下:烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸、二磺酸烯丙基酸(disulfonic ally acid)、二磺酸甲基烯丙基酸(disulfonic methallyl acid)、其盐及其混合物。优选

地,化合物I是甲基烯丙基磺酸,例如甲基烯丙基磺酸钠。

[0103] 成盐形式有利地对应于碱金属盐(Li、Na、K...)、碱土金属盐(Ca、Mg...)或对应于铵盐(例如,铵离子或叔铵)。优选的盐是钠盐。

[0104] 基于水溶性二醛官能化聚合物的单体A和B(+任选单体C)的总重量,水溶性二醛官能化聚合物有利地包含500至50,000ppm,优选1,000至20,000ppm,更优选2,000至10,000ppm的化合物I。

[0105] 本发明上下文中所使用的化合物II具有式(1)：



式(1)

[0107] R_1 和 R_2 彼此独立地是氢原子、甲基、乙基、异丙基或 $\text{CH}_2\text{-OH}$ 基团；

[0108] R_1 和 R_2 不都是氢原子(当 $R_2=\text{H}$ 时, $R_1\neq\text{H}$ ；当 $R_1=\text{H}$ 时, $R_2\neq\text{H}$)。

[0109] 化合物II有利地选自以下：N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺(N,N-dethylacrylamide)、N,N-异丙基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺及其混合物。优选地,化合物II是N,N-二甲基丙烯酰胺。

[0110] 基于水溶性二醛官能化聚合物的单体A和B(+任选单体C)的总重量,根据本发明的水溶性二醛官能化聚合物有利地包含500至50,000ppm,优选1,000至20,000ppm,更优选2,000至10,000ppm的化合物II。

[0111] 在水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化)中,化合物I和化合物II之间的质量比有利地为0.01至100,优选在0.1至10。

[0112] 在根据本发明的优选实施方案中,化合物I的量大于化合物II的量。因此,化合物I和化合物II之间的质量比有利地大于1且小于或等于100,优选大于1且小于或等于10。

[0113] 任选的

[0114] 水溶性二醛官能化聚合物(有利的为乙二醛化)可以进一步包含至少一种交联剂。该交联剂可以选自聚乙烯不饱和单体(最少具有两个不饱和官能团),例如,乙烯基官能团,特别是烯丙基官能团、丙烯酸官能团,或者选自具有至少两个环氧官能团的单体。例如,可以引用亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、三烯丙基胺、四烯丙基氯化铵、1,2-二羟基亚乙基双(N-丙烯酰胺)及其混合物。优选地,该交联剂是亚甲基双丙烯酰胺(MBA)。

[0115] 基于水溶性二醛官能化聚合物的单体A和B(+任选地,单体C)的总重量,水溶性二醛官能化聚合物中交联剂的量有利地为5至5,000ppm,更优选50至3,000ppm。

[0116] 在根据本发明的特定实施方案中,水溶性二醛官能化的聚合物(有利地为乙二醛化)不包含交联剂。

[0117] 根据本发明的水溶性二醛官能化聚合物(有利的为乙二醛化)还可以包含至少一种例如选自以下的转移剂：甲醇、异丙醇、次磷酸钠、2-巯基乙醇及其混合物。其他转移剂包括黄原酸盐、二硫代碳酸盐、二硫代氨基甲酸盐和三硫代碳酸盐型及其混合物,优选为次磷酸钠。

[0118] 基于水溶性二醛官能化聚合物的单体A和B(+任选地,单体C)的总重量,水溶性二

醛官能化聚合物中转移剂的量有利地为10至10,000ppm,更优选50至5,000ppm。

[0119] 在根据本发明的特定实施方案中,水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化)不包含转移剂。

[0120] 基础聚合物的物理性质

[0121] 基础聚合物的重均分子量有利地为1,000,000至25,000,000道尔顿,优选2,000,000至15,000,000道尔顿,更优选2,000,000至10,000,000道尔顿,例如3,000,000至10,000,000道尔顿。这是重均分子量。

[0122] 重均分子量优选通过凝胶渗透色谱与Mall's检测器结合来测量。

[0123] 基础聚合物有利地以液体形式获得和使用。

[0124] 包含基础聚合物的溶液的粘度有利地为1,000至50,000cps,优选2,000至20,000cps,例如5,000至20,000cps。

[0125] 可再生来源

[0126] 在根据本发明的优选实施方案中,使用至少部分可再生的非化石来源的单体来制备水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化)。

[0127] 在本发明的上下文中,术语“可再生的非化石来源的”表示源自生物质或合成气体(syngas)的化合物的来源,即,对一种或多种天然的非化石来源的原材料进行一种或多种化学转化的结果。术语“生物源的(bio-sourced)”或“生物资源的(bio-resourced)”也可用于表示化合物的可再生的非化石来源。化合物的可再生的非化石来源包括来自循环经济的可再生的非化石原料,并且其在来自生物质的材料(例如,来自聚合物解聚或来自热解油转化的材料)的再循环过程中已经预选被再循环一次或多次。

[0128] 根据本发明,“至少部分可再生的非化石来源”是指基于所述化合物的总碳重量,生物源碳的含量为5重量%至100重量%,优选至少30%,更优选至少50%,甚至更优选至少70%,更优选至少90%,甚至更优选至少100%生物源碳。

[0129] 在本发明的上下文中,标准ASTM D6866-21,方法B,被用于表征化合物的生物源性质,并用于确定所述化合物的生物源含量。该值以基于所述化合物中碳的总重量的生物源碳的重量百分比表示。

[0130] 梯度

[0131] 根据本发明的基础聚合物和水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化)是梯度聚合物。

