



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101076633 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 29

(21) 申请号 200580035119. 1

C08F 2/38 (2006. 01)

(22) 申请日 2005. 10. 15

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

10/966, 476 2004. 10. 15 US

US 6517677 B1, 2003. 02. 11, 实施例 1-3.

CN 1426429 A, 2003. 06. 25, 说明书第 13 页第 2, 6, 8, 9 段、第 10 页第 4 段、第 11 页第 4-6 段、第 12 页第 1, 5 段、第 15 页第 5 段、实施例 6.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2007. 04. 13

US 5171783 A, 1992. 12. 15, 第 2 栏第 10-39

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/US2005/037150 2005. 10. 15

行、第 3 栏第 13-39 行、第 4 栏第 42-52 行、第 8 栏第 9-31 行.

(87) PCT 申请的公布数据

W02006/044733 EN 2006. 04. 27

审查员 周军锋

(73) 专利权人 纳尔科公司

地址 美国伊利诺斯州

(72) 发明人 J·W·B·兴 A·杰利

X·S·卡多索 A·P·扎加拉

P·普鲁什斯基 C·杜塞特

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 沙捷 刘蕾

(51) Int. Cl.

D21H 17/45 (2006. 01)

D21H 21/10 (2006. 01)

D21H 17/52 (2006. 01)

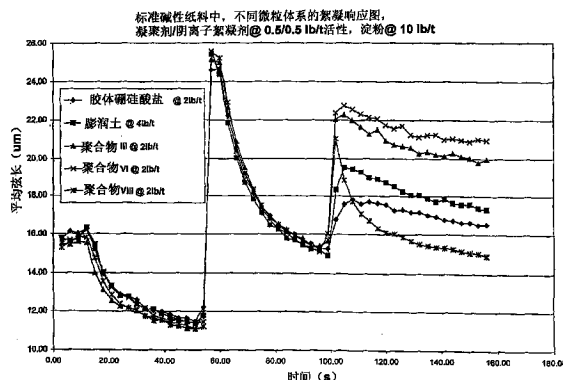
权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 4 页

(54) 发明名称

制备改性二烯丙基 -N, N- 二取代卤化铵聚合物的方法

(57) 摘要

本发明提供一种制备改性二烯丙基 -N, N- 二取代卤化铵聚合物的方法, 以及该聚合物与一种或多种高分子量、水溶性的阳离子、阴离子、非离子、两性离子、或两性聚合物结合, 在改善造纸纸料中的留着性和滤水性中的应用。



1. 一种制备阳离子电荷为 1 至 99 摩尔%的改性二烯丙基 -N,N- 二取代卤化铵聚合物的方法,包括:

(a) 制备包括一种或多种二烯丙基 -N,N- 二取代卤化铵单体、35%至 85%的总丙烯酰胺单体、基于单体的 0.1 至 150,000ppm 的一种或多种链转移剂和任选的基于单体的 1 至 30,000ppm 的一种或多种交联剂的水溶液;

(b) 引发单体聚合;

(c) 使聚合反应进行至使至少 5%二烯丙基 -N,N- 二取代卤化铵单体转化和至少 20% 丙烯酰胺单体转化;以及

(d) 添加剩余的丙烯酰胺单体,使得聚合反应进行至预期终点,其中所述改性二烯丙基 -N,N- 二取代卤化铵聚合物的折合比粘度为 0.2 至 12dL/g,电荷密度小于 7 毫当量/克聚合物。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述的改性二烯丙基 -N,N- 二取代卤化铵聚合物选自反相乳液聚合物、分散聚合物、溶液聚合物和胶体聚合物。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述的二烯丙基 -N,N- 二取代卤化铵单体是二烯丙基二甲基氯化铵,所述的丙烯酰胺单体是丙烯酰胺。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其中所述的改性二烯丙基 -N,N- 二取代卤化铵聚合物的阳离子电荷为 20 至 80 摩尔%。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其中所述的改性二烯丙基 -N,N- 二取代卤化铵聚合物的折合比粘度为 1 至 10dL/g。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其中所述的链转移剂选自甲酸钠和次磷酸钠。

7. 根据权利要求 5 所述的方法,其中所述的聚合反应在基于单体的 0.1 至 50,000ppm 的甲酸钠的存在下进行。

8. 根据权利要求 5 所述的方法,其中所述的聚合反应在基于单体的 0.1 至 30,000ppm 的甲酸钠的存在下进行。

9. 根据权利要求 5 所述的方法,其中所述的聚合反应在基于单体的 0.1 至 10,000ppm 的甲酸钠的存在下进行。

10. 根据权利要求 5 所述的方法,其中所述的聚合反应在基于单体的 0.1 至 3,000ppm 的甲酸钠的存在下进行。

11. 根据权利要求 4 所述的方法,其中所述的聚合反应在基于单体的 0.1 至 150,000ppm 的链转移剂和基于单体的 1 至 30,000ppm 的交联剂的存在下进行。

12. 根据权利要求 4 所述的方法,其中所述的聚合反应在基于单体的 0.1 至 50,000ppm 的链转移剂和基于单体的 1 至 2,000ppm 的交联剂的存在下进行。

13. 根据权利要求 4 所述的方法,其中所述的聚合反应在基于单体的 0.1 至 10,000ppm 的链转移剂和基于单体的 5 至 500ppm 的交联剂的存在下进行。

14. 根据权利要求 13 所述的方法,其中所述的链转移剂是甲酸钠,所述的交联剂是 N,N- 甲叉双丙烯酰胺。

15. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述的改性二烯丙基 -N,N- 二取代卤化铵聚合物由 30 至 70 摩尔%的二烯丙基二甲基氯化铵单体和 30 至 70 摩尔%的丙烯酰胺单体组成,电荷密度小于 6 毫当量/克聚合物,折合比粘度小于 8dL/g。

16. 一种增加造纸纸料中的留着性和滤水性的方法,包括往纸料中添加根据权利要求1所述的方法制备的改性二烯丙基-N,N-二取代卤化铵聚合物和一种或多种水溶性的阳离子、阴离子、非离子、两性离子或两性聚合物絮凝剂,其中所述水溶性的阳离子、阴离子、非离子、两性离子或两性聚合物絮凝剂的分子量超过1,000,000,且其中所述改性二烯丙基-N,N-二取代卤化铵聚合物的剂量为0.01到10kg聚合物活性物/吨固体,所述水溶性阳离子、阴离子、非离子、两性离子或两性聚合物絮凝剂的剂量为0.005到10kg聚合物活性物/吨固体。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中所述的高分子量水溶性的阳离子、阴离子、非离子、两性离子或两性聚合物絮凝剂的折合比粘度为至少3dL/g。

