



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101120138 B

(45) 授权公告日 2013.06.05

(21) 申请号 200580048261.X

D21H 21/20 (2006.01)

(22) 申请日 2005.12.15

C08F 226/04 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08F 220/60 (2006.01)

60/637,848 2004.12.21 US

C08F 226/06 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C08F 212/14 (2006.01)

2007.08.21

C08F 220/34 (2006.01)

(86) PCT申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/US2005/045698 2005.12.15

US 3507743 A, 1970.04.21, 说明书第2栏第14-34、67-70行、第4栏第12-32行、实施例1.

(87) PCT申请的公布数据

US 4605702 A, 1986.08.12, 实施例1-7.

W02006/068964 EN 2006.06.29

EP 0133699 A2, 1985.03.06, 实施例1-17.

(73) 专利权人 赫尔克里士公司

US 3556932 A, 1971.01.19, 说明书第3栏第19-60行、第4栏第48-57行、第4栏第71行至第5栏第25行、第6栏第59-67行.

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 S·西尔 H·巴克

W·M·斯泰韦尔斯 R·R·施泰布

实施例11、说明书第3栏第19-60行、第4栏第48-57行、第4栏第71行至第5栏第25行、第6栏第59-67行.

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

审查员 周军锋

代理人 程大军

(51) Int. Cl.

D21H 17/45 (2006.01)

D21H 17/38 (2006.01)

D21H 17/37 (2006.01)

C08F 8/28 (2006.01)

C08F 220/56 (2006.01)

D21H 11/06 (2006.01)

D21H 21/18 (2006.01)

权利要求书1页 说明书17页 附图1页

(54) 发明名称

在含有亚硫酸盐离子的造纸体系中用作干和湿强度剂的活性阳离子树脂

(57) 摘要

本发明涉及用于赋予纸强度的树脂、将这些树脂加入纸中的方法和所得的含有该树脂的纸。特别是本发明涉及在高亚硫酸盐离子浓度的条件下用于赋予纸干强度和湿强度的树脂。

1. 一种造纸方法,其包括以下步骤:

- a. 形成纤维素纤维的水悬浮液,其中该水悬浮液中含有亚硫酸盐的水平超过 20ppm,
- b. 向纤维素纤维的水悬浮液中加入有效量的阳离子树脂,
- c. 将纤维素纤维形成纸页,和
- d. 干燥纸页得到纸张,

其中所述阳离子树脂包括由二醛反应性的共聚单体、阳离子共聚单体和二醛生成的共聚物,其中所述阳离子共聚单体选自二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC)、[2-(丙烯酰胺)乙基]三甲基氯化铵、[2-(甲基丙烯酰胺)乙基]三甲基氯化铵、[3-(丙烯酰胺)丙基]三甲基氯化铵、[3-(甲基丙烯酰胺)丙基]三甲基氯化铵、N-甲基-2-乙烯基吡啶、N-甲基-4-乙烯基吡啶、对乙烯基苄基三甲基氯化铵、对乙烯基苄基三甲基氯化铵、[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵、[3-(丙烯酰氧基)丙基]三甲基氯化铵、[3-(甲基丙烯酰氧基)丙基]三甲基氯化铵,其中该阳离子共聚单体在与二醛反应前占二醛反应性共聚物多于 10 摩尔%的量。

2. 权利要求 1 的造纸方法,其中水悬浮液包含的亚硫酸盐的水平高达 700ppm。

3. 权利要求 2 的造纸方法,其中水悬浮液包含亚硫酸盐的水平为大于 20ppm 并且小于等于 250ppm。

4. 权利要求 3 的造纸方法,其中水悬浮液包含亚硫酸盐的水平为 50ppm-200ppm。

5. 权利要求 1 的造纸方法,其中阳离子共聚单体是二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC)。

6. 权利要求 1 的造纸方法,其中二醛反应性的共聚单体是丙烯酰胺。

7. 权利要求 1 的造纸方法,其中二醛是乙二醛。

8. 权利要求 3 的造纸方法,其中二醛反应性的共聚单体是丙烯酰胺和二醛是乙二醛。

9. 权利要求 1 的造纸方法,其中阳离子共聚单体在与二醛反应前,占共聚物大于 30 摩尔%的量。

10. 权利要求 1 的造纸方法,其中活性阳离子树脂的电荷密度大于 1.0meq/g。

在含有亚硫酸盐离子的造纸体系中用作干和湿强度剂的活性阳离子树脂

[0001] 本申请要求申请日为 2004 年 12 月 21 日的美国临时申请 60/637,848 的权利,其内容在此引入作为参考。

技术领域

[0002] 本发明涉及含有大量的阳离子共聚单体的丙烯酰胺的乙二醛化共聚物及其在造纸中的用途。这些树脂,当作为湿部纸化学品加入时,在含有亚硫酸盐离子的造纸体系中提供了干和湿强度。另外,这些树脂被发现在再生挂面纸板中提供了排水的益处。

背景技术

[0003] 特定的造纸体系包含用连二亚硫酸钠漂白或增白的纸浆。所得的被漂白或增白的纸浆或机用纤维通常用在新闻用纸和印刷用纸张细分市场以及其它纸张细分市场。这些纸浆或机用纤维可在造纸湿部含有明显量的亚硫酸盐残余,这对造纸工艺提出了挑战。亚硫酸盐的其它来源包括共享白水体系和用于消除痕量氯而故意加入亚硫酸盐。伴随着提高的亚硫酸盐含量而来的一个问题是基于乙二醛化的聚(丙烯酰胺)的合成强度树脂效力有限,由于亚硫酸盐离子对树脂的作用减少或消除其效力。

[0004] 在商业惯例中,乙二醛化(glyoxalated)的聚(丙烯酰胺)树脂通过将乙二醛与丙烯酰胺和少量的阳离子共聚单体(典型的为二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC))的共聚物反应来制备以获得湿和性阳离子树脂。这样的树脂在美国专利 3,556,933、US4,605,702 和 US5,723,022 中有描述,其所公开的内容在此引入作为参考。

[0005] 众所周知,在含亚硫酸盐离子的环境中,乙二醛化树脂丧失了赋予纸强度的效力。亚硫酸盐离子对这些树脂中存在的偕羟基官能度是具有反应性的。

[0006] 该问题在造纸领域已被确认,并已被 CE. Farley 在 TAPPI Monograph on Wet Strength Resins and their Application (L. L. Chan, editor, 1994, ISBN 0-89852-060-6, Chapter 3 "Glyoxalated polyacrylamide resin") 中清楚的提出。下面的引文据信代表了亚硫酸盐对乙二醛化聚丙烯酰胺树脂的影响的公认观点:

[0007] “树脂与存在于造纸机的湿部的亚硫酸盐以及亚硫酸氢盐的反应。形成的阴离子亚硫酸氢盐加合物能够抵消树脂上的部分的或全部的阳离子电荷,而且由于纸张中降低的树脂保留,从而效率丧失。在造纸机的湿部中亚硫酸盐的存在或者是因为漂白剂(亚硫酸氢盐)的过量或者是脱氯剂的添加。当亚硫酸盐水平控制在约 2ppm 或更低,乙二醛化 PAM 的效率不受影响。”

[0008] 为了解决亚硫酸盐对强度树脂有害影响的问题,已将氧化剂添加于造纸机湿部,或已将高阳离子树脂加入与现有的阴离子乙二醛化聚丙烯酰胺络合。

[0009] 乙二醛化聚丙烯酰胺及其变体在大量的美国专利及其他专利中已经公开。

[0010] 美国专利 US 3,556,932 教导了水溶性的离子型乙二醛化乙烯基酰胺湿强树脂的应用和用其制造的纸张。具体地,美国专利 US 3,556,932 教导了阳离子乙烯基酰胺聚合物

以及比率为 99 : 1-75 : 25 的丙烯酰胺和二烯丙基二甲基氯化铵共聚物的用途。美国专利 US 3. 556. 933 教导了使用亚硫酸盐离子以提高美国专利 US 3. 556. 932 中的树脂的贮存稳定性, 以及用甲醛再生这类树脂。