[0132] 具有梯度结构的聚合物是由至少两种单体组成的聚合物,其中单体组成的变化是逐渐的,不像嵌段聚合物会经历组成的突然变化,也不像无规聚合物没有组成的连续变化。在梯度聚合物中,由于组成在聚合物链的长度上逐渐变化,较少观察到链间和链内排斥。

[0133] 该梯度可以由自发的或强制的梯度形成。自发梯度聚合是由于单体反应性的差异。强制梯度聚合包括在整个聚合时间内改变所引入的单体组成。

[0134] 强制方法包括(1)将第一部分单体引入到反应器中,(2)加入至少一种有利地不同于第一部分的额外的单体部分,以及(3)将引入到反应器中的单体进行聚合。单体在引入第一部分时开始进行聚合。

[0135] 加入额外的单体部分可以与将第一部分单体引入到反应器中并行进行(因此,部分的引入可以同时开始和结束)。或者,开始将第一单体(第一部分)进料到反应器中可以在

开始加入第二单体部分之前。或者,可以同时引入第一部分和第二部分,但是加入第二部分所用的时间可以比将第一部分加入到反应器中所用的时间长。该实施方案也适用于具有至少3个单体部分的方法。

[0136] 根据本发明的方法,所获得的水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化)通过单体的逐步加入形成,也就是说,优选为强制梯度。

[0137] 根据本发明的方法包含第一部分(F1)和至少两个额外部分(F2和F3)。该方法的部分F1、F2和F3中的至少一个不同于其他部分。优选地,部分F1、F2和F3是不同的。不同的部分是指由不同的单体(单体的比率和/或性质)和/或化合物I和II(化合物I和II的比率和/或性质)组成的部分。

[0138] 聚合方法

[0139] 水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化)的逐步聚合方法包括以下步骤:

[0140] a) 形成包含至少第一部分(F1)的溶液(S1),该第一部分(F1)含有(1)至少一种选自单体A和B的单体以及(2)至少一种选自化合物I和II的化合物;

[0141] b) 将部分F1进行聚合1(P01)以形成第一梯度聚合物(PG1)的溶液;

[0142] c) 向包含PG1的溶液中加入第二部分(F2),该第二部分(F2)含有(1)至少一种选自单体A和B的单体以及(2)至少一种选自化合物I和II的化合物;

[0143] d) 将部分F2在PG1上进行聚合2(P02),以便形成第二梯度聚合物(PG2)的溶液;

[0144] e) 向包含PG2的溶液中加入第三部分(F3),该第三部分(F3)含有(1)至少一种选自单体A和B的单体以及(2)至少一种选自化合物I和II的化合物;

[0145] f) 将部分F3在PG2上进行聚合3(P03),以便形成包含基础聚合物的溶液;

[0146] g) 稀释包含基础聚合物的溶液,并使至少一种二醛(有利地为乙二醛)和基础聚合物反应以获得水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化)

[0147] 并且部分F1、F2或F3中的至少一个含有至少一种单体A,

[0148] 部分F1、F2或F3中的至少一个含有至少一种单体B,

[0149] 部分F1、F2或F3中的至少一个含有至少一种化合物I,以及

[0150] 部分F1、F2或F3中的至少一个含有至少一种化合物II。

[0151] 该方法可以包括加入额外的部分,但是在二醛反应的步骤g)之后不再加入额外部分。

[0152] 可能的是,根据本发明的方法所获得的聚合物的改进性能可能是由于聚合是逐步且连续进行的,即没有中断。

[0153] “逐步地”是指将基础聚合物的单体在多个部分中进行聚合,也没有被中断,即部分被连续地加入并且聚合不停止。不同的步骤a)至f)逐步进行。换句话说,可以倾倒(以流动形式)第一部分单体并进行聚合以形成第一梯度聚合物PG1,该第一梯度聚合物PG1继续与部分F2进行聚合以形成梯度聚合物PG2,该梯度聚合物PG2本身继续与部分F3进行聚合,以便在聚合结束时获得基础聚合物。部分F1、F2和F3中的至少一个不同于其他部分。优选地,部分F1、F2和F3是不同的。在聚合方法中加入不同的部分允许在基础聚合物组成中获得梯度。

[0154] 在特定实施方案中,聚合可以在P01和/或P02之后停止,并在不同的位置继续。在该实施方案中,将加入到在前面一个或多个步骤中形成的梯度聚合物 PG_X 中的部分 F_{X+1} ($X=$

1或2) 进行聚合并与 PG_x 相互作用以形成 PG_{x+1} , 该过程在以下步骤中继续以最终获得基础聚合物。在聚合完成后, 对基础聚合物连续进行步骤g) 直到聚合结束时或另一时间(稍后)。优选地, 该过程是连续进行的。换句话说, 用于步骤g) 的基础聚合物不再继续聚合。然而, 对于用于步骤g) 的基础聚合物进行了改变其化学结构的后处理。步骤g) 有利地在与聚合不同的反应器中进行, 因为其需要稀释包含基础聚合物的溶液。有利地在水中进行基础聚合物的稀释。

[0155] 在根据本发明的聚合方法中, 不同部分的单体的摩尔百分比总和等于水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化) 的单体的摩尔百分比总和。

[0156] 步骤a), 形成包含第一部分(F1) 的溶液(S1)

[0157] 溶液(S1)

[0158] 溶液(S1) 通常由以下组成:

[0159] -溶剂;

[0160] -引发剂;

[0161] -第一部分F1。

[0162] 溶剂有利地是水, 或单体和原料聚合物可溶于其中的溶剂。优选地, 该溶剂是水。

[0163] 所用的聚合引发剂可以是在聚合条件下离解成自由基的任何化合物, 例如: 有机过氧化物、氢过氧化物、过氧化氢、过硫酸盐、偶氮化合物和氧化还原对。优选使用水溶性引发剂。在某些情况下, 使用各种聚合引发剂的混合物是有利的, 例如, 氧化还原催化剂和偶氮化合物的混合物。优选地, 聚合引发剂是过硫酸盐。