18. 根据权利要求16所述的方法,其中所述的高分子量水溶性的阳离子、阴离子、非离子、两性离子或两性聚合物絮凝剂的折合比粘度为至少10dL/g。

19. 根据权利要求16所述的方法,其中所述的高分子量水溶性的阳离子、阴离子、非离子、两性离子或两性聚合物絮凝剂的折合比粘度为至少15dL/g。

20. 根据权利要求16所述的方法,其中所述的聚合物絮凝剂选自丙烯酸二甲氨基乙酯甲基氯化物季盐-丙烯酰胺共聚物。

21. 根据权利要求16所述的方法,其中所述的聚合物絮凝剂选自丙烯酸钠-丙烯酰胺共聚物和水解的聚丙烯酰胺聚合物。

22. 根据权利要求16所述的方法,其进一步包括在纸料中添加一种或多种凝聚剂。

23. 根据权利要求22所述的方法,其中所述的凝聚剂选自EPI/DMA、聚(二烯丙基二甲基氯化铵)和聚氯化铝。

24. 根据权利要求16所述的方法,其中将所述的改性N,N-二烯丙基二取代卤化铵聚合物和所述的聚合物絮凝剂添加至稀浆。

25. 根据权利要求16所述的方法,其中在添加所述的聚合物絮凝剂之前,添加所述的改性N,N-二烯丙基二取代卤化铵聚合物。

26. 根据权利要求16所述的方法,其中在添加所述的聚合物絮凝剂之后,添加所述的改性N,N-二烯丙基二取代卤化铵聚合物。

27. 根据权利要求16所述的方法,其中将所述的改性N,N-二烯丙基二取代卤化铵聚合物加入至网下白水,并将所述的聚合物絮凝剂添加至稀浆管线。

28. 根据权利要求16所述的方法,其中将所述的改性N,N-二烯丙基二取代卤化铵聚合物添加至稀释流浆箱流,并将所述的聚合物絮凝剂添加至稀浆管线。

29. 根据权利要求16所述的方法,其中将所述的改性N,N-二烯丙基二取代卤化铵聚合物添加至浓浆,并将所述的聚合物絮凝剂添加至稀浆管线。

30. 根据权利要求16所述的方法,其中将所述的改性N,N-二烯丙基二取代卤化铵聚合物和所述的聚合物絮凝剂同时添加至稀浆。

31. 根据权利要求16所述的方法,其中将所述的改性N,N-二烯丙基二取代卤化铵聚合物和所述的聚合物絮凝剂同时添加至稀释流浆箱流。

制备改性二烯丙基 -N, N- 二取代卤化铵聚合物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备改性二烯丙基 -N, N- 二取代卤化铵聚合物的方法, 以及该聚合物与一种或多种高分子量、水溶性的阳离子、阴离子、非离子、两性离子、或两性聚合物絮凝剂结合在改善造纸过程中的留着性 (retention) 和滤水性 (drainage) 中的应用。

[0002] 背景技术

[0003] 美国专利第 6, 605, 674 号描述了结构改性的阳离子聚合物的制备, 其中单体在自由基聚合条件下聚合, 在大约 30% 单体聚合后, 将结构改性剂加入聚合反应中, 并描述了该聚合物作为造纸过程中的助留剂和助滤剂的应用。

[0004] 在“TAPPI 99 为 下 个 千 年 做 准 备 (TAPPI 99 Preparing for the NextMillennium)”, 第 3 卷, 第 1345-1352 页, TAPPI Press(1999) 中, Hunter 等人总结了中等分子量的二烯丙基二甲基氯化铵 / 丙烯酰胺共聚物作为助留剂和助滤剂的应用。

[0005] 美国专利第 6, 071, 379 号公开了将二烯丙基 -N, N- 二取代卤化铵 / 丙烯酰胺分散聚合物在造纸过程中作为助留剂和助滤剂的应用。

[0006] 美国专利第 5, 254, 221 号公开了一种将低分子量至中分子量的二烯丙基二甲基氯化铵 / 丙烯酰胺共聚物与高分子量 (甲基) 丙烯酸二烷基氨基烷基酯季铵盐 / 丙烯酰胺共聚物结合使用, 来增加造纸过程的留着性和滤水性的方法。

[0007] 美国专利第 6, 592, 718 号公开了一种改善造纸纸料中的留着性和滤水性的方法, 其包括在该纸料中添加二烯丙基 -N, N- 二取代卤化铵 / 丙烯酰胺共聚物以及高分子量结构改性、水溶性的阳离子聚合物。

[0008] 美国专利第 5, 167, 776 和 5, 274, 055 号公开了直径小于大约 1, 000nm 的离子交联聚合微珠, 以及将该微珠与高分子量聚合物或多糖结合在改善造纸纸料的留着性和滤水性的方法中的用途。

[0009] 尽管如此, 为了进一步改善留着性和滤水性能, 特别是用于目前投入使用的更快更巨型的现代化造纸机, 对于新的组合物和方法具有持续的需求。

[0010] 发明内容

[0011] 本发明是制备阳离子电荷为大约 1 至大约 99 摩尔%的改性二烯丙基 -N, N- 二取代卤化铵聚合物的方法, 其包括:

[0012] (a) 制备含有一种或多种二烯丙基 -N, N- 二取代卤化铵单体和大约 15 至大约 95% 的总丙烯酰胺单体的水溶液;

[0013] (b) 引发单体聚合;

[0014] (c) 使聚合反应进行至使至少大约 5% 二烯丙基 -N, N- 二取代卤化铵单体转化和至少大约 20% 丙烯酰胺单体转化; 以及

[0015] (d) 添加剩余的丙烯酰胺单体, 使得聚合反应进行至预期终点, 其中该聚合反应在如下物质的存在下进行: 基于单体的大约 0.1 至大约 150, 000ppm 的一种或多种链转移剂, 以及任选的基于单体的大约 1 至大约 30, 000ppm 的一种或多种交联剂。

[0016] 本发明的聚合物体系优于一般用于造纸工业的使用胶态硅石或膨润土的称作微

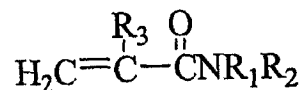
粒体系的其它多成分体系。

[0017] 具体实施方式

[0018] 术语定义

[0019] “丙烯酰胺单体”指下式所示的单体：

[0020]



[0021] 其中， R_1 、 R_2 和 R_3 独立地选自 H 和烷基。丙烯酰胺单体优选为丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。更优选丙烯酰胺。