[0011] 美国专利 US 4, 603, 176 教导了含有一个极性非亲核单元的乙二醛化三聚物的用途, 其作为暂时性湿强剂可使树脂不溶于水。公开的组合物中还包括阳离子片段。美国专利 4, 605, 702 教导了使用低分子量聚合物作为暂时性湿强树脂的基础。具体地, 美国专利 US 4, 605, 702 教导了 1-30 重量% 的可与丙烯酰胺共聚的阳离子共聚单体或阳离子共聚单体混合物占的用途。美国专利 US4, 954, 538 教导了由包含聚合物材料的乙二醛化丙烯酰胺组成的微粒在造纸中作为湿和干强度剂的用途。美国专利 US 5, 723, 022 教导了美国专利 US3, 566, 932 和 US 4, 605, 702 中的组合物混合而成的组合物。

[0012] 需要存在造纸过程中对亚硫酸盐离子水平相对有抵抗力的树脂来赋予纸张强度。

[0013] 发明概述

[0014] 本发明涉及一种活性阳离子树脂, 其包括由二醛反应性的共聚单体, 阳离子共聚单体和二醛生成的共聚物, 其中所述阳离子共聚单体选自二烯丙基二甲基氯化铵 (DADMAC)、2- 乙烯基吡啶、4- 乙烯基吡啶、2- 乙烯基 -N- 甲基吡啶氯化物、2-(丙烯酰氧乙基) - 三甲基氯化铵、2-(二甲基氨基) 乙基丙烯酸酯、3- 丙烯酰胺基丙基 - 三甲基氯化铵、二甲氨基丙基丙烯酸酯和三甲基 (对 - 乙烯苯基) 氯化铵, 其中该阳离子共聚单体在与二醛反应前占共聚物超过 10 摩尔% 的量。

附图简介

[0015] 图 1 描述了依照实施例 2 的活性阳离子树脂相对于对比市售树脂的凝胶化稳定性, 其通过粘度随时间的变化来测定的。

发明内容

[0016] 本发明涉及一种树脂, 其合成以及其于湿强和 / 或干强应用中的用途。本发明的树脂在具有增加量的亚硫酸盐离子量的造纸系统中有特别的用途。

[0017] 本发明涉及二醛反应性的共聚单体 (优选丙烯酰胺) 的共聚物, 其包含大量的已经与二醛 (优选乙二醛) 反应生成树脂的阳离子共聚单体。这些水溶液的形式树脂在含有亚硫酸盐离子的造纸系统中是有用的。

[0018] 如此处定义的, 术语“共聚单体”除了单体材料外还包括较高分子量的材料, 如低聚物。

[0019] 在形成本发明的活性阳离子树脂中使用的二醛反应性的共聚单体可以是任何二醛反应性的共聚单体, 其能够与阳离子共聚单体通过自由基链聚合生成二醛反应性的共聚物。优选地, 二醛反应性的共聚单体选自丙烯酰胺、甲基丙烯酸酯、N- 甲基丙烯酸酯以及 N- 甲基甲基丙烯酸酯。最优选地, 二醛反应性的共聚单体为丙烯酰胺或甲基丙烯酸酯。

[0020] 在形成本发明的活性阳离子树脂中使用的的共聚单体可以是任何阳离子单体, 其能够与二醛反应性的共聚单体通过自由基链聚合生成二醛反应性的共聚物。阳离子单体包括三级和四级二烯丙基氨基衍生物, 或丙烯酸或 (甲基) 丙烯酸或丙烯酰胺或 (甲基) 丙烯酰胺的三级和四级氨基衍生物, 乙 烯基吡啶和四级乙烯基吡啶, 或含有三级或四级氨

基衍生物的对苯乙烯衍生物。

[0021] 阳离子共聚单体可以是选自以下组的成分：二烯丙基二甲基氯化铵 (DADMAC)、[2-(丙烯酰胺)乙基]三甲基氯化铵、[2-(甲基丙烯酰胺)乙基]三甲基氯化铵、[3-(丙烯酰胺)丙基]三甲基氯化铵、[3-(甲基丙烯酰胺)丙基]三甲基氯化铵、N-甲基-2-乙炔基吡啶、N-甲基-4-乙炔基吡啶、对乙炔基苯基三甲基氯化铵、对乙炔基苄基三甲基氯化铵、[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵、[3-(丙烯酰氧基)丙基]三甲基氯化铵、[3-(甲基丙烯酰氧基)丙基]三甲基氯化铵。

[0022] 可以理解的是，阳离子共聚单体的混合物可以用于相同目的。优选的是阳离子共聚单体对二醛在碱性条件下，例如 pH 值大于 7 的条件下是不具有反应性的。

[0023] 优选的阳离子共聚单体为二烯丙基二甲基氯化铵 (DADMAC)。

[0024] 活性阳离子树脂可以包括的结构中二醛单元与含有醛官能度的共聚单体已反应生成一个或多个交联键。此反应用于增加活性阳离子树脂的分子量。

[0025] 通过下文提出的方法测定的活性阳离子树脂呈现出的电荷密度大于 1.0meq/g。优选地，活性阳离子树脂呈现出的电荷密度大于 1.5meq/g，更优选大于 2.5meq/g。

[0026] 这类活性阳离子树脂通过两个步骤很方便得到。

[0027] 第一步，二醛反应性的共聚单体和阳离子共聚单体以期望的比率共聚达到有用的分子量。第二步，得到的共聚物与二醛（优选乙二醛）反应生成活性阳离子树脂。

[0028] 所述共聚物的分子量必须使其能够容易地与高分子量树脂交联，其对凝胶化在一段时间内是稳定的并具有的固含量具有商业价值。比浓粘度至少约为 0.1dL/g，优选为约 0.1-约 0.5dL/g 的共聚物被认为具有足够的分子量以用于本发明的树脂中。

[0029] 在此，分子量可通过在 25℃ 下 2% 的材料在 1M 氯化铵水溶液中的比浓粘度 ("RSV") 来表示。

[0030] 材料的 RSV 用以下方法来测定。在 25℃ 下，用 Ubbelohde 粘度计和 Brinkmann Viscotimer 测定 2% 的材料在 1M 氯化铵水溶液中的 RSV。测量 2% 的材料溶液和纯溶剂的流动时间，计算相对粘度 (Nrel)。由相对粘度计算比浓粘度。此方法基于 ASTM D446。

[0031] 装置

[0032] 1. Ubbelohde 粘度计管, No. 1, 粘度计常数 $C = 0.01$ - 来自 Visco Systems, Yonkers, NY, 或 Schott, Hofheim, Germany, 或 Brinkmann Instruments。

[0033] 2. Brinkmann Viscotimer C- 来自 Brinkmann Instruments Inc., Cantiague Rd., Westbury, NY 11590。

[0034] 3. Ubbelohde 粘度计架 - 同上, 目录号 21-00-032-9。

[0035] 4. 保持在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 温度下的恒温水浴。

[0036] 冷却能力 (冷水或冰袋) 对保持恒温可能是必要的。应使用 ASTM 45C 温度计监控在粘度计安装位置附近的温度。

[0037] (1) 容量瓶, 50mL, A 级。

[0038] (2) 烧杯, 10mL。

[0039] (3) ASTM 45C 温度计, 经过校正, 设计用于 25°C 下的测量, 最小刻度 0.05°C - 来自 VWR Scientific, 目录号 61118-923, 或相当。

[0040] (4) 真空源 - 优选水泵用于清洗粘度计。

[0041] (5) 过滤器或不锈钢筛, 100 目。

[0042] 试剂

[0043] 1. 氯化铵, 颗粒。ACS 试剂级别。

[0044] 2. 溶剂 (1M NH_4Cl)。在 1 升容量瓶中加入 $53.5 \pm 0.1 \text{g}$ NH_4Cl , 用蒸馏水稀释至容积并混匀。