[0164] 在一个特定实施方案中, 通过在聚合罐中混合溶剂、引发剂和部分F1来形成溶液S1。

[0165] 在该特定实施方案中, 部分F1可以一次性全部、分多份加入或倾倒(以流动形式)(即逐渐且连续地(例如逐滴)) 加入到溶剂/引发剂混合物中。优选地, 部分F1一次性全部加入到聚合罐中。

[0166] 在本发明的特定实施方案中, 将引发剂和部分F1倾倒(以流动形式) 到包含溶剂的聚合罐中。它们可以单独加入, 或预先混合。优选地, 它们单独加入。

[0167] 在本发明的优选实施方案中, 引发剂在整个聚合过程中连续加入。在这种情况下, 在不同的聚合步骤过程中以及在不同梯度聚合物(PG1和PG2) 和基础聚合物的可能的老化步骤中, 引发剂有利地与不同的部分并行加入。

[0168] 在本发明的该优选实施方案中, 倾倒引发剂的持续时间为50分钟至560分钟, 优选130分钟至430分钟。

[0169] 第一部分(F1)

[0170] 有利地, 基于水溶性二醛官能化聚合物的单体(A+B+任选C) 的总重量, 部分F1包含10至45重量%, 优选15至40重量%的单体(A和/或B, +任选C)。

[0171] 基于部分F1中单体的总摩尔数, 部分F1有利地包含0至65mol%, 优选5至55mol%的单体A(有利地为阳离子单体)。

[0172] 基于部分F1中单体的总摩尔数, 部分F1有利地包含35至100mol%, 优选45至95%的非离子单体B。

[0173] 基于水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化) 的单体A和B(+任选单体C) 的

总重量,部分F1有利地包含250至30,000ppm,优选500至10,000ppm,更优选1,000至7,000ppm的化合物I。

[0174] 基于水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化)的单体A和B(+任选单体C)的总重量,部分F1有利地包含250至30,000ppm,优选500至10,000ppm,更优选1,000至5,000ppm的化合物II。

[0175] 部分F1中所包含的不同的单体和化合物有利地以溶液形式加入。这些溶液可以单独或以混合物形式一次性全部、分多份加入或倾倒(以流动形式)(即逐滴)加入到聚合物罐中,以便形成溶液S1。优选地,以混合物形式且一次性全部加入。

[0176] 当倾倒(以流动形式)部分F1时,该倾倒有利地持续10分钟至80分钟,优选40分钟至70分钟。

[0177] 在优选实施方案中,在加入引发剂之前,在反应器(聚合罐)中制备部分F1。

[0178] 在优选实施方案中,部分F1含有至少一种单体A、至少一种单体B、至少一种化合物I以及至少一种化合物II。

[0179] 步骤b),将部分F1进行聚合以形成第一梯度聚合物(PG1)

[0180] 聚合物1(P01)

[0181] 在聚合P01之前,聚合罐中的空气可以用惰性气体(例如氮气或氩气)代替。

[0182] 聚合P01通常是自由基聚合。可以使用聚合引发剂,特别是在聚合条件下离解成自由基的引发剂。

[0183] 聚合P01通常在70至90°C,优选75至85°C的温度下开始,然后使用冷却装置控制聚合温度以便不超过95°C。

[0184] 聚合P01通常持续10至80分钟,优选40分钟至70分钟。

[0185] 有利地,当第一单体、溶剂和引发剂接触时,聚合有利地开始,换句话说,聚合P01的持续时间有利地对应于部分F1的倾倒的持续时间。

[0186] 梯度聚合物(PG1)

[0187] 在聚合P01结束时,获得梯度聚合物(PG1)。

[0188] 在根据本发明的特定实施方案中,梯度聚合物PG1被放置老化5分钟至60分钟,优选10分钟至30分钟。

[0189] “放置老化”是指在聚合结束后,介质的温度保持在80至90°C,以便能够通过聚合物内部支化现象增加粘度。老化的定义适用于聚合方法的所有步骤。步骤c)向包含PG1的溶液中加入第二部分(F2)

[0190] 第二部分F2

[0191] 有利地,基于水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化)的单体(A+B,+任选C)的总重量,部分F2包含30至80重量%,优选40至70重量%的单体(A和/或B,+任选C)。

[0192] 基于部分F2中单体的总摩尔数,部分F2有利地包含0至50mol%,优选0至40mol%的单体A(有利地为阳离子单体)。

[0193] 基于部分F2中单体的总摩尔数,部分F2有利地包含0至100mol%,优选60至100mol%的非离子单体B。

[0194] 基于水溶性二醛官能化聚合物(有利地乙二醛化)的单体A和B(+任选的单体C)的总重量,部分F2有利地包含250至30,000ppm,优选500至10,000ppm,更优选1,000至5,

000ppm的化合物I。

[0195] 相对于水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化)的A和B单体(+任选地,C单体)的总重量,部分F2有利地包含250至30,000ppm,优选500至10,000ppm,更优选1,000至5,000ppm的化合物II。

[0196] 部分F2中所包含的不同的单体和化合物有利地以溶液的形式加入。这些溶液可以单独或以混合物形式一次性全部、分多份加入或倾倒(以流动形式)加入到聚合物罐中。优选地,以混合物的形式且倾倒(以流动形式)加入。