[0022] “烷基”指单价基团，通过去除一个氢原子从直链或支链饱和烃得到。代表性的烷基包括甲基、乙基、正丙基和异丙基、十六基等。

[0023] “亚烷基”指二价基团，通过去除两个氢原子从直链或支链饱和烃得到。代表性的亚烷基包括亚甲基、亚乙基、亚丙基等。

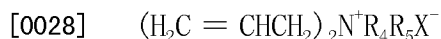
[0024] “基于聚合物活性”和“基于单体”指加入试剂的量，是基于结构式中乙烯单体的水平、或聚合后形成的聚合物的水平，假设转化为 100%。

[0025] “链转移剂”指用于自由基聚合的任何分子，该分子与聚合物自由基反应形成无活性聚合物和新的自由基。特别地，添加链转移剂至聚合混合物中造成链断裂和聚合链大小的一致性降低。因此，添加链转移剂限制了要制备的聚合物的分子量。代表性的链转移剂包括醇，例如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、丁醇、丙三醇和聚乙二醇等；硫化合物，例如烷基硫醇、硫脲、亚硫酸盐和二硫化物；羧酸，例如甲酸和苹果酸及其盐；以及亚磷酸盐，例如次磷酸钠，及其组合。参见 Berger 等人，“自由基聚合中对单体、聚合物、催化剂、溶剂和添加剂的转移常数 (Transfer Constants to Monomer, Polymer, Catalyst, Solvent, and Additive in Free Radical Polymerization)”，第 II 节，81-151 页，在“聚合物手册 (Polymer Handbook)”中，J. Brandrup 和 E. H. Immergut 编辑，第三版，John Wiley & Sons, New York (1989)，以及 George Odian，聚合作用原理 (Principles of Polymerization)，第二版，John Wiley & Sons, New York (1981)。优选的醇是 2-丙醇。优选的硫化合物包括乙硫醇、硫脲和亚硫酸氢钠。优选的羧酸包括甲酸及其盐。更优选的链转移剂是次磷酸钠和甲酸钠。

[0026] “交链剂”指多官能团化合物，当将其加入以聚合一种单体或多种单体时，产生“交联”和 / 或分支聚合物，其中来自一种聚合物分子的一个分枝或多个分枝变成与其它聚合物分子相连。代表性的交联剂包括 N, N- 甲叉双丙烯酰胺、N, N- 甲叉双甲基丙烯酰胺、三烯丙基胺、三烯丙基铵盐、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、N- 乙烯基丙烯酰胺、N- 甲基烯丙基丙烯酰胺、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯醛、乙二醛、戊二醛 (gluteraldehyde)、甲醛、和乙烯基三烷氧基硅烷，例如乙烯基三甲氧基硅烷 (VTMS)、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三 (β- 甲氧基乙氧基) 硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙酰氧基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷、乙烯基二甲氧基乙氧基硅烷、乙烯基甲基二乙酰氧基硅烷、乙烯基二甲基乙酰氧基硅烷、乙烯基异丁基二甲氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三正丁氧基硅烷、乙烯基三仲丁氧基硅烷、乙烯基三己氧基硅烷、乙烯基甲氧基二己氧

基硅烷、乙烯基二甲氧基辛氧基硅烷、乙烯基甲氧基二辛氧基硅烷、乙烯基三辛氧基硅烷、乙烯基甲氧基二月桂酰氧基硅烷、乙烯基二甲氧基月桂酰氧基硅烷、乙烯基甲氧基二油烯氧基 (oleyloxy) 硅烷、以及乙烯基二甲氧基油烯氧基硅烷等。优选的交链剂包括 N, N- 甲叉双丙烯酰胺、三烯丙基胺、三烯丙基铵盐和乙二醛。

[0027] “二烯丙基 -N, N- 二取代卤化铵单体”指下式的单体：



[0029] 其中, R_4 和 R_5 独立地为 C_1 - C_{20} 烷基、芳基或芳基烷基, X 是阴离子补偿离子。代表性的阴离子补偿离子包括卤素、硫酸根、硝酸根、磷酸根等。优选的阴离子补偿离子是卤素。二烯丙基 -N, N- 二取代卤化铵单体优选是二烯丙基二甲基氯化铵。

[0030] “卤素”指氟、氯、溴或碘。

[0031] “改性二烯丙基 -N, N- 二取代卤化铵聚合物”指一种或多种二烯丙基 -N, N- 二取代卤化铵单体与一种或多种丙烯酰胺单体的聚合物,如本文所述,为了将预期的特性引入所得聚合物,这些单体在一种或多种链转移剂和任选的一种或多种交联剂的存在下进行聚合。

[0032] “RSV”代表折合约粘度。根据 Paul J. Flory, in “聚合物化学原理 (Principles of Polymer Chemistry)”, Cornell University Press, Ithaca, NY, ©1953, 第 VII 章, “分子量的确定 (Determination of Molecular Weights)”, 第 266-316 页, 在一系列基本为线型并且很好地被溶剂化的聚合物同系物中, 用于稀的聚合物溶液的 “折合约粘度 (RSV)” 测量可指示聚合物链的长度和平均分子量。RSV 在特定的聚合物浓度和温度下测量, 并且计算如下：

$$[0033] \quad \text{RSV} = \frac{[(\eta/\eta_0)-1]}{c}$$

[0034] η = 聚合物溶液的粘度

[0035] η_0 = 在相同温度下溶剂的粘度

[0036] c = 溶液中聚合物的浓度

[0037] 浓度 “ c ” 的单位是 (g/100ml 或 g/ 分升)。因此, RSV 的单位是 dL/g。

[0038] 在本发明申请中, 如果没有特别说明, 使用 1.0 摩尔硝酸钠溶液来测量 RSV。该溶剂中聚合物浓度为 0.045g/dL。RSV 在 30°C 下测量。粘度 η 和 η_0 用 Cannon Ubbelohde 半微量稀释粘度计, 型号 75 来测量。该粘度计安装在调节至 $30 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 的恒温槽内完全垂直的位置。此处所述聚合物的 RSV 的计算中, 固有的典型误差为大约 0.2dL/g。当处于一个系列的两种聚合物同系物的 RSV 相似, 即表示其具有相似的分子量。