[0045] 优选地, 本发明的活性阳离子树脂的固含量至少约为 20 重量%, 更优选为约 20-50 重量%。

[0046] 为了使共聚物和二醛间的反应以可控的方式进行, 本发明所用的共聚物具有有限的多分散度是有利的, 其优选为 2-4。

[0047] 引发体系

[0048] 二醛反应性的共聚单体和阳离子共聚单体的共聚是通过在水溶液中的 自由基聚合进行的, 其利用氧化还原引发体系如焦亚硫酸钠和过硫酸钠的组合以提供分子量相对低和可控的、具有低残余单体的共聚物。许多其它的氧化还原引发体系的组合可用在共聚单体的引发聚合中以形成用于生成本发明树脂的共聚物, 其包括其它过硫酸盐, 例如过硫酸钾、或过硫酸铵、或其它组分如溴酸钾。这些氧化还原引发体系中的一些可作为单一组份引发剂, 通常与链转移剂结合, 例如过硫酸铵和次磷酸钠或过硫酸钠和异丙醇的组合。也可使用其它热活化的、水溶性的引发剂, 例如 2,2' - 偶氮二 (2- 脒基丙烷) 二盐酸化物、4,4' - 偶氮二 (4- 氰戊酸) 和 2,2' - 偶氮二 - [2-(- 咪唑啉 -2- 基) 丙烷] 二盐酸化物。这些可以单独使用, 或与链转移剂如巯基乙醇或巯基丙酸或其它结合使用。

[0049] 用于共聚物制备的反应条件

[0050] 聚合通常是在水溶液中在至少约 50°C 的温度下进行, 优选温度为约 50- 约 100°C , 更优选为约 60- 约 80°C 。异丙醇可用作助溶剂通过回流提供有效的热传导, 同时兼具链转移剂的功能。有时在已经加入全部共聚单体后升高温度对减少产物中单体水平是有利的。反应期间的 pH 值依赖于使用的引发剂, 并可用缓冲液设定。

[0051] 共聚单体可一次加入也可在任意长的时间段内加入。如果阳离子共聚单体的反应性比二醛反应性的共聚单体低, 则先将阳离子共聚单体部分或全部加入, 而后缓慢或分批加入二醛反应性的共聚单体、氧化还原引发体系及链转移剂可能是有利的。同样, 引发剂可一次加入也可在任意长的时间段内加入。为减少共聚物中残余单体的量, 在全部共聚单体加入后的一段时间内持续加入引发剂体系或分批加入额外量的引发剂常常是有利的。

[0052] 在与二醛反应之前, 生成本发明的活性阳离子树脂所需的阳离子共聚单体的量大于 10 摩尔%的二醛反应性的共聚物。优选, 在与二醛反应之前生成本发明的活性阳离子树脂所需的阳离子共聚单体的量大于约 25 摩尔%的二醛反应性的共聚物, 更优选大于约 30 摩尔%的, 更优选大于约 40 摩尔%的, 还更优选为约 25 摩尔% - 约 90 摩尔%的, 还更优选为约 25 摩尔% - 约 40 摩尔%的, 还更优选为约 30 摩尔% - 约 40 摩尔%的。

[0053] 用于制备树脂的反应条件

[0054] 为得到本发明的活性阳离子树脂, 将通过二醛反应性的共聚单体与阳离子共聚单体反应制备的共聚物依次与二醛反应。优选的用于与共聚物反应的二醛为乙二醛和 C_1 - 约 C_8 的饱和或不饱和亚烷基或亚苯基二醛。这类二醛的实例包括丙二醛, 丁二醛, 戊二醛, 己

二醛, 2-羟基己二醛, 庚二醛, 辛二醛, 壬二醛, 癸二醛, 顺式丁烯二醛, 反式丁烯二醛, 邻苯二甲醛, 间苯二甲醛, 对苯二甲醛和 1,4-二甲酰基环己烷 (1,4-diformylcyclohexane)。最优的二醛是乙二醛。

[0055] 此反应在总固含量为 5-25%、优选为 8-20%、最优选 10-16% 下进行。

[0056] 二醛以相对于聚合物中为二醛反应性的片断的共聚单体的 1-85 重量% 加入, 优选二醛以相对于聚合物中为二醛反应性成分的共聚单体的 15-45 重量% 加入。此反应通常在弱碱性到中性条件下进行, 优选 pH 为 7.5-10。二醛可一次加入也可在任意长的时间段内加入。此反应通常在约 15°C - 约 40°C 温度下进行, 优选在约 18°C - 约 25°C 下进行。此反应可在最后稀释产物时进行, 或者可以在反应过程中持续或分步稀释。

[0057] 在反应过程中的某些时间点, 共聚物和二醛的反应混合物的粘度将开始增加。典型地, 在某个期望的粘度时通过酸化反应混合物至 pH 值为 5 或更低 (优选约为 2.5-4) 来停止或大大降低进一步的反应。

[0058] 本发明的活性阳离子树脂的电荷密度可基于树脂的已知结构通过如下计算来测定: 电荷密度 (meq/g) = 1000 / 分子量每电荷。

[0059] 采用以下方法来测量本发明的活性阳离子树脂的电荷密度。

[0060] 电荷密度

[0061] 本方法用来测定 pH 为 8.0 的材料的电荷密度。采用胶体滴定。电荷密度指每单位重量的阳离子电荷的量, 以毫当量每克固体产物表示。

[0062] 将样品用聚乙烯基硫酸钾 (PVSK 或 KPVS) 或聚乙烯磺酸钠 (PES-Na) 滴定至 0mV 电压。用 Mutek 电荷测定仪 (particle charge detector) 或相当仪器检测终点。由滴定结果在干固体基础上计算电荷密度。此测定需要样品上的全部固体测量。

[0063] 仪器

[0064] (1) Mutek 电荷测定仪, 型号 PCD 03, 带测量池和活塞 - 来自 BTG/Muetek Analytic Inc., 2815 Colonnades Ct., Norcross, GA, 或 BTG/Mutek Analytic GmbH, Herrsching, Germany。

[0065] (2) Telfon splash ring

[0066] (3) 自动滴定仪, Brinkmann Titrino 794, 798, 716 DMS, 或相当仪器, 带打印机或电脑和滴定软件。用固定的滴定速率 (MET U 型, 0.1 毫升 / 滴, 5 秒平衡时间)。

[0067] (4) titrator delivery tip - Anti-diff buret tip 6.1543.200, 同上, 目录号 020-68-324-4。

[0068] (5) 适配器电缆, 用于连接 Mutek 和滴定仪 - 来自 Muetek or Brinkmann (Brinkmann 目录号 20 97 739-6 用于 Titrino 716, 目录号 20-97-768-0 用于 Titrino 794)。

[0069] (6) 移液管或容量分配器, 10mL。

[0070] (7) 容量数字移液管, EDP-Plus 移液管, 2.5mL - 来自 Rainin Instrument Co., Woburn, MA, 目录号 EP-2500, 或玻璃吸量管, 2.00mL, A 级。

[0071] (8) 容量瓶, 2L。

[0072] 试剂

[0073] (1) 阴离子滴定液, 0.500mN。

[0074] (a) 聚乙烯基硫酸钾 (PVSK) 滴定液, 0.500mN- 通过将 0.001N 的 PVSK (BTG/Muetek No. 811-10216) 稀释至给定浓度的一半来制备 ;或

[0075] (b) 聚乙烯磺酸钠 (PES-Na) 滴定液, 0.500mN- 通过将 0.001N 的 PES-Na 稀释至给定浓度的一半来制备 ;或, 用干燥粉 PES-Na, 精确至 0.0001g 来称量 0.064g PES-Na 干燥粉置于 100mL 烧杯中。润洗烧杯壁, 加入约 50mL 蒸馏水, 搅拌至粉末全部溶解。定量转移此溶液至 1L 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度。混匀。用式 (1) 计算此溶液精确的当量浓度。

[0076] 阴离子滴定液为基本标准, 不需标定。

[0077] (2) 磷酸二氢钠 ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 试剂级。

[0078] (3) 磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4), 试剂级。

[0079] (4) 磷酸二氢钠储备溶液—称取 1.38g 磷酸二氢钠置于 1L 容量瓶中制备 0.01M 溶液。用蒸馏水稀释至体积并摇匀。

[0080] (5) 磷酸氢二钠储备溶液—称取 7.10g 磷酸氢二钠置于 1L 容量瓶中制备 0.05M 溶液。用蒸馏水稀释至体积并摇匀。

[0081] (6) 磷酸盐缓冲溶液, 0.01M, pH 8.0- 移取 72.5mL 的 0.01M 磷酸二氢钠储备溶液置于 2L 烧杯中, 加入 600mL 蒸馏水。加入 0.05M 磷酸氢二钠储备溶液直到 pH 达到 8.0 (大约 186mL, 取决于蒸馏水的 pH 值)。用蒸馏水稀释至 1L。定期检查此缓冲溶液的 pH 值并按需要重新校正。