[0197] 当倾倒(以流动形式)部分F2时,该倾倒有利地持续10分钟至100分钟,优选30分钟至90分钟。

[0198] 以流动形式(例如逐滴)加入部分F2允许控制反应的放热,否则即使在使用冷却器时,反应的放热也可能过高。

[0199] 在优选实施方案中,部分F2含有至少一种单体A、至少一种单体B、至少一种化合物I以及至少一种化合物II。

[0200] 步骤d),将部分F2在PG1上进行聚合以形成第二梯度聚合物(PG2)

[0201] 聚合(P02)

[0202] 聚合P02作为聚合P01的延续进行;聚合P02在相同的时间和温度条件(有利地为70至90°C)下进行。

[0203] 聚合P02有利地持续10分钟至100分钟,优选30至90分钟。

[0204] 聚合P02在加入部分F2的第一单体时开始。

[0205] 有利地,聚合P02的持续时间对应于部分F2的倾倒的持续时间。

[0206] 梯度聚合物(PG2)

[0207] 在聚合P02结束时,获得梯度聚合物(PG2)。

[0208] 在本发明的特定实施方案中,梯度聚合物PG2被放置老化5分钟至60分钟,优选10分钟至30分钟。

[0209] 步骤e)向包含PG2的溶液中加入第三部分(F3)

[0210] 部分F3

[0211] 有利地,基于水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化)的单体(A+B+任选C)的总重量,部分F3包含5至40重量%,优选10至30重量%的单体(A和/或B+任选C)。

[0212] 基于部分F3中单体的总摩尔数,部分F3有利地包含0至50mol%,优选0至35mol%的单体A(有利地为阳离子单体)。

[0213] 基于部分F3中单体的总摩尔数,部分F3有利地包含50至100mol%,优选65至100mol%的非离子单体B。

[0214] 基于水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化)的单体A和B(+任选单体C)的总重量,部分F3有利地包含0至10,000ppm,优选10至5000ppm,更优选20至1,000ppm的化合物I。

[0215] 基于水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化)的单体A和B(+任选单体C)的总重量,部分F3有利地包含0至10,000ppm,优选0至1,000ppm的化合物II。

[0216] 部分F3中所包含的不同的单体和化合物有利地以溶液的形式加入。这些溶液可以单独或以混合物的形式一次性全部、分多份加入或倾倒(以流动形式)(即逐滴)加入到聚合

物罐中。优选地,以混合物的形式且倾倒(以流动形式)加入。

[0217] 当部分F3被倾倒(以流动形式)时,该倾倒有利地持续10分钟至100分钟,优选30分钟至90分钟。

[0218] 以流动形式(例如逐滴)加入部分F3允许控制反应的放热,否则即使在使用冷却器时,反应的放热也可能过高。

[0219] 在优选实施方案中,部分F3含有至少一种单体B和至少一种化合物I。

[0220] 在实施方案中,部分F3中化合物I的量小于500ppm,优选小于300ppm,优选小于200ppm,甚至更优选小于100ppm。

[0221] 这样少的量使得能够达到基础聚合物以及随后的最终水溶性二醛官能化聚合物的所需的物理性质和独特性质。

[0222] 步骤f),将部分F3在PG2上进行聚合以形成水溶性二醛官能化聚合物聚合(P03)

[0223] 聚合P03作为聚合P02的延续进行;聚合P03在与P02相同的时间和温度条件(有利地在70至90°C下进行10至100分钟,优选30至90分钟)下进行。

[0224] 聚合P03在加入部分F3的第一单体时开始。

[0225] 有利地,聚合P03的持续时间对应于部分F3的倾倒的持续时间。

[0226] 在聚合P03结束时,获得基础聚合物。

[0227] 在根据本发明的特定实施方案中,在除去残余单体之前,让基础聚合物被放置老化5分钟至60分钟,优选10分钟至30分钟。

[0228] 通过加入过量的引发剂和/或水来停止反应;该步骤用于消除包含基础聚合物的溶液中可能存在的残余单体。

[0229] 任选步骤

[0230] 根据本发明的方法还可以包括额外步骤,并且不限于上述步骤。

[0231] 在本发明的特定实施方案中,根据本发明的聚合方法可以包括加入构成基础聚合物的额外部分。

[0232] 在本发明的优选实施方案中,在聚合P03的步骤f)之后且在步骤g)之前,让基础聚合物被放置老化10分钟至100分钟,优选30分钟至90分钟。在加入补充部分的情况下,老化在最后的聚合步骤之后且在步骤g)之前进行。

[0233] 在本发明的特定实施方案中,交联剂和/或转移剂在上述至少一个步骤过程中被加入。

[0234] 在本发明的特定实施方案中,交联剂在部分F1和/或部分F2中加入。

[0235] 当加入交联剂时,该交联剂有利地选自上述交联剂。

[0236] 当加入交联剂时,基于水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化)(单体A、B和任选C)的总重量,交联剂的量有利地为5至5,000ppm,优选50至3,000ppm。

[0237] 在本发明的特定实施方案中,转移剂在部分F1和/或部分F2中加入。

[0238] 当加入转移剂时,该转移剂有利地选自上述转移剂。

[0239] 当加入转移剂时,基于水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化)(单体A、B和任选C)的总重量,转移剂的量有利地为10至10,000ppm,优选50至5,000ppm。

[0240] 步骤g),基础聚合物的二醛化(有利地为乙二醛化)

[0241] 有利地,二醛官能化反应(有利地为乙二醛化)包括至少以下连续步骤:

[0242] g1) 稀释 (有利地在水中) 包含基础聚合物的溶液, 以便形成基础聚合物的稀释的溶液 (SD1);

[0243] g2) 任选地将SD1的pH调节至至少10;

[0244] g3) 向步骤g1) 或g2) 中所获得的溶液中加入至少一种二醛, 以形成稀释的溶液 (SD2);