[0039] “IV” 表示固有粘度, 该固有粘度是将 RSV 外推至无限稀释的极限, 所述无限稀释是当聚合物浓度等于零时。

[0040] “造纸过程” 指从纸浆制造纸产品的方法, 其包括: 形成水性纤维素造纸纸料, 将该纸料沥干以形成纸片, 以及将该纸片干燥。形成造纸纸料、沥干和干燥的步骤可以按照本领域技术人员所公知的常规方式来进行。伴随本发明的聚合物处理可以使用传统的微粒、矾、阳离子淀粉或其组合, 尽管必须强调: 对于有效留着性和滤水性活性而言无需附加物。

[0041] 优选实施方式

[0042] 在有如下所述的一种或多种链转移剂和任选的一种或多种交联剂存在下的自由

基形成条件下,通过将一种或多种二烯丙基-N,N-二取代卤化铵单体和一种或多种丙烯酰胺单体聚合来制备改性二烯丙基-N,N-二取代卤化铵聚合物。

[0043] 在本发明的聚合方法中,制备包括二烯丙基-N,N-二取代卤化铵单体、链转移剂、任意交联剂和大约 15%至大约 95%,优选大约 35%至大约 85%的总丙烯酰胺单体的水溶液,并且这些单体在自由基条件下聚合直到实现至少大约 5%二烯丙基-N,N-二取代卤化铵单体转化和至少大约 20%丙烯酰胺单体转化。单体转化的测量是本领域已知的。参见,例如,Leonard M. Ver Vers,“在聚丙烯酰胺降解研究中通过高压液相色谱确定丙烯酰胺单体 (Determination of Acrylamide Monomer in Polyacrylamide Degradation Studies by High-Performance Liquid Chromatography)”,色谱科学杂志 (Journal of Chromatographic Science),37,486-494(1999)。

[0044] 此时,添加剩余的丙烯酰胺单体,并使聚合进行至预期终点,例如,直至获得希望的分子量、电荷密度或单体转化。

[0045] 选择交联剂和链转移剂的量以及聚合条件,使得改性聚合物的电荷密度小于大约 7 毫当量/克聚合物,折合比粘度为大约 0.2 至大约 12dL/g。该改性聚合物的特征还在于:如果交联,则数均粒度直径为至少 1,000nm,如果不交联,则至少为大约 100nm。

[0046] 链转移剂可以在聚合开始时一次性全部加入,或在单体聚合过程中连续加入或分批加入。该链转移剂还可以如美国专利第 6,605,674B1 号所述,在发生部分单体聚合之后加入。所用链转移剂的水平取决于链转移剂的效率、单体浓度、添加时的聚合度、希望的聚合物溶解度的大小和希望的聚合物分子量。典型地,使用基于单体大约 0.1 至大约 150,000ppm 的链转移剂来制备改性聚合物。

[0047] 除了链转移剂,还可以在一种或多种交联剂存在的条件下进行单体聚合。当链转移剂和交联剂结合使用时,每一种的量基于链转移剂的链转移恒定“效率”、交联剂的多重性和“效率”、以及在聚合过程中每种物质的添加点,可广泛变化。例如,当极低量(一般为大约 100 至大约 1,000ppm)的更有效的链转移剂(例如巯基乙醇)可用时,大约 1,000 至大约 10,000ppm(基于单体)的温和链转移剂(例如异丙醇)可适用。代表性的交联剂和链转移剂的组合含有为大约 0.1 至大约 150,000ppm,优选大约 0.1 至大约 50,000ppm,更优选大约 0.1 至大约 30,000ppm,进一步优选大约 0.1 至大约 10,000ppm(基于单体)的链转移剂,以及为大约 1 至大约 30,000,优选大约 1 至大约 2,000,更优选为大约 5 至大约 500ppm(基于单体)的交联剂。

[0048] 优选的改性二烯丙基-N,N-二取代卤化铵聚合物选自反相乳液聚合物、分散聚合物、溶液聚合物和胶体聚合物。

[0049] “反相乳液聚合物”指油包水聚合物乳液,其包括在水相中的根据本发明的阳离子、阴离子、两性、两性离子或非离子聚合物,用于油相的烃油,以及油包水乳化剂。反相乳液聚合物是烃与水溶性聚合物连续分散在烃基质中。随后通过用剪切、稀释和通常另一种表面活性剂将聚合物从颗粒中释放出来,将该反相乳液聚合物“转化”或活化而使用。参见美国专利第 3,734,873 号,在此引入作为参考。高分子量反相乳液聚合物的代表性的制备方法在美国专利第 2,982,749; 3,284,393;和 3,734,873 号中有所描述。还参见, Hunkerler 等人,“丙烯酰胺反相微悬液均聚作用的机理、动力学和模拟 (Mechanism, Kinetics and Modeling of the Inverse-Microsuspension Homopolymerization of

Acrylamide)”, 聚合物 (Polymer), vol. 30(1), 第 127-42 页 (1989); 以及 Hunkerler 等人, “反相微悬液聚合作用的机理、动力学和模拟: 2. 丙稀酰胺与季铵正离子单体的共聚 (Mechanism, Kinetics and Modeling of Inverse-Microsuspension Polymerization: 2. Copolymerization of Acrylamide with Quaternary Ammonium Cationic Monomers)”, 聚合物 (Polymer), vol. 32(14), 第 2626-40 页 (1991)。

[0050] 水相通过在水中混合一种或多种水溶性单体、以及任意聚合添加剂例如无机盐、螯合剂、pH 缓冲剂等来制备。

[0051] 油相通过混合惰性烃液和一种或多种油溶性表面活性剂来制备。该表面活性剂混合物应当具有能够确保形成稳定的油连续乳液的亲水亲油平衡 (HLB)。市售的用于油包水乳液聚合的适合表面活性剂, 在 McCutcheon 乳化剂和洗涤剂 (McCutcheon's Emulsifiers & Detergents) 的北美版中有汇编。该油相可能需要加热以确保形成均匀的油溶液。

[0052] 随后将油相填充入装配有混合器、热电偶、氮气净化管和冷凝器的反应器中。在剧烈搅拌下将水相加入含有油相的反应器中以形成乳液。将所得乳液加热至希望的温度, 用氮气吹扫, 并加入自由基引发剂。反应混合物在氮气氛下以希望的温度搅拌数小时。当反应结束时, 将该油包水乳液聚合物冷却至室温, 加入任何希望的后聚合添加剂, 例如抗氧化剂、或高 HLB 表面活性剂 (如美国专利第 3, 734, 873 号所述)。

[0053] 所得反相乳液聚合物是易流动液体。油包水乳液聚合物的水溶液可以通过在高 HLB 表面活性剂的存在下 (如美国专利第 3, 734, 873 号所述), 在剧烈混合下将希望量的反相乳液聚合物加入水中来形成。