[0082] (7) 丙酮

[0083] (8) 溴化钠 (NaBr)—来自 VWR Scientific, 目录号 EM-SX0390-1, 或相当试剂。

[0084] 过程

[0085] 电荷测定:

[0086] (1) 用适当的总固体方法确定树脂样品的百分总固体。

[0087] (2) 用样品的百分总固体 (TS) 和公式 2 计算所需树脂的量, 以制备 0.125% 样品溶液。

[0088] (3) 称取计算量的混合好的样品置于 100mL 容量瓶中。记录所称重量精确至 0.0001g。

[0089] (4) 加入约 75mL 蒸馏水, 混匀。

[0090] (5) 用蒸馏水稀释至刻度, 彻底混匀。

[0091] (6) 移取 2.00mL 样品溶液置于 Mutek 测量池中, 接着移取或量取 8.0mL pH8 的缓冲溶液置于池中。轻轻地将带活塞环 (置于中间) 的活塞插入测量池中。

[0092] (7) 将测量池沿 Mutek 导轨 (guide) 一直滑到后端。电极须朝向后端。

[0093] (8) 从合适的方向向上拉活塞, 而后旋转活塞使之锁定在仪器上。

[0094] (9) 排掉一部分滴定液, 然后将滴定仪管嘴插入测量池。确定管嘴接触溶液同时远离活塞。

[0095] (10) 待 mV 读数稳定后, 以特定恒定的滴定速率 (0.1mL/滴, 5 秒平衡时间 ;或 0.85mL/min) 用阴离子滴定液滴定至固定终点电压 0mV。建议重复电荷密度滴定。如果起始 mV 读数不能稳定, 可能是测量池被污染。

[0096] (11) 如果滴定仪不能显示电荷密度, 记录所用滴定液的体积, 通过式 3 计算电荷密度。对多次结果进行平均。

[0097] 计算

$$[0098] \quad (W_p \times 0.5) / W_d = N \quad \text{式 (1)}$$

[0099] 其中：

[0100] W_p = 稀释到 2L 的 PES-Na 干燥粉的重量, g

[0101] W_d = 每 Mutek instruction PES-Na 干燥粉的预期重量, 0.128g, 对 1L 的 1mN 溶液

[0102] N = PES-Na 滴定液的浓度 (约 0.500mN)

[0103] 0.5 = 预期当量浓度。

$$[0104] \quad ((0.125g) / TS) \times 100\% = \text{样品重量} \quad \text{式 (2)}$$

[0105] 其中：

[0106] TS = 样品的总固体, %

[0107] 0.125 = 树脂固体的预期重量

$$[0108] \quad (S \times N \times 10) / (W \times TS \times V_s) = \text{电荷密度, meq/g} \quad \text{式 (3)}$$

[0109] 其中：

[0110] S = 样品滴定体积, mL

[0111] N = 阴离子滴定液的浓度, 0.500mN

[0112] W = 配制样品溶液中使用的样品重量, ~ 1g

[0113] TS = 样品的总固体, %

[0114] 10 = $100 \times 100 / 1000$, 样品稀释 $\times TS$ 单位换算 /L 到 mL 换算

[0115] V_s = 稀释的样品溶液的体积, 2.00mL。

[0116] 报告

[0117] 报告电荷密度精确到 0.01meq/g。

[0118] 造纸体系

[0119] 这类树脂作为湿部纸化学品加入到造纸体系中。优选这类树脂在纤维仍旧相对浓缩 (“浓浆”) 时加入。现有发明的树脂能为造纸提供经济利益的添加水平相对于干纤维重量范围为约 0.05- 约 1%, 优选为约 0.1- 约 0.5%。纸浆的 pH 值优选为约 4- 约 8.5, 更优选约 5- 约 7.5。

[0120] 依照本发明制备的树脂当应用于含亚硫酸盐的造纸体系中时是有效的。这种造纸体系通常至少部分基于通过机械方法得到的漂白的或增白的纤维来造纸的。这种纸张的生产通常用于出版级细分市场, 包括新闻用纸和轻量涂布纸。可以理解的是很多情况下机械地和 (半) 化学地或其他方式得到的纤维混合物可用于现有发明的树脂可有利地应用于其中的造纸体系中。同样可理解的是所述树脂应用于时是有用的, 所述非机械纸张级例如基于漂白或未漂白的纤维、硬木或软木纤维的纸张, 或基于二级纤维如回收纤维或脱墨纸浆的纸张。纸浆中亚硫酸盐水平可包括约 0- 约 700ppm 的亚硫酸盐而不影响现有发明的活性阳离子树脂的功效。“高亚硫酸盐环境”在这里定义为纸浆中亚硫酸盐水平高于 20ppm。本发明的活性阳离子树脂即使在高亚硫酸盐环境下也有效地赋予纸张强度。当亚硫酸盐存在的水平为高于约 20ppm 到约 250ppm, 更优选为约 50- 约 200ppm 时, 可在纸浆中加入本发明的活性阳离子树脂。

[0121] 最后, 伴随着在亚硫酸盐存在下使用本发明的树脂有特别的好处, 同时可以理解的是这类树脂也可用于不在高亚硫酸盐环境下的造纸体系, 其在特定情况下或用于特定目

的时依然较常规乙二醛化树脂更有利。例如,根据本发明的树脂用于导电率大于 1.5mS/cm 的造纸体系可能是有效的。导电率可用本领域公知的测试方法测定,如 TAPPI 测试法:T252,“纸浆、纸张和纸板的热热水提取物的 pH 和导电性”。

[0122] 与(生物)聚合物和/或其它树脂的组合

[0123] 现有发明的树脂可单独添加以赋予强度优势,或可与常规造纸强度添加剂结合添加。这些添加剂包括纤维素衍生物,例如羧甲基纤维素,阳离子、阴离子、两性的和不带电淀粉,以及阳离子、阴离子、两性的和不带电合成聚合物,如聚丙烯酰胺和共聚物,及其与表氯醇、聚乙烯亚胺、聚乙烯醇、聚(N-乙烯基甲酰胺)、聚乙烯胺的反应产物,和聚酰胺基胺与表氯醇的反应产物。此外这类树脂在其它乙二醛化树脂存在下也赋予强度优势,所述乙二醛化树脂如乙二醛化阳离子、阴离子、两性的和不带电聚丙烯酰胺。特别地,与淀粉和/或丙烯酸与丙烯酰胺的共聚物或丙烯酸与丙烯酰胺的乙二醛化共聚物的组合是有益的。

[0124] 本发明的树脂可与其它成分结合使用。常规用于造纸的添加剂或成分也可在此应用,例如明矾、松香胶、涂覆颜料(coating colors)、矿物填料、淀粉、干酪素等。其它成分对本发明不是主要的,仅用本发明的树脂就能够得到极好的效果。

[0125] 通常,造纸过程包括三个主要步骤:(1) 形成纤维素纤维的水悬浮液;(2) 加入补强添加剂,如湿强和或干强树脂;(3) 将纤维压片及干燥得到想要的纤维素网。

[0126] 第一步即形成纤维素纤维水悬浮液是用常规方法进行的,所述常规方法如已知的机械、化学和半化学等制浆方法。机械研磨和/或化学制浆步骤后,洗涤纸浆以去除残留的纸浆化学品和溶解的木质成分。这些步骤是公知的,在例如 Casey, Pulp and Paper (New York, Interscience Publishers, Inc. 1952) 中有所描述。

[0127] 第二步可通过直接向造纸体系中添加补强添加剂来进行。单个组分和多组分的掺混物可以是干态或可以是在含水体系中。

[0128] 第三步即将纤维压片及干燥以形成纤维素网可依照常方法进行,所述常规方法例如在 Casey, Pulp and Paper (New York, Interscience Publishers, Inc. 1952) 中所描述的。