[0245] g4) 任选地将步骤g3) 中所获得的溶液酸化至pH为2至4, 优选2.5至3.5, 以便形成稀释的溶液 (SD3)。

[0246] 有利地, 在步骤g1) 中, 稀释的溶液 (SD1) 中基础聚合物的量为1至15重量%, 优选2至13重量%。稀释有利地在水中进行。

[0247] 有利地, 在步骤g3) 中加入的二醛选自包含以下的组: 乙二醛、戊二醛、呋喃二醛、己二醛、丁二醛、二醛淀粉、2,2-二甲氧基乙醛、二环氧化合物及其混合物。优选地, 该二醛是乙二醛。

[0248] 有利地, 基于单体A和B (任选C) 的总重量, 二醛的质量浓度为5至30%, 优选10至25%, 更优选15至20%。

[0249] 有利地, 步骤g3) 在搅拌下在反应器中于19至26°C的温度下进行。优选地, 在g2) 之后, 将开始加入二醛时的pH保持在10至11, 例如, 用10重量%的苏打水溶液。在步骤g3) 中二醛和基础聚合物之间的反应之后, 水溶液的粘度增加。

[0250] 在根据本发明的特定实施方案中, 当不进行g2) 时, 在步骤g3) 结束时, 例如, 用10重量%的苏打水溶液将pH调节至至少8, 在整个步骤g3) 中保持该pH。

[0251] 在本发明的特定实施方案中, 稀释的溶液 (SD2) 被直接使用并被注入到纸浆中。

[0252] 步骤g3) 有利地持续2分钟至90分钟, 优选地, 5至75分钟。

[0253] 在达到所需的粘度后, 可以进行步骤g4)。

[0254] 步骤g4) 优选在19至26°C的温度下在反应器中优选在搅拌下通过加入酸 (例如浓硫酸) 进行。

[0255] 有利地, 二醛化反应 (有利地为乙二醛化) 通过测量粘度、浊度、 δP ... 等来监控。

[0256] 在步骤g4) 或g3) 结束时, 获得水溶性二醛官能化聚合物 (有利地为乙二醛化)。

[0257] 在本发明的特定实施方案中, 步骤g) 包括步骤g5), 其包括向步骤g4) 中所获得的溶液中加入至少一种二醛。

[0258] 有利地, 该二醛选自前述的组, 优选地, 该二醛与步骤g3) 中的相同。

[0259] 在特定实施方案中, 有利地, 基于单体A和B (任选C) 的总重量, 在步骤g3) 和g5) 中加入的二醛的质量浓度为5至30%, 优选10至25%, 更优选15至20%。

[0260] 有利地, 在步骤g3) 加入的二醛的质量浓度与在步骤g5) 加入的质量浓度相同。

[0261] 在本发明的特定实施方案中, 微纤维素化合物与水溶性二醛官能化聚合物 (有利地为乙二醛化) 反应。

[0262] 然后将微纤维素/水溶性二醛官能化聚合物混合物作为添加剂加入到纸浆中, 代替在所有前述特定实施方案中根据本发明的水溶性二醛官能化聚合物 (单独)。

[0263] 有利地, 微纤维素化合物选自纳米原纤化纤维素、微原纤化纤维素、纳米结晶纤维素、纳米纤维素。

[0264] 有利地, 基于水溶性二醛官能化聚合物 (有利地为乙二醛化) 的重量, 将10重量%

至100重量%，优选10至50%的微纤维素化合物加入到水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化)中。

[0265] 即使它是在溶液中制备的，本发明的水溶性二醛官能化聚合物也可以以固体形式使用。在实践中，固体形式是在其他方式中(通过包括干燥步骤g)的溶液的方法)获得的。固/液分离的技术原理是通过雾化或喷雾干燥(其包括在热气流中在一段受控的时间内产生一团细小的液滴)、滚筒干燥、流化床干燥器...造纸方法

[0266] 本发明还涉及纸或纸板的制造方法，其包括(1)将根据本发明的水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化)加入到纤维的水悬浮液中，以及(2)形成纸张或纸板。因此，本发明涉及水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化)在造纸方法中的用途。

[0267] 造纸、纸板或类似物的生产方法中的不同步骤是已知的，并且符合本领域技术人员知识的一部分的技术，没有必要进一步详细描述它们，因为它们仍然是本领域技术人员已知的和经典的。如有必要，这些步骤可以参考该文献：Handbook for Pulp&Paper Technologists,第4版,G.A.Smook.

[0268] 根据本发明，水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化)在造纸过程中，在纸张、纸板等的形成之前或之后加入。因此，使纤维素材料与本发明的聚合物接触可以以不同的方式进行，特别是根据本领域技术人员已知的典型方法。

[0269] 水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化的)可以以稀释或未稀释的水溶液形式加入到纤维素材料中。其可以通过浸渍技术施加，或者可以在造纸方法中通常引入干强度剂的任何点直接加入到纤维悬浮液中。

[0270] 因此，根据本发明的聚合物可以被引入到稠浆料或稀浆料中。其可以在混合泵处、在流浆箱或过滤网之前被添加。优选地，该聚合物在流浆箱之前被引入。

[0271] 优选地，根据本发明的聚合物在工业上被注入到纤维悬浮液中，即在其被纸浆水(稠浆料)稀释之前。纸浆的稠度为约1至5重量%的纤维素纤维。

[0272] 根据本发明的造纸方法可以用任何类型的纸浆来实施，例如，原生纤维纸浆(牛皮纸、亚硫酸氢盐)、回收纤维、脱墨纸浆、机械纸浆和热机械纸浆。

[0273] 水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化)有利地在形成纸张之前直接加入到纤维悬浮液中。

[0274] 其可以在单个注射点加入，或在两个注射点加入。

[0275] 根据需要，根据本发明的造纸方法还可以包括加入其他添加剂和/或聚合物；作为示例而非限制，我们可以引用：生物杀灭剂、凝结剂、助留剂、絮凝剂、淀粉...