[0054] “分散聚合物”指聚合物的微细颗粒在盐水溶液中的分散体, 其通过在所得聚合物不溶解的盐水溶液中, 在搅拌下使单体聚合而制备。参见美国专利第 5, 708, 071; 4, 929, 655; 5, 006, 590; 5, 597, 859; 5, 597, 858 号和欧洲专利第 657, 478 和 630, 909 号。

[0055] 在制备分散聚合物的典型步骤中, 将含有一种或多种无机或疏水盐、一种或多种水溶性单体、任何聚合添加剂 (例如加工助剂、螯合剂、pH 缓冲剂)、以及水溶性稳定剂聚合物的水溶液, 装入配有混合器、热电偶、氮气净化管和水冷凝器的反应器中。将单体溶液剧烈混合, 加热至希望温度, 随后加入引发剂。将该溶液用氮气吹扫, 同时保持温度并混合数小时。之后, 将该混合物冷却至室温, 并往反应器中装入任何后聚合添加剂。在低剪切力下测量, 水溶性聚合物的水连续分散体为易流动液体, 产品的粘度通常为 100-10,000cP。

[0056] 在制备溶液聚合物和胶体聚合物的典型过程中, 制备含有一种或多种水溶性单体和任何附加的聚合添加剂 (例如螯合剂、pH 缓冲剂等) 的水溶液。将该混合物装入配有混合器、热电偶、氮气净化管和水冷凝器的反应器中。将该溶液剧烈混合, 加热至希望的温度, 随后加入一种或多种聚合引发剂。将该溶液用氮气吹扫, 同时保持温度并混合数小时。一般地, 溶液的粘度在该时期增加。当聚合完成之后, 将反应器的内容物冷却至室温, 并随后转移储存。溶液聚合物和胶体聚合物的粘度变化广泛, 并取决于活性聚合物成分的浓度和分子量。可将该溶液 / 胶体聚合物干燥以得到粉末。

[0057] 这里描述的聚合反应通过任何方式引发, 结果产生合适的自由基。优选其中自由基的种类由热产生的热来源自由基、偶氮基的均裂解离、过氧化物、氢过氧化物和过酸酯化合物。特别优选的引发剂为偶氮化合物, 包括 2, 2' - 偶氮双 (2- 脒基丙烷) 二盐酸盐、2, 2' - 偶氮双 [2-(2- 咪唑啉 -2- 基) 丙烷] 二盐酸盐、2, 2' - 偶氮双 (异丁腈) (AIBN)、2,

2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(AIVN)等。

[0058] 在本发明一个优选的方面,改性二烯丙基-N,N-二取代卤化铵聚合物的 RSV 为大约 0.2 至大约 12dL/g,电荷密度小于大约 7 毫当量/克聚合物。

[0059] 在另一个优选的方面,二烯丙基-N,N-二取代卤化铵单体是二烯丙基二甲基氯化铵,丙烯酰胺单体是丙烯酰胺。

[0060] 在另一个优选的方面,二烯丙基-N,N-二取代卤化铵聚合物的阳离子电荷为大约 20 至大约 80 摩尔%。

[0061] 在另一个优选的方面,改性二烯丙基-N,N-二取代卤化铵聚合物的 RSV 为大约 1 至大约 10dL/g。

[0062] 在另一个优选的方面,链转移剂选自甲酸钠以及次磷酸钠。

[0063] 在另一个优选的方面,聚合在基于单体大约 0.1 至大约 50,000ppm 的甲酸钠的存在下进行。

[0064] 在另一个优选的方面,聚合在基于单体大约 0.1 至大约 30,000ppm 的甲酸钠的存在下进行。

[0065] 在另一个优选的方面,聚合在基于单体大约 0.1 至大约 10,000ppm 的甲酸钠的存在下进行。

[0066] 在另一个优选的方面,聚合在基于单体大约 0.1 至大约 3,000ppm 的甲酸钠的存在下进行。

[0067] 在另一个优选的方面,链转移剂是甲酸钠,交联剂是 N,N-甲叉双丙烯酰胺。

[0068] 在另一个优选的方面,改性二烯丙基-N,N-二取代卤化铵聚合物由大约 30 至大约 70 摩尔%的二烯丙基二甲基氯化铵单体和大约 30 至大约 70 摩尔%丙烯酰胺单体组成,电荷密度小于大约 6 毫当量/克聚合物,RSV 小于大约 8dL/g。

[0069] 在本发明的另一个实施方式中,改性二烯丙基-N,N-二取代卤化铵聚合物与有效量的一种或多种阳离子、阴离子、非离子、两性离子或两性聚合物絮凝剂结合使用,从而增加造纸纸料中的留着性和滤水性。通常合适的絮凝剂的分子量超过 1,000,000,经过超过 5,000,000。聚合性絮凝剂一般通过以下方式制备:一种或多种阳离子、阴离子或非离子单体的乙烯加聚,一种或多种阳离子单体与一种或多种非离子单体的共聚,一种或多种阴离子单体与一种或多种非离子单体共聚,一种或多种阳离子单体与一种或多种阴离子单体和任选的一种或多种非离子单体共聚以生产两性聚合物,或一种或多种两性离子单体和任选的一种或多种非离子单体聚合以形成两性离子聚合物。还可以将一种或多种两性离子单体和任选的一种或多种非离子单体与一种或多种阴离子或阳离子单体共聚,从而将阳离子或阴离子电荷赋予两性离子聚合物。

[0070] 当使用阳离子单体来形成阳离子聚合物絮凝剂时,还可能使某种非离子乙烯加成聚合物反应以产生带阳离子电荷的聚合物。该类型的聚合物包括通过聚丙烯酰胺与二甲胺和甲醛反应以生产 Mannich 衍生物而制备的物质。

[0071] 同样,当使用阴离子单体来形成阴离子絮凝剂时,还可能将某种非离子乙烯加成聚合物改性以形成带阴离子电荷的聚合物。该类型的聚合物包括,例如,通过聚酰胺的水解制备的物质。

[0072] 絮凝剂可以以固体形式、作为水溶液、作为油包水乳液、或作为水中分散体使用。

代表性的阳离子聚合物包括(甲基)丙烯酸胺与以下物质的共聚物和三元共聚物:甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEM)、丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEA)、丙烯酸二乙氨基乙酯(DEAEA)、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯(DEAEM)、或它们与硫酸二甲酯、氯甲烷或苄氯制成的季铵形态。