[0129] 本发明的活性阳离子树脂可在强度树脂加入前后的任何一点加入造纸过程中,优选该树脂以水溶液加入纸中。本发明的树脂可在纸张形成之前、之中和之后的任何时间加入。例如,树脂可在打浆前或打浆后在混合浆泵(fanpump)或流浆箱(head box)或通过喷涂到湿纸幅上加入。该树脂还可通过槽法施胶或向干燥的纸页上喷涂的方式添加到预成型的纸张上。在最经济造纸中,优选以水溶液的形式在混合浆泵或流浆箱添加该树脂。可使用各种量的树脂。本领域内的技术人员很容易测定出纸张中所使用树脂的实际量。

[0130] 以下实施例将用于说明本发明,除非另外指出,分数和百分数均为重量比。

[0131] 实施例

[0132] 实施例 1

[0133] a. 合成用于生成活性阳离子树脂的二醛反应性共聚物。

[0134] b. 该实施例描述了二醛反应性共聚物的制备,其中阳离子共聚单体,DADMAC,和二醛反应性的共聚单体,丙烯酰胺一起反应,而且其中所得共聚物包括 30 摩尔%的 DADMAC。

[0135] c. 在装备有搅拌器、温度传感器、氮气入口和冷凝器、及两个连接四个计量泵的定量给料点,连接恒温槽的一升五颈盖套层玻璃反应器中,将 68gDADMAC(65%水溶液,

Aldrich) 和 316g 工厂水 (demi water) 用氮气净化一小时。取 2.6g 焦亚硫酸钠置于 52g 水中, 0.3g SPDS 置于 54g 水中配制引发剂溶液。两溶液在给料之前均要用氮气净化 30 分钟。

[0136] d. 氮气净化后, 将混合物在温和搅拌下加热至 65℃。当 DADMAC/ 水混合物达到 65℃时, 以 0.4g/min 的给料速率启动引发剂进料泵, 在 120 分钟内给料 271.3g 丙烯酰胺溶液 (50%水溶液) (给料速率 2.3g/min), 80 分钟内给料 135.6g DADMAC 溶液 (给料速率 1.7g/min)。在给料过程中将反应器保持在 65℃。给料阶段完毕后, 加热反应器至 80℃, 进料引发剂持续另外 20 分钟。将反应器保持在 80℃共一个小时。将反应产物冷却, 并常温储存, 发现固体为 33.4%。测定 1N NH_4Cl 的 2%溶液的比浓粘度为 0.24dL/g。

[0137] 实施例 2

[0138] 本实施例描述了二醛反应性共聚物的制备, 其中阳离子共聚单体、DADMAC、和二醛反应性的共聚单体、丙烯酰胺一起反应, 而且其中所得共聚物包括 30 摩尔%的 DADMAC。

[0139] 在装备有搅拌器、温度传感器、氮气入口和冷凝器、及两个连接三个计量泵的定量给料点, 连接恒温槽的一升五颈盖套层玻璃反应器中, 将 203gDADMAC (65%水溶液, Aldrich) 和 316g 工厂水 (demi water) 用氮气净化一小时。取 2.6g 焦亚硫酸钠置于 52g 水中, 0.3g SPDS 置于 54g 水中配制引发剂溶液。两溶液在给料之前均要用氮气净化 30 分钟。

[0140] 氮气净化后, 将混合物在温和搅拌下加热至 65℃。当 DADMAC/ 水混合物达到 65℃时, 以 0.4g/min 的给料速率启动引发剂进料泵, 在 120 分钟内给料 271.3g 丙烯酰胺溶液 (50%水溶液) (给料速率 2.3g/min)。在给料过程中将反应器保持在 65℃。给料阶段完毕后, 加热反应器至 80℃, 进料引发剂持续另外 30 分钟。将反应产物冷却, 并常温储存, 发现固体为 31.5%。测定 1N NH_4Cl 的 2%溶液的比浓粘度为 0.26dL/g。

[0141] 实施例 3

[0142] 本实施例描述了二醛反应性的共聚物的制备, 其中阳离子共聚单体、DADMAC、和二醛反应性的共聚单体、丙烯酰胺一起反应, 而且其中所得共聚物包括 30 摩尔%的 DADMAC, 同时所得共聚物含有低水平的残留单体。

[0143] 在装备有搅拌器、温度传感器、氮气入口和冷凝器、及两个连接三个计量泵的定量给料点, 连接恒温槽的一升五颈盖套层玻璃反应器中, 将 136.7gDADMAC (65%水溶液, Aldrich) 和 195.8g 工厂水 (demi water) 用氮气净化一小时。取 4.92g 焦亚硫酸钠置于 46.2g 水中, 1.32g SPDS 置于 49.8g 水中配制引发剂溶液。两溶液在给料之前均要用氮气净化 30 分钟。

[0144] 氮气净化后, 将混合物在温和搅拌下加热至 75℃。当 DADMAC/ 水混合物达到 75℃时, 以 0.18g/min 的给料速率启动引发剂进料泵, 在 120 分钟内给料 182.3g 丙烯酰胺溶液 (50%水溶液) (给料速率 2.3g/min)。在给料过程中将反应器保持在 75℃。给料丙烯酰胺阶段完毕后, 加热反应器至 85℃, 进料引发剂持续另外 120 分钟。将反应产物冷却, 并常温储存, 发现固体为 31.5%。测定 1N NH_4Cl 的 2%溶液的比浓粘度为 0.28dL/g。

[0145] 实施例 4

[0146] 本实施例描述了二醛反应性的共聚物的制备, 其中阳离子共聚单体、DADMAC、和二醛反应性的共聚单体、丙烯酰胺一起反应, 其中所得共聚物包括 10 摩尔%的 DADMAC。

[0147] 在装备有搅拌器、温度传感器、氮气入口和冷凝器、及两个连接四个计量泵的定量给料点,连接恒温槽的一升五颈盖套层玻璃反应器中,将 28gDADMAC(65%水溶液,Aldrich)和 257g 工厂水(demi water)用氮气净化一小时。取 2.6g 焦亚硫酸钠置于 67g 水中,0.3g SPDS 置于 67g 水中配制引发剂溶液。两溶液在给料之前均要用氮气净化 30 分钟。

[0148] 氮气净化后,将混合物在温和搅拌下加热至 65℃。当 DADMAC/水混合物达到 65℃时,以 0.5g/min 的给料速率启动引发剂进料泵,在 120 分钟内给料 426g 丙烯酰胺溶液(50%水溶液)(给料速率 3.6g/min),80 分钟内给料 135.6g DADMAC 溶液(给料速率 0.7g/min)。在给料过程中将反应器保持在 65℃。给料阶段完毕后,加热反应器至 80℃,进料引发剂持续另外 20 分钟。将反应产物冷却,并常温储存,发现固体为 33.4%。测定 1N NH₄Cl 的 2%溶液的比浓粘度为 0.29dL/g。

[0149] 实施例 5

[0150] 本实施例描述了二醛反应性的共聚物的制备,其中阳离子共聚单体、DADMAC、和二醛反应性的共聚单体、丙烯酰胺一起反应,且其中所得共聚物包括 20 摩尔%的 DADMAC。

[0151] 在装备有搅拌器、温度传感器、氮气入口和冷凝器、及两个连接四个计量泵的定量给料点,连接恒温槽的一升五颈盖套层玻璃反应器中,将 50gDADMAC(65%水溶液,Aldrich)和 291g 工厂水(demi water)用氮气净化一小时。取 2.6g 焦亚硫酸钠置于 67g 水中,0.3g SPDS 置于 67g 水中配制引发剂溶液。两溶液在给料之前均要用氮气净化 30 分钟。

[0152] 氮气净化后,将混合物在温和搅拌下加热至 65℃。当 DADMAC/水混合物达到 65℃时,以 0.5g/min 的给料速率启动引发剂进料泵,在 120 分钟内给料 340g 丙烯酰胺溶液(50%水溶液)(给料速率 2.8g/min),80 分钟内给料 99gDADMAC 溶液(给料速率 1.23g/min)。在给料过程中将反应器保持在 65℃。给料阶段完毕后,加热反应器至 80℃,进料引发剂持续另外 20 分钟。将反应产物冷却,并常温储存,发现固体为 32.4%。测定 1N NH₄Cl 的 2%溶液的比浓粘度为 0.25dL/g。