[0276] 用途

[0277] 本发明还涉及该水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化)在以下中的用途：在烃类(石油和/或天然气)的采收中；在钻井或固井中；在烃类井(石油和/或天然气)的增产中，例如，在水力压裂、一致性、分流中；在开放、封闭或半封闭循环中的水处理中；在发酵醪液的处理中；在污泥的处理中；在建筑中；在木材的处理中；在水力组合物(混凝土、水泥、砂浆和骨料)的处理中；在采矿业中；在化妆品的配方中；在洗涤剂的配方中；在纺织品生产中；在地热领域中；在卫生巾的制造中；或者在农业中。

[0278] 本发明还涉及水溶性二醛官能化聚合物(有利地为乙二醛化)作为以下的用途：絮凝剂、凝结剂、粘合剂、固定剂、降粘剂、增稠剂、吸收剂、降摩擦剂、排水剂、电荷保留剂、脱

水剂、调节剂、稳定剂、固定剂、成膜剂、施胶剂、超增塑剂、粘土抑制剂或分散剂的用途。

[0279] 为了以非限制性的方式说明本发明,在以下给出的实施例中,本发明及其优点将变得更加明显。

[0280] 实施例

[0281] 缩写列表:

[0282] DADMAC:二烯丙基二甲基氯化铵(单体A)

[0283] AMD:丙烯酰胺(单体B)

[0284] DMAM:二甲基丙烯酰胺(化合物II)

[0285] SMS:甲基烯丙基磺酸钠(化合物I)

[0286] SPS:过硫酸钠(聚合引发剂)

[0287] MBA:亚甲基双丙烯酰胺(交联剂)

[0288] PEI:聚乙烯亚胺

[0289] 分子量的GPC-Mall's的表征的描述

[0290] 凝胶渗透色谱法是一种允许根据大分子的流体力学体积来分离大分子的方法;凝胶渗透色谱法与Mall's检测器结合,使得可以从多个角度测量光的扩散。

[0291] 在以下条件下分析合成的聚合物:

[0292] -仪器:GPC-2

[0293] -柱:Shodex SB-807-HQ和SB-805custom

[0294] -方法:

[0295] *温度:30°C

[0296] *流动相:0.5M NaNO₃, HEPES (pH=8), 100ppm NaN₃

[0297] *注射:100μL

[0298] *流量:0.3mL/min

[0299] *检测:

[0300] (i) 光散射探测器(MALS):绝对摩尔质量

[0301] (ii) 折射计(RI):浓度

[0302] 使用带有Brookfield LVI模块的Brookfield粘度计在25°C下以60rpm的速度测量粘度。

[0303] 根据本发明的聚合物1至3(INV)的制备

[0304] 基础聚合物1(P1)

[0305] 第一步:梯度聚合物PG1

[0306] 在配备有机械搅拌器、温度计、冷凝器和氮气浸渍棒的1升反应器中,将第一部分F1引入反应器中,第一部分F1包含140g水、89.3g丙烯酰胺(50重量%的水溶液)、16.7g二烯丙基二甲基氯化铵(64重量%的水溶液)、1g柠檬酸、0.5g二甲基丙烯酰胺和0.87g甲基烯丙基磺酸钠。使用水浴将介质进行加热并保持在79至81°C的温度。加入0.05g过硫酸钠使得可以引发该起始物并开始进行单体(P01)的聚合,以便形成第一梯度聚合物PG1。

[0307] 第二步:梯度聚合物PG2

[0308] 当放热反应结束时,开始倾倒:在130分钟内加入引发剂(44g SPS, 0.33重量%的水溶液),同时,在50分钟内加入第二部分F2,其由以下组成:24.3g水、178.6g丙烯酰胺(50

重量 % 的水溶液)、16.7g DADMAC (64重量 % 的水溶液)、0.5g二甲基丙烯酰胺和0.41g甲基烯丙基磺酸钠。在倾倒部分F2后,允许梯度聚合物PG2老化10分钟(在倾倒部分F2期间和老化期间进行聚合P02以形成梯度聚合物PG2)。

[0309] 第三步:基础聚合物1 (P1)

[0310] 然后,在60分钟内倾倒第三部分F3,其由以下组成:115.6g水、89.3g丙烯酰胺 (50重量 % 的水溶液)、0.01g甲基烯丙基磺酸钠。在加入部分F3结束时,允许该聚合物老化10分钟(在倾倒部分F3期间和老化期间进行聚合P03以形成聚合物)。

[0311] 在老化完成后,加入140g水和0.15g过硫酸钠。当达到所需的粘度时,通过加入0.6g亚硫酸氢钠 (40重量 % 的水溶液) 和140g水来停止反应。在冷却前进行新的60分钟老化。包含基础聚合物1 (P1) 的溶液具有3.5的pH、20重量 % 的活性物质、4,100cps的粘度以及通过GPC-Mall1s获得的4,300,000Da的分子量。

[0312] 根据本发明的基础聚合物1 (P1) 的乙二醛化 (P1-A/B (INV))

[0313] 聚合物1-A (P1-A)

[0314] 将64g基础聚合物1 (P1) 和728g水引入到配备有机械搅拌器的1升反应器中。该反应器配备有pH探针。搅拌10分钟后,用10重量 % 的苏打水溶液将pH调节至10.3。温度保持在20至22°C。加入8g乙二醛 (40重量 % 的水溶液)。pH值的检测和粘度的监控使得可以在58分钟的反应时间后获得39cps的产物。当达到所需的粘度时,通过加入H₂SO₄ (92重量 % 的水溶液) 将pH降低至小于3.5来停止反应,并且获得根据本发明的聚合物1-A (P1-A)。