[0073] 在本发明的一个优选方面,絮凝剂的RSV为至少大约3dL/g。

[0074] 在本发明的另一个优选方面,絮凝剂的RSV为至少大约10dL/g。

[0075] 在本发明的另一个优选方面,絮凝剂的RSV为至少大约15dL/g。

[0076] 在另一个优选方面,絮凝剂选自丙烯酸二甲氨基乙酯甲基氯化物季盐(dimethylaminoethylacrylate methyl chloride quaternary salt)-丙烯酸胺共聚物。

[0077] 在另一个优选方面,絮凝剂选自丙烯酸钠-丙烯酸胺共聚物和水解的聚丙烯酰胺聚合物。

[0078] 改性二烯丙基-N,N-二取代卤化铵聚合物和聚合物絮凝剂的有效量取决于特定的造纸纸料的性质,并且可由造纸领域的普通技术人员轻易确定。纸料中改性二烯丙基-N,N-二取代卤化铵聚合物的典型剂量为大约0.01至大约10,优选大约0.05至大约5,更优选大约0.1至大约1kg聚合物活性/吨固体。

[0079] 纸料中聚合物絮凝剂的典型剂量为大约0.005至大约10,优选大约0.01至大约5,更优选大约0.05至大约1kg聚合物活性/吨固体。

[0080] 改性二烯丙基-N,N-二取代卤化铵聚合物和聚合物絮凝剂的添加顺序和方法不严格,可由造纸领域的普通技术人员轻易确定。但是,优选以下方法。

[0081] 在一个优选的添加方法中,首先加入改性二烯丙基-N,N-二取代卤化铵聚合物,随后加入聚合物絮凝剂,从而分别将聚合物絮凝剂和改性二烯丙基-N,N-二取代卤化铵聚合物定量至稀浆。

[0082] 在另一个优选的添加方法中,首先加入聚合物絮凝剂,随后加入改性二烯丙基-N,N-二取代卤化铵聚合物,从而分别将聚合物絮凝剂和改性二烯丙基-N,N-二取代卤化铵聚合物定量至稀浆。

[0083] 在另一个优选的添加方法中,在添加至浓浆前,将改性二烯丙基-N,N-二取代卤化铵聚合物加入至网下白水(tray water),例如风扇式泵的吸入侧,并将聚合物絮凝剂添加至稀浆管线。

[0084] 在另一个优选的添加方法中,将改性二烯丙基-N,N-二取代卤化铵聚合物添加至稀释流浆箱流(head box stream),将聚合物絮凝剂添加至稀浆管线。

[0085] 在另一个优选的添加方法中,将改性二烯丙基-N,N-二取代卤化铵聚合物添加至浓浆,例如调浆箱(stuff box)、成浆池或混合池(blend chest)内,随后在稀浆管线内添加聚合物絮凝剂。

[0086] 在另一个优选的添加方法中,将改性二烯丙基-N,N-二取代卤化铵聚合物和聚合物絮凝剂同时添加至稀浆。

[0087] 在另一个优选的添加方法中,将改性二烯丙基-N,N-二取代卤化铵聚合物和聚合物絮凝剂同时添加至稀释流浆箱流。

[0088] 在另一个优选的方面,将一种或多种凝聚剂加入纸料中。

[0089] 水溶性凝聚剂是公知且市售的。水溶性凝聚剂可以为无机或有机的。代表性的无机凝聚剂包括矾、钠、铝酸盐、聚氯化铝、或PACs(名称也可以为氯氢氧化铝、氯化氢

氧化铝、和聚羟基氯化铝)、硫酸化的聚氯化铝、聚硫酸硅石铝 (polyaluminum silica sulfate)、硫酸铁、氯化铁等,及其混合物。

[0090] 许多水溶性有机凝聚剂通过缩聚形成。该类型的聚合物的例子包括表氯醇-二甲胺和表氯醇-二甲胺-氨聚合物。

[0091] 附加的凝聚剂包括:在添加或不添加氨的条件下,二氯化乙烯和氨、或二氯化乙烯和二甲胺的聚合物、多官能化胺(例如二亚乙基三胺、四亚乙基五胺、六亚甲基二胺等)与二氯化乙烯的缩聚物、以及通过例如蜜胺甲醛树脂的缩合反应制成的聚合物。

[0092] 附加的凝聚剂包括带阳离子电荷的乙烯加聚物,例如以下物质的聚合物和共聚物:二烯丙基二甲基氯化铵、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯甲基氯化物季盐、甲基丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵、(甲基丙烯酰氧基乙基)三甲基氯化铵((methacryloxyloxyethyl)trimethyl ammonium chloride)、二烯丙基甲基(β-丙酰胺基)氯化铵、(β-甲基丙烯酰氧基乙基)三甲基-甲基硫酸铵、季铵化的聚乙烯内酰胺、二甲氨基-乙基丙烯酸酯及其季铵盐、乙烯胺和丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺,这些物质反应生产 Mannich 或季 Mannich 衍生物。这些阳离子聚合物(包括乙烯加成物和缩合物)的分子量在低到数百至高到数百万的范围之间。优选地,分子量范围应在大约 20,000 至大约 1,000,000。

[0093] 优选的凝聚剂为聚(二烯丙基二甲基氯化铵)、EPI/DMA、NH₃ 交联和聚氯化铝。

[0094] 通过参考以下实施例可以更好地理解前述内容,这些实施例只是用于举例说明的目的,不是要限制本发明的范围。

[0095] 实施例 1

[0096] 制备非改性的 70/30 摩尔%的丙烯酰胺/二烯丙基二甲基氯化铵共聚物分散体(聚合物 I)。

[0097] 往 1500ml 装有机搅拌器、热电偶、冷凝器、氮气净化管、和添加口的反应烧瓶中,添加 28.0g 49.4%丙烯酰胺(Nalco Company, Naperville, IL)水溶液、175.0g 63%二烯丙基二甲基氯化铵(Nalco Company, Naperville, IL)水溶液、44.0g 15%丙烯酸二甲氨基乙酯甲基氯化物季盐(Nalco Company, Naperville, IL)的均聚物的水溶液、0.66g 甲酸钠、0.44g 乙二胺四乙酸四钠盐、220.0g 硫酸铵、44.0g 硫酸钠、0.20g 聚硅烷消泡剂(Nalco Company, Naperville, IL)、和 332.0g 去离子水。将所得混合物搅拌并加热至 42℃。当达到 42℃时,将 5.0g 10.0% 2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐(VA-044, Wako Chemicals, Dallas, TX)水溶液添加至反应混合物中,并以 1000mL/min 的速率开始进行氮气吹扫。在添加引发剂后 45 分钟,在 6 小时期间内,添加 194.7g 49.4%丙烯酰胺水溶液至反应混合物中。在添加引发剂后 8 小时,将反应混合物冷却至室温。该产品是光滑乳状白色分散体,体积粘度为 1500cP,折合比粘度为 4.5dL/g(聚合物在 30℃下 1.0N 硝酸钠水溶液中的 0.045%溶液)。所得聚合物的电荷密度为 3.6 毫当量/克聚合物。