[0153] 实施例 6

[0154] 本实施例描述了二醛反应性的共聚物的制备,其中阳离子共聚单体、DADMAC、和二醛反应性的共聚单体、丙烯酰胺一起反应,且其中所得共聚物包括 40 摩尔%的 DADMAC。

[0155] 在装备有搅拌器、温度传感器、氮气入口和冷凝器、及两个连接四个计量泵的定量给料点,连接恒温槽的一升五颈盖套层玻璃反应器中,将 83gDADMAC(65%水溶液,Aldrich)和 339g 工厂水(demi water)用氮气净化一小时。取 2.6g 焦亚硫酸钠置于 67g 水中,0.3g SPDS 置于 67g 水中配制引发剂溶液。两溶液在给料之前均要用氮气净化 30 分钟。

[0156] 氮气净化后,将混合物在温和搅拌下加热至 65℃。当 DADMAC/水混合物达到 65℃时,以 0.4g/min 的给料速率启动引发剂进料泵,在 120 分钟内给料 213g 丙烯酰胺溶液(50%水溶液)(给料速率 1.8g/min),80 分钟内给料 165gDADMAC 溶液(给料速率 2.1g/min)。在给料过程中将反应器保持在 65℃。给料阶段完毕后,加热反应器至 80℃,进料引发剂持续另外 20 分钟。将反应产物冷却,并常温储存,发现固体为 33.1%。测定 1N NH₄Cl 的 2%溶液的比浓粘度为 0.22dL/g。

[0157] 实施例 7

[0158] 通过实施例 1 的共聚物的乙二醛化得到的 12%固体的树脂。

[0159] 在带有 pH 计和磁力搅拌棒的 1 升玻璃烧瓶中,混合 265.5g 根据实施例 1 得到的共聚物、33.3g 乙二醛 (总固体 = 40%, Aldrich) 和 551.2g 工厂水。用 2.0g 的 10% 苛性碱溶液调节 pH 值到接近 9.0。20 分钟后用 0.27g 的 10% 苛性碱溶液再调节 pH 值到 9.0。用 Spurlin Spence 管 (1.47mm 孔径) 监控粘度增加。在 80 秒的 Spurlin-Spence 粘度时,通过用 0.80g 25% H₂SO₄ 溶液调节 pH 值到 3 终止反应。

[0160] 总固体为 11.5%。测定 1N NH₄Cl 的 2% 溶液的比浓粘度为 0.69dL/g。

[0161] 实施例 8

[0162] 通过实施例 2-6 的共聚物的乙二醛化得到的 2% 固体的树脂。

[0163] 以类似实施例 7 的程序,将实施例 2-6 的共聚物与乙二醛反应,反应方式使加入乙二醛的量为共聚物骨架中丙烯酰胺片段的 30 重量%。生成的树脂的性能见表 1。

[0164] 表 1. 依照实施例 8 制备的树脂的性质

[0165]

树脂	共聚物组成	总固体 (%)	残余的游离 乙二醛 (%)	比浓粘度 (dL/g)	电荷密度 (meq/g)
树脂 8A	如实施例 2	11.5	0.82	0.67	2.5
树脂 8B	如实施例 4	11.8	1.51	0.63	1.1
树脂 8C	如实施例 5	11.4	1.02	0.74	1.9
树脂 8D	如实施例 6	11.7	0.42	0.69	3.1

[0166] 实施例 9

[0167] 通过类似实施例 2 的共聚物的乙二醛化得到的 15% 和 19% 固体的树脂。

[0168] A) 在带有 pH 计和磁力搅拌棒的 1000 毫升玻璃烧瓶中,混合 232g 类似实施例 2 的 29.9% 固体的共聚物、26.1g 乙二醛 (总固体 = 40%, Aldrich) 和 241g 工厂水。用 1.1g 的 10% 苛性碱溶液调节 pH 值至接近 9.2。用 Spurlin Spence 管 (1.47mm 孔径) 监控粘度增加。在 61 秒的 Spurlin-Spence 粘度时,通过用 0.7g 的 25% H₂SO₄ 溶液调节 pH 值到 3 来终止反应。总固体为 15.3%。测定 1N NH₄Cl 的 2% 溶液的比浓粘度为 0.55dL/g。

[0169] B) 在带有 pH 计和磁力搅拌棒的 1000 毫升玻璃烧瓶中,混合 261g 类似实施例 2 的 29.9% 固体的共聚物、29.4g 乙二醛 (总固体 = 40%, Aldrich) 和 159g 工厂水。用 1.9g 的 10% 苛性碱溶液调节 pH 值至接近 9.2。用 Spurlin Spence 管 (1.47mm 孔径) 监控粘度增加。在 61 秒的 Spurlin-Spence 粘度时,通过用 0.7g 的 25% H₂SO₄ 溶液调节 pH 值到 3 来终止反应。总固体为 19.4%。测定 1N NH₄Cl 的 2% 溶液的比浓粘度为 0.43dL/g。

[0170] 实施例 10

[0171] 由实施例 1 的共聚物以不同的乙二醛水平乙二醛化得到的树脂。

[0172] 以类似实施例 7 的程序,将实施例 1 的共聚物与相对于共聚物中丙烯酰胺重量分数比的 15、30、60 和 81% 乙二醛反应。生成的树脂的性能见表 2。

[0173] 表 2. 依照实施例 10 制备的树脂的性质

[0174]

共聚物组成	加入乙二醛量 (%) [*]	总固体 (%)	比浓粘度 (dL/g)
如实施例 1	15	11.6	0.83
如实施例 1	30	11.2	0.79
如实施例 1	60	11.7	0.63
如实施例 1	81	11.5	0.62

[0175] ^{*} 相对于共聚物中丙烯酰胺重量分数

[0176] 实施例 11

[0177] 由类似实施例 2 的共聚物乙二醛化得到的不同粘度的树脂。

[0178] 以类似实施例 7 中所述的程序, 树脂粘度可分别增加到 29,44 和 72 秒 Spurlin-Spence。产物性质如表 3 所示。

[0179] 表 3. 依照实施例 11 制备的树脂的性质

[0180]

树脂	终点粘度 (秒 Spurlin-Spence)	固体 (%)	比浓粘度 (dL/g)	乙二醛残留 (%)
树脂 11A	29	11.4	0.49	0.92
树脂 11B	44	11.5	0.67	0.82
树脂 11C	72	11.6	0.88	0.79

[0181] 实施例 12

[0182] 本实施例描述了本发明的树脂在制造新闻用纸生产中所用的纸中的用途。

[0183] 基于磨浆至 123ml 的加拿大标准游离度 (Canadian Standard Freeness) 的 90% 热磨机械浆和磨浆至 468ml 的加拿大标准游离度的 10% 针叶木硫酸盐浆来制备纸料。向此悬浮液中加入亚硫酸盐使金属网上的亚硫酸盐离子浓度为 100ppm。再向此悬浮液中加入果胶作为阴离子模拟废物 (anionic trashstimulant) 使果胶浓度等于 100ppm。造纸悬浮液的 pH 控制在 5, 以 30 磅 / 令的基本重量制造纸。

[0184] 基于 80 摩尔% 丙烯酰胺与 20% 二烯丙基二甲基氯化铵的共聚物类似于实施例 4 中制备的共聚物, 根据实施例 6 中的程序将其与乙二醛反应, 使用相对于共聚物固体水平的 27 重量% 和 54 重量% 的乙二醛以分别提供树脂 A 和树脂 B。得到包括 95 摩尔% 丙烯酰胺与 5 摩尔% 二烯丙基二甲基氯化铵 (Hercobond[®] 1000 树脂, 来自 Hercules Incorporated, Wilmington, DE) 的乙二醛化共聚物的参考树脂。