[0315] 聚合物1-B (P1-B)

[0316] 通过改变加入的乙二醛的量,重复制备聚合物1-A的方案,获得根据本发明的聚合物1-B (P1-B)。该组成汇总在表2中。

[0317] 基础聚合物2和3 (P2和P3)

[0318] 通过改变不同部分的组成来重复制备聚合物1的方案,以便制备本发明的基础聚合物2 (P2) 和3 (P3)。用于获得这些基础聚合物的不同部分的组成汇总在表1a中。

[0319] 根据本发明的基础聚合物2和3的乙二醛化 (P2-A/B和P3-A/B) (INV)

[0320] 通过改变加入的乙二醛的量来重复制备聚合物1-A/B的方案,以便获得聚合物2-A、2-B、3-A和3-B。它们的组成汇总在表2中。

[0321] 对比例聚合物4至7 (CE1至CE4) 的制备

[0322] 聚合物4 (CE1)

[0323] 该聚合物是一步制备的。

[0324] 在配备有机械搅拌器、温度计、冷凝器和氮气浸渍棒的1升反应器中,引入526g水、33.1g DADMAC (64重量 % 的水溶液)。用H₂SO₄将pH调节至2.5。使用水浴将介质进行加热并保持在79至81°C的温度。通过在90分钟内连续倾倒加入357.8g丙烯酰胺 (50 % 重量的水溶液),并通过倾倒90分钟加入过硫酸钠溶液。在老化10分钟后,加入0.6g亚硫酸氢钠 (40 % 重量的水溶液),以使得可能残留的单体反应。在冷却前进行新的60分钟老化阶段。所获得的包含基础聚合物4 (CE1) 的溶液具有5.0的pH、20.1重量 % 的活性物质、4,100cps的粘度以及通过GPC-Mall1s获得的429,000Da的分子量。

[0325] 聚合物4的乙二醛化 (CE1-A/B)

[0326] 重复制备聚合物1-A的方案,同时改变加入的乙二醛的量。获得对比的乙二醛化的

聚合物4-A (CE1-A) 和4-B (CE1-B) ,它们的组成汇总在表2中。

[0327] 聚合物5 (CE2)

[0328] 聚合物5 (CE2) 是根据文献FR2987375的实施例4获得的。

[0329] 聚合物5的乙二醛化 (CE2-A/B)

[0330] 重复制备聚合物1-A的方案,同时改变加入的乙二醛的量。获得聚合物5- (CE2-A) 和5-B (CE2-B) ,它们的组成总结在表2中。

[0331] 聚合物6 (CE3)

[0332] 聚合物6是根据文献FR2987375的实施例12获得的。

[0333] 聚合物6的乙二醛化 (CE3-A/B)

[0334] 重复制备聚合物1-A的方案,同时改变加入的乙二醛的量。获得聚合物6- (CE3-A) 和6-B (CE3-B) ,它们的组成汇总在表2中。

[0335] 聚合物7 (CE4-A/B)

[0336] 聚合物7 (CE4) 是根据与聚合物1相同的方案制备的,但仅有2个步骤。制备根据本发明的基础聚合物1-3 (P1至P3) 和对比基础聚合物实施例 (CE1至CE4) 的聚合过程的不同部分的组成汇总在表1a中。

[0337] 在该表1a中,相对于总部分中相应单体的总摩尔量,每个部分中所描述的单体含量表示AMD (或DADMAC) 单体的摩尔重量百分比。因此,例如,AMD单体在三个部分中的百分比的总和等于100%。

[0338] 基于三个部分中一种或多种单体的总重量,化合物I (SMS) 和II (DMAM) 的含量以ppm重量表示。

[0339]

F1 中化合物的量 (重量)	F2 中化合物的量 (重量)	F3 中化合物的量
----------------	----------------	-----------

[0340]

					(重量)	
P1 (INV)	AMD	25%	AMD	50%	AMD	25%
	DADMAC	50%	DADMAC	50%		
	DMAM	2500 pm	DMAM	2500 pm		
	SMS	4351 pm	SMS	2050 pm	SMS	50 pm
P2 (INV)	AMD	25%	AMD	50%	AMD	25%
	DADMAC	50%	DADMAC	50%		
	DMAM	2543 pm	DMAM	2543 pm		
	SMS	3459 pm	SMS	1678 pm	SMS	51 ppm
P3 (INV)	AMD	25%	AMD	50%	AMD	25%
	DADMAC	50%	DADMAC	50%		
	DMAM	2580 pm	DMAM	2580 pm		
	SMS	2064 pm	SMS	981 pm	SMS	52 pm
P4 (CE1)	DADMAC	100%				
	AMD	100%	-	-		-
P5 (CE2)	DADMAC	100%	AMD	100%		-
	PEI	1000 pm	MBA			
P6 (CE3)	DADMAC	100%	AMD	100%		-
	PEI	1000 pm	MBA	1000 pm		
P7 (CE4)	AMD	50%	AMD	50%		
	DADMAC	50%	DADMAC	50%		
	DMAM	2500 pm	DMAM	2500 pm		
	SMS	4401 pm	SMS	2050 pm		-

[0341] 表1a: 获得根据本发明的基础聚合物P1至P3 (P1-P3 (INV)) 和对比例P4至P7 (CE1至CE4) 的一种或多种聚合方法部分的组成。

[0342] 获得的这些基础聚合物的物理化学性质描述在下表1b中:

[0343]