[0098] 实施例 2

[0099] 制备改性的 70/30 摩尔%的丙烯酰胺/二烯丙基二甲基氯化铵共聚物分散体(聚合物 II)。

[0100] 往实施例 1 所述的反应烧瓶中加入 129.2g 49.4%丙烯酰胺水溶液、162.1g 63%二烯丙基二甲基氯化铵水溶液、60.6g 15%丙烯酸二甲氨基乙酯甲基氯化物季盐的均聚物的水溶液、0.25g 甲酸钠、0.41g 乙二胺四乙酸四钠盐、240.4g 硫酸铵、32.1g 硫酸钠、0.23g 聚硅烷消泡剂、和 277.7g 去

离子水。将所得混合物搅拌并加热至 42℃。当达到 42℃时,将 4.7g 10.0% VA-044 水溶液加入至反应混合物中,并以 1000mL/min 的速率开始进行氮气吹扫。在添加第一引发剂后 2 小时,添加 4.7g 10.0% VA-044 水溶液至反应混合物中。在添加第一引发剂后 4 小时,添加 3.4g 10.0% VA-044 水溶液和 0.05g 次磷酸钠至反应混合物。在添加第三引发剂后,在 6 小时期间内添加 84.3g 49.4% 丙烯酰胺水溶液至反应混合物。在添加第一引发剂后 12 小时,将反应混合物冷却至室温。该产品是光滑乳状白色分散体,体积粘度为 910cP,折合比粘度为 5.7dL/g(聚合物在 30℃下 1.0N 硝酸钠水溶液中的 0.045%溶液)。改性聚合物的电荷密度为 4.1 毫当量 / 克聚合物。

[0101] 实施例 3

[0102] 制备改性的 70/30 摩尔%的丙烯酰胺 / 二烯丙基二甲基氯化铵共聚物分散体 (聚合物 III)。

[0103] 往实施例 1 所述的反应烧瓶中加入 129.2g 49.4% 丙烯酰胺水溶液、162.1g 63% 二烯丙基二甲基氯化铵水溶液、60.6g 15% 丙烯酸二甲氨基乙酯甲基氯化物季盐的均聚物的水溶液、0.25g 甲酸钠、0.41g 乙二胺四乙酸四钠盐、240.4g 硫酸铵、32.1g 硫酸钠、0.23g 聚硅烷消泡剂、和 277.7g 去离子水。将所得混合物搅拌并加热至 42℃。当达到 42℃时,将 4.7g 10.0% VA-044 水溶液加入至反应混合物中,并以 1000mL/min 的速率开始进行氮气吹扫。在添加第一引发剂后 2 小时,添加 4.7g 10.0% VA-044 水溶液至反应混合物中。在添加第一引发剂后 4 小时,添加 3.4g 10.0% VA-044 水溶液至反应混合物。在添加第三引发剂后,在 6 小时期间内添加 84.3g 49.4% 丙烯酰胺水溶液至反应混合物。在添加第一引发剂后 12 小时,将反应混合物冷却至室温。该产品是光滑乳状白色分散体,体积粘度为 1300cP,折合比粘度为 2.4dL/g(聚合物在 30℃下 1.0N 硝酸钠水溶液中的 0.045%溶液)。改性聚合物的电荷密度为 2.6 毫当量 / 克聚合物。

[0104] 实施例 4

[0105] 制备改性的 60/40 摩尔%的丙烯酰胺 / 二烯丙基二甲基氯化铵共聚物分散体 (聚合物 V)。

[0106] 往 1500ml 装有机搅拌器、热电偶、冷凝器、氮气净化管、和添加口的反应烧瓶中加入 121.9g 49.4% 丙烯酰胺水溶液、218.6g 63% 二烯丙基二甲基氯化铵水溶液、57.6g 15% 丙烯酸二甲氨基乙酯甲基氯化物季盐的均聚物的水溶液、0.24g 甲酸钠、0.45g 乙二胺四乙酸四钠盐、227.0g 硫酸铵、30.0g 硫酸钠、0.20g 聚硅烷消泡剂、和 281.7g 去离子水。将所得混合物搅拌并加热至 42℃。当达到 42℃时,将 4.5g 10.0% VA-04 水溶液加入至反应混合物中,并以 1000mL/min 的速率开始进行氮气吹扫。在添加第一引发剂后 2 小时,添加 4.5g 10.0% VA-044 水溶液至反应混合物中。在添加第一引发剂后 4 小时,添加 3.3g 10.0% VA-044 水溶液至反应混合物。在添加第三引发剂后,在 6 小时期间内添加 50.0g 49.4% 丙烯酰胺水溶液至反应混合物。在添加第一引发剂后 12 小时,将反应混合物冷却至室温。该产品是光滑乳状白色分散体,体积粘度为 2300cP,折合比粘度为 4.1dL/g(聚合物在 30℃下 1.0N 硝酸钠水溶液中的 0.045%溶液)。改性聚合物的电荷密度为 3.7 毫当量 / 克聚合物。

[0107] 实施例 5

[0108] 制备改性的 60/40 摩尔%的丙烯酰胺 / 二烯丙基二甲基氯化铵共聚物分散体 (聚合物 VII)。

[0109] 往实施例 1 所述的反应烧瓶中加入 121.9g 49.4% 丙烯酰胺水溶液、218.6g

63%二烯丙基二甲基氯化铵水溶液、57.6g 15%丙烯酸二甲氨基乙酯甲基氯化物季盐的均聚物的水溶液、0.24g 甲酸钠、0.45g 乙二胺四乙酸四钠盐、227.0g 硫酸铵、30.0g 硫酸钠、0.20g 聚硅烷消泡剂、和 281.7g 去离子水。将所得混合物搅拌并加热至 42℃。当达到 42℃ 时,将 4.5g 10.0% VA-044 水溶液加入至反应混合物中,并以 1000mL/min 的速率开始进行氮气吹扫。在添加第一引发剂后 2 小时,添加 4.5g 10.0% VA-044 水溶液至反应混合物中。在添加第一引发剂后 4 小时,添加 3.3g 10.0% VA-044 水溶液和 0.04g 次磷酸钠至反应混合物。在添加第三引发剂后,在 6 小时期间内添加 50.0g 49.4% 丙烯酰胺水溶液至反应混合物。在添加第一引发剂后 12 小时,将反应混合物冷却至室温。该产品是光滑乳状白色分散体,体积粘度为 2725cP,折合比粘度为 4.7dL/g(聚合物在 30℃ 下 1.0N 硝酸钠水溶液中的 0.045% 溶液)。改性聚合物的电荷密度为 4.8 毫当量 / 克聚合物。