[0185] 将树脂加入纸浆中使树脂的干重量为纸浆中干纤维的 0.5 重量%。以 125ppm 的剂量水平加入典型的商用助留剂。用小型造纸机造纸, 对 Mullen 耐破度、干拉伸强度和在水中浸泡 1 分钟后的湿强度 (湿拉伸强度) 进行评价。通过对在纵向和横向上单独强度的几何平均得出干拉伸强度和湿拉伸强度的结果。结果用未处理纸 (空白) 的强度的百分数表示, 见表 4。

[0186] 表 4. 依照实施例 12 加入 0.5% 剂量水平的乙二醛化树脂制造的纸张的性能,

[0187] 以相对于未处理纸强度表示。

[0188]

树脂	干拉伸强度 (%空白)	Mullen 耐破度 (%空白)	湿拉伸强度 (%空白)
参考树脂	101	100	134
树脂 A	105	112	183
树脂 B	105	110	188

[0189] 这个实施例表明尽管参考树脂在所应用的造纸条件下对干强度几乎不提供任何益处, 基于含有 20 摩尔% 阳离子共聚单体的乙二醛化共聚物的树脂 A 和树脂 B 对干强度有显著益处。此外, 树脂 A 和树脂 B 在所应用的造纸条件下提供更多的湿强度。

[0190] 实施例 13

[0191] 本实施例说明了本发明的树脂对不同亚硫酸盐水平的阔叶木 / 针叶木纸料混合物的效果。

[0192] 基于 50% / 50% 漂白的阔叶木 / 针叶木混合物制备纸料至 33° 的

SchoppenRiegler 游离度。向此悬浮液中加入亚硫酸盐使金属网上的亚硫酸盐离子浓度为 0、200 或 400ppm。造纸悬浮液的 pH 控制在 5-5.4, 以基本重量为 65 克 / 平方米来制造纸。

[0193] 基于 80 摩尔% 丙烯酰胺与 20% 二烯丙基二甲基氯化铵的共聚物类似于实施例 5 中制备的共聚物, 根据实施例 7 中的程序将其与乙二醛反应, 使用相对于共聚物固体水平的 28 重量% 的乙二醛以提供树脂 C。得到包括 95 摩尔% 丙烯酰胺与 5 摩尔% 二烯丙基二甲基氯化铵 (Hercobond[®] 1000 树脂, 来自 Hercules Incorporated, Wilmington, DE) 的乙二醛化共聚物的参考树脂。

[0194] 将树脂加入纸浆中使树脂的干重量为纸浆中干纤维的 0.5 重量%。用小型造纸机造纸, 对 Mullen 耐破度、干拉伸强度、Scott Bond internal strength 和在水中浸泡 2 小时后的湿强度 (湿拉伸强度) 进行评价。通过对在纵向和横向上单独强度的几何平均得出干强度的结果。结果用未处理纸 (空白) 的强度的百分数表示, 见表 5。

[0195] 表 5. 在三个不同亚硫酸盐水平下依照实施例 13 加入 0.3% 剂量水平的乙二醛

[0196] 化树脂制造的纸张的性能, 以相对于未处理纸强度表示。

[0197]

亚硫酸盐量 (ppm)	树脂	干拉伸强度 (%空白)	Mullen 耐破 度 (%空白)	Scott Bond internal strength (%空白)	湿拉伸强度 (%空白)
0	参考树脂	108	115	133	610
0	树脂 C	106	121	137	583
200	参考树脂	105	106	111	143
200	树脂 C	108	116	126	246
400	参考树脂	100	102	102	114
400	树脂 C	102	112	112	169

[0198] 这个实施例表明随着亚硫酸盐水平的增加, 参考树脂的性能降低至在 400ppm 亚硫酸盐处不再提供额外的干强度, 而在亚硫酸盐存在下, 本发明描述的树脂显著优于参考树脂。

[0199] 实施例 14

[0200] 本实施例说明了增加本发明的树脂中阳离子共聚单体的水平对阔叶木 / 针叶木纸料混合物的影响。

[0201] 对 HW/SW 纸料的造纸说明增加阳离子共聚单体的水平的影响

[0202] 基于 50% / 50% 漂白的阔叶木 / 针叶木混合物制备纸料至 36° 的 SchoppenRiegler 游离度。向此悬浮液中加入亚硫酸盐使金属网上的亚硫酸盐离子浓度为 300ppm。造纸悬浮液的 pH 控制在 5-5.4, 以基本重量为 65 克 / 平方米来制造纸。

[0203] 使用实施例 8 的树脂并得到包括 95 摩尔% 丙烯酰胺与 5 摩尔% 二烯丙基二甲基氯化铵 (Hercobond[®] 1000 树脂, 来自 Hercules Incorporated, Wilmington, DE) 的乙二醛化共聚物的参考树脂。

[0204] 将树脂加入纸浆中使树脂的干重量为纸浆中干纤维的 0.3 重量%。用小型造纸机造纸, 对 Mullen 耐破度、干拉伸强度、Scott Bond intemal strength 和在水中浸泡 10 秒和 2 小时后的湿强度 (湿拉伸强度) 进行评价。通过对在纵向和横向上单独强度的几何平均得出干强度的结果。结果用参考树脂处理的纸的强度的百分数表示, 见表 6。

[0205] 表 6. 使用基于含不同水平的阳离子共聚单体的乙二醛化共聚物的树脂, 依照

[0206] 实施例 14 加入 0.3% 剂量水平的乙二醛化树脂制造的纸张的性能, 以相对于参

[0207] 照物树脂处理的纸的强度表示

[0208]

树脂	基体共聚物中 DADMAC 水平 (摩尔%)	干拉伸强度 (%参考纸)	Scott Bond internal strength (%参考纸)	湿拉伸强度 (10 秒) (%参考纸)	湿拉伸强度 (2 小时) (%参考纸)
参考树脂	5	100	100	100	100
根据实施例 8 (B) 的树脂	10	103	99	98	111
根据实施例 8 (C) 的树脂	20	106	111	165	186
根据实施例 7 的树脂	30	106	118	172	215
根据实施例 8 (D) 的树脂	40	104	109	148	178

[0209] 这个实施例表明随着阳离子共聚单体量的增加,参考树脂的性能提高,在这个特别的实施例中,在 30 摩尔%共聚单体是最佳的,而且本发明描述的树脂显著优于参考树脂。

[0210] 实施例 15

[0211] 本实施例说明了本发明的树脂的不同固体水平对阔叶木 / 针叶木纸料混合物中的影响。

[0212] 基于 50 % /50 % 漂白的阔叶木 / 针叶木混合物制备纸料至 32° 的 SchoppenRiegler 游离度。向此悬浮液中加入亚硫酸盐使金属网上的亚硫酸盐离子浓度为 300ppm。造纸悬浮液的 pH 控制在 5-5.4,以基本重量为 65 克 / 平方米来制造纸。

[0213] 使用实施例 9 的树脂并得到包括参考树脂、95 摩尔%丙烯酰胺与 5 摩尔%二烯丙基二甲基氯化铵 (Hercobond [®] 1000 树脂,来自 Hercules Incorporated, Wilmington, DE) 的乙二醛化共聚物的参考树脂。

[0214] 将树脂加入纸浆中使树脂的干重量为纸浆中干纤维的 0.3 重量%。用小型造纸机造纸,对干拉伸强度、Scott Bond internal strength 和在水中浸泡 10 秒的湿拉伸强度进行评价。通过对在纵向和横向上单独强度的几何平均得出于强度的结果。结果用参考树脂处理的纸的强度的百分数表示,见表 7。

[0215] 表 7. 使用基于不同固体水平的乙二醛化共聚物的树脂,依照实施例 15 加入

[0216] 0.3%剂量水平的乙二醛化树脂制造的纸张的性能,以相对于未处理的纸强度

[0217] 表示

[0218]

树脂	固体水平 (%)	干拉伸强度 (%空白纸)	Scott Bond internal strength (%空白纸)	湿拉伸强度 (10 秒) (%空白纸)
参考树脂	8	102	106	70
根据实施例 7 的树脂	12	105	118	180
根据实施例 9A 的树脂	15	104	120	170
根据实施例 9B 的树脂	19	103	113	140