	基础聚合物中一种或多种单体的摩尔比 (mol%)	粘度 (cps)	分子量 Mw (Da)
P1 (INV)	AMD/DADMAC 95/5	4 100	4 300 000
P2 (INV)	AMD/DADMAC 85/15	4 900	4 190 000
P3 (INV)	AMD/DADMAC 70/30	3 500	2 650 000
P4 (CE1)	AMD/DADMAC 95/5	4 100	429 000
P5 (CE2)	AMD/DADMAC 85/15	3 700	440 000
P6 (CE3)	AMD/DADMAC 70/30	4 500	610 000
P7 (CE4)	AMD/DADMAC 95/5	4 020	515 000

[0344] 表1b: 根据本发明的基础聚合物P1至P3和对比例CE1至CE4的物理化学性质。

[0345] 表2描述了根据本发明的乙二醛化聚合物1至3 (P1-A至P3-B) 和对比的乙二醛化聚合物CE1-A至CE4-B的粘度和组成

[0346]

原料聚合物	乙二醛化聚合物	反应时间 (分钟)	乙二醛化聚合物浓度 (mol%)	粘度 (cps)
P1	P1-A	58	2	39

[0347]	(INV)	P1-B	55	5	51
	P2	P2-A	62	2	37
	(INV)	P2-B	57	5	55
	P3	P3-A	54	2	40
	(INV)	P3-B	54	5	52
	P4	P4-A (CE1-A)	57	2	38
	(CE1)	P4-B (CE1-B)	50	5	55
	P5	P5-A (CE2-A)	59	2	35
	(CE2)	P5-B (CE2-B)	49	5	53
	P6	P6-A (CE3-A)	52	2	40
	(CE3)	P6-B (CE3-B)	49	5	54
	P7 (CE4)	P7-A (CE4-A)	48	2	38
		P7-B (CE4-B)	52	5	55

[0348] 表2:本发明的乙二醛化聚合物P1-A至P3-B和对比例CE1-A至CE4-B的粘度结果。

[0349] 应用测试

[0350] 在所有应用示例中使用的湿纸浆是通过分解干纸浆以便获得1%的最终水质量浓度而获得的。这是一种pH中性纸浆,其具有100%回收纸板纤维。真空排水(DDA)性能的评估

[0351] DDA(动态排水分析仪)使得可以自动确定对织物上的纤维悬浮液进行真空脱水所需的时间(以秒计)。在以每分钟1000转的速度搅拌下,将聚合物加入到DDA滚筒中的湿纸浆(0.6升纸浆,达到1.0质量%)中:

[0352] T=0s:搅拌纸浆

[0353] T=10s:加入一种或多种聚合物

[0354] T=30s:停止搅拌并在200mBar下真空排水60s。

[0355] 织物下的压力被记录为时间的函数。当水从纤维垫中被排出时,空气穿过纤维垫,这在代表织物下的压力作为时间的函数的曲线上产生斜率突变。与曲线上斜率突变相关的时间(以秒表示)对应于排水时间。时间越短,真空排水性越好。

[0356] 耐干应用中的性能,基重为 $80\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$

[0357] 取样必要的纸浆量,以便最终获得具有 $80\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ 的基重的纸张。

[0358] 将湿纸浆引入到保持搅拌的动态手抄纸成型器罐中。根据预定的顺序,将不同的化合物注入到该纸浆中。通常,在加入聚合物之间有30至45秒的接触时间。

[0359] 用自动动态手抄纸成形器制造手抄纸张(Paper hand sheets):在以每分钟1000转的速度开始罐的旋转并建造水墙之前,将吸墨纸和成形织物放入动态手抄纸成形器的罐中。处理过的纸浆分布在水墙上,以在成形织物上形成纤维垫。

[0360] 在水被排出后,纤维垫被回收,在传送4bars的压力下压制,然后在 117°C 下干燥。获得的纸张在具有受控湿度和温度(50%相对湿度和 23°C)的房间中包装一夜。然后测量通过该步骤获得的所有纸张的耐干性质。

[0361] 根据TAPPI T403 om-02标准,用Messmer Buchel M 405耐破测试仪测量耐破强度。

[0362] 加入的聚合物的量以每吨干纤维中活性聚合物的千克数表示。进行了1.5kg/t的试验,汇总在表3中。结果表示为与空白组(无聚合物)相比增加的百分比。

[0363]	乙二醇化聚合物浓度 (mol%)	耐破性能增加的百分比 (%)	DBL 增加的百分比 (%)	DDA 增加的百分比 (%)
P1-A (INV)	2	21,1	16,5	12,8
P1-B (INV)	5	16,6	13,9	11,9
P2-A (INV)	2	31,1	21,6	16,0
P2-B (INV)	5	25,1	18,6	14,7
P3-A (INV)	2	39,3	24,7	19,6
P3-B (INV)	5	33,8	21,6	17,1
P4-A (CE1-A)	2	17,8	14,7	11,9
P4-B (CE1-B)	5	13,0	13,0	11,1
P5-A (CE2-A)	2	27,8	19,5	14,7
P5-B (CE2-B)	5	22,7	17,3	14,1
P6-A (CE3-A)	2	35,0	22,9	16,6
P6-B (CE3-B)	5	31,1	20,3	15,6
P7-A (CE4-A)	2	17,5	14,9	11,7
P7-B (CE4-B)	5	12,8	14,9	10,8

[0365] 表3:根据本发明的乙二醇化聚合物1至3(P1-A至P3-B)和对比例聚合物4至6(CE1-A至CE4-B)的排水和干强度性能的比较

[0366] 有趣的是注意到,本发明的聚合物(P1-A至P3-B)表现出排水性能(DDA)和机械特性(耐破;DBL;干燥状态下的断裂),其相对于根据常规方法制备的聚合物(CE1-A和CE1-B)或现有技术的聚合物(CE2-A至CE4-B)有所改善。