[0219] 这个实施例表明即使在较高的固体水平下制备时,本发明描述的树脂显著优于参考树脂。

[0220] 实施例 16

[0221] 本实施例说明了用本发明的树脂在不同终点粘度用阔叶木 / 针叶木纸料混合物造纸的影响。

[0222] 基于 50 % /50 % 漂白的阔叶木 / 针叶木混合物制备纸料至 32 ° 的 SchoppenRiegler 游离度。向此悬浮液中加入亚硫酸盐使金属网上的亚硫酸盐离子浓度为 300ppm。造纸悬浮液的 pH 控制在 5-5.4, 以基本重量为 65 克 / 平方米来制造纸。

[0223] 使用实施例 11 的树脂并得到包括 95 摩尔 % 丙烯酰胺和 5 摩尔 % 二烯丙基二甲基氯化铵 (Hercobond ® 1000 树脂, 来自 Hercules Incorporated, Wilmington, DE) 的乙二醛化共聚物的参考树脂。

[0224] 将树脂加入纸浆中使树脂的干重量为纸浆中干纤维的 0.3 重量 %。用小型造纸机造纸, 对干拉伸强度、Scott Bond internal strength 和在水中浸泡 10 秒和 2 小时后的湿拉伸强度进行评价。通过对在纵向和横向上单独强度的几何平均得出干强度的结果。结果用参考树脂处理的纸的强度的百分数表示, 见表 8。

[0225] 表 8. 使用基于不同固体水平的乙二醛化共聚物的树脂, 依照实施例 16 加入

[0226] 0.3% 剂量水平的乙二醛化树脂制造的纸张的性能, 以相对于未处理的纸强度

[0227] 表示

[0228]

树脂	干拉伸强度 (%空白纸)	Scott Bond internal strength (%空白纸)	湿拉伸强度 (%空白纸)
参考树脂	101	106	70
树脂 11A	104	126	210
树脂 11B	105	118	180
树脂 11C	106	126	230

[0229] 这个实施例表明在宽的粘度范围下, 本发明描述的树脂显著优于参考树脂。

[0230] 实施例 17

[0231] 本实施例说明使用本发明的树脂在生产再生挂面纸板中的益处。

[0232] 将完全脱水的再生挂面纸板纸料用水稀释至 0.3% 稠度并调节 pH 至 7。用加拿大标准游离度测试仪, 以 1、2、4 和 6lbs/ton 干料的剂量测试此溶液的滤水。

[0233] 使用的树脂类似于实施例 2、4 和 6 的树脂且得到包括 95 摩尔 % 丙烯酰胺与 5 摩尔 % 二烯丙基二甲基氯化铵 (Hercobond ® 1000 树脂, 来自 Hercules Incorporated, Wilmington, DE) 的乙二醛化共聚物的参考树脂。结果见表 9。

[0234] 表 9. 根据实施例 2、3 和 5 制造的树脂和市售参考树脂在中性再生挂面纸板中的滤水性能

[0235]

剂量	参考树脂	根据实施例 4 制造的树脂	根据实施例 2 制造的树脂	根据实施例 6 制造的树脂
	(基体共聚物 中 5 摩尔 % DADMAC)	(基体共聚物 中 10 摩尔 % DADMAC)	(基体共聚物 中 30 摩尔 % DADMAC)	(基体共聚物 中 40 摩尔 % DADMAC)
(lbs/ton)	(mL)	(mL)	(mL)	(mL)
0	474	474	474	474
1	497	530	549	578
2	517	577	611	627
4	558	646	654	649
6	603	675	666	656

[0236] 这个实施例表明在任何剂量下,本发明描述的树脂显著优于参考树脂,并且最高电荷 (the highest charged) 的树脂在较低剂量下提供较多的益处。

[0237] 实施例 18

[0238] 本实施例说明根据实施例 2 的树脂相对于典型市售树脂配制品的凝胶化稳定性。

[0239] 将 12%固体的根据实施例 2 的树脂、包括 95 摩尔%丙烯酰胺与 5 摩尔%二烯丙基二甲基氯化铵的乙二醛化共聚物的 8%固体的参考树脂 (Hercobond(R) 1000 树脂,来自 Hercules Incorporated, Wilmington, DE) 储存于 25-32°C,用 Brookfield LVDVI + 仪器用 spindle 1 监控溶液粘度。结果见图 1。

[0240] 图 1. 说明了即使在较高的固体水平下测试本发明的活性阳离子树脂,本发明的活性阳离子树脂比参考树脂展现出更好的抗凝胶化稳定性。为说明的目的,胶化树脂的粘度为 100cP。而胶化树脂的实际值将大于 100cP。

[0241] 这里展示的实施例不应理解为限制本发明,而是用作阐明本发明的特定实施方案。在不脱离所附权利要求的范围的情况下可对本发明做任意改进和变化。

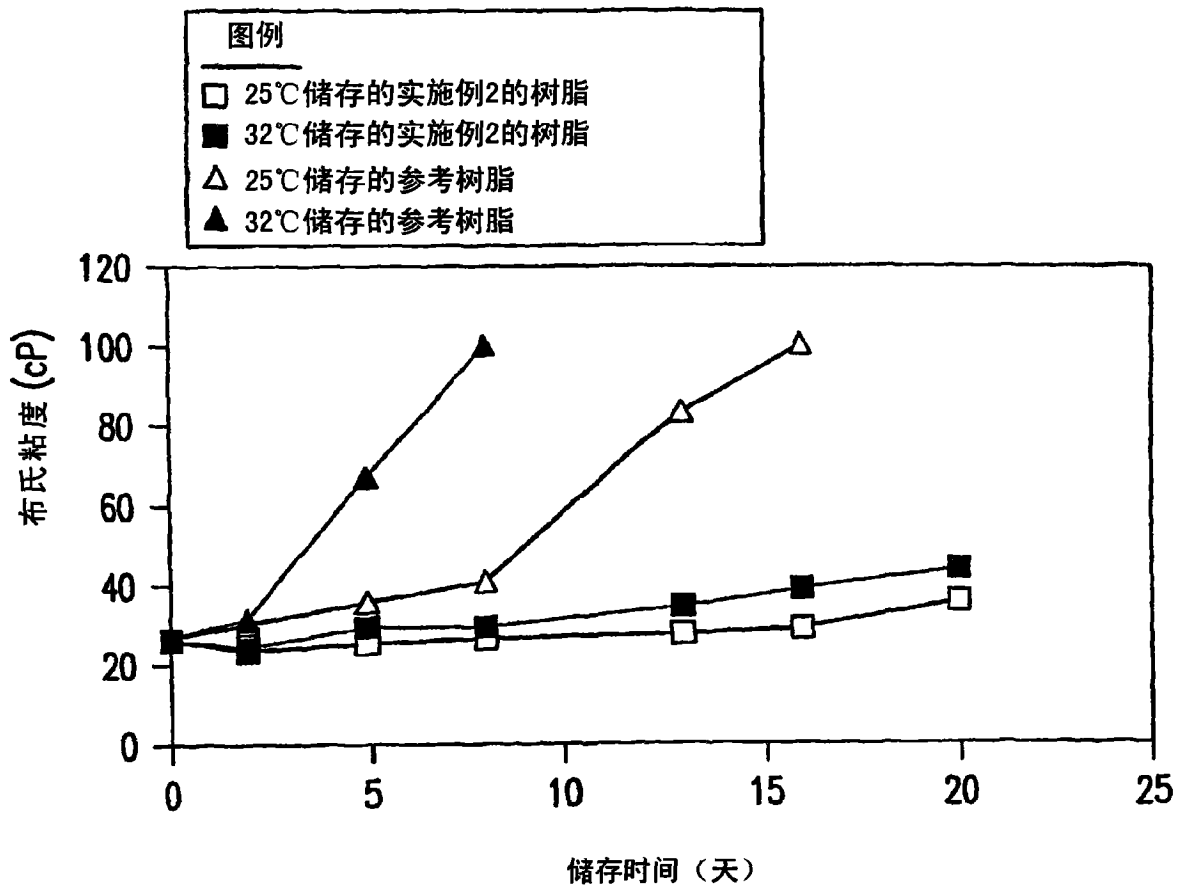


图 1