[0110] 实施例 6

[0111] 改性和未改性聚合物的比较。

[0112] 通过以下方式制备 1% 聚合物溶液:用笼式搅拌器 (cage stirrer) 以 800rpm 在 400mL 烧杯中搅拌 198g 水,顺着旋涡注射 2g 如实施例 1-5 所述制备的聚合物组合物,并搅拌 30 分钟。所得产物溶液用于如下所述的胶体 (Colloid) 滴定。该胶体滴定应当在溶液制备的 4 小时内进行。

[0113] 量取 1% 聚合物溶液 (0.3g) 至 600mL 烧杯中,并且该烧杯装有 400mL 去离子水。用稀盐酸将溶液 pH 调节到 2.8 至 3.0。加入甲苯胺兰 (Toluidine Blue) 染料 (6 滴),并用 0.0002N 聚乙烯磺酸钾盐滴定该溶液至终点 (溶液应从蓝色变成紫色)。电荷密度以毫当量 / 克聚合物计算如下:

[0114]

$$\frac{(\text{所使用的 PVSK 滴定液的 mL}) \times (\text{PVSK 滴定液的当量浓度})}{\text{被滴定的聚合物的质量}} = \frac{\text{meq}}{\text{g 聚合物}}$$

[0115] 结果在表 1 中显示。

[0116]

表 1

[0117]

改性和未改性聚合物的比较

[0118]

样品	组成	甲酸钠 / 次磷酸钠水平 (ppm, 基于单体)	预期的试验电荷密度	测量的电荷密度 (毫当量 / 克聚合物)	RSV (dL/g)
I	30/70 摩尔 % DADMAC/ 丙烯酰胺	3,000/0	3.1-4.3	3.6	4.5
II	30/70 摩尔 % DADMAC/ 丙烯酰胺	1200/240	3.1-4.3	4.1	5.7
III	30/70 摩尔 % DADMAC/ 丙烯酰胺	1200/0	3.1-4.3	2.6	2.4
IV	40/60 摩尔 % DADMAC/ 丙烯酰胺	300/0	3.9-4.9	2.7	2.5
V	40/60 摩尔 % DADMAC/ 丙烯酰胺	1080/0	3.9-4.9	3.7	4.1
VI	40/60 摩尔 % DADMAC/ 丙烯酰胺	100/0 ¹	3.9-4.9	3.0	2.2
VII	40/60 摩尔 % DADMAC/ 丙烯酰胺	1080/180 ²	3.9-4.9	4.8	4.7

[0119] ¹ 改性 40/60 摩尔%的 DADMAC/ 丙烯酰胺共聚物分散体,使用指示量的甲酸钠,根据实施例 4 的方法制备。

[0120] ² 改性 40/60 摩尔%的 DADMAC/ 丙烯酰胺共聚物分散体,使用甲酸钠和次磷酸钠,根据实施例 5 的方法制备。

[0121] 表 1 所示数据显示:相对于如实施例 1 所述美国专利第 6,071,379 号所制备的聚合物,根据本发明的方法制备的聚合物有所改性。

[0122] 实施例 7

[0123] 表 3-7 显示了对用代表性的改性聚合物处理过的轻量涂布纸 (LWC) 和新闻纸造纸纸料进行留着率测试的结果,该结果与用传统的微粒和高分子量絮凝剂处理进行比较。

[0124] 该留着率测试根据 TAPPI Test Method T 261cm-94 所述程序,使用动态滤水仪 (Dynamic Drainage Jar, DDJ) 来进行。细粉和填料的留着率增加通过 DDJ 的浊度下降来指示,或表示为较高的一次留着率 (First Pass Retention, FPR)。

[0125] 在整个测试过程中使用 125P (76 μ m) 筛,并且保持剪切速率恒定为 1000rpm。表 2 显示了用于 DDJ 测试的典型的时间顺序。

[0126]

表 2

[0127]

在 DDJ 留着率测定中所用的时间顺序

[0128]

时间 (s)	动作
0	启动混合器并添加样品纸料
10	如果需要,添加凝聚剂
20	如果需要,添加絮凝剂
25	添加改性二烯丙基 -N, N- 二取代卤化铵聚合物或传统微粒
30	打开排水阀并开始收集滤液
60	停止收集滤液

[0129]

表 3

[0130]

LWC 纸料 ¹ 中,聚合物 V 和聚合物 VII 与膨润土或

[0131]

胶体硼硅酸盐,通过 FPR 比较留着性能

[0132]

体系	中剂量	高剂量
FPR%		
无微粒	87.18	
膨润土	87.73	87.94
胶体硼硅酸盐	87.16	88.53
聚合物 V	89.21	91.18
聚合物 VII	90.3	92.4

[0133] ¹ 101b/t 淀粉 ;0.51b/t 阳离子絮凝剂 (10/90 摩尔%的丙烯酸二甲氨基乙酯甲基氯化物盐 / 丙烯酰胺反相乳液聚合物,平均 RSV 为 26dL/g) ;剂量为 4 和 81b/t 的膨润土 ;剂量为 1.0 和 1.51b/t 的胶体硼硅酸盐以及聚合物 V 和聚合物 VII。

[0134] 表 3 所示的数据显示:与现有的传统微粒技术相比,例如膨润土和胶体硼酸盐,结

合了 10/90 摩尔%的丙烯酸二甲氨基乙酯甲基氯化物盐 / 丙烯酰胺反相乳液聚合物的代表性聚合物 V 和 VII, 在 FPR 方面显示了性能有显著改善。

[0135] 表 4

[0136] LWC 纸料¹中, 聚合物 V 和聚合物 VII 与膨润土和

[0137] 胶体硼硅酸盐, 通过 FPR 比较留着性能

[0138]

体系	FPR(%)
无微粒	87.51
膨润土	88.09
胶体硼硅酸盐	84.92
聚合物 V	92.81
聚合物 VII	91.91

[0139] ¹101b/t 淀粉 ; 0.51b/t 阴离子絮凝剂 (30/70 摩尔%的丙烯酸钠 / 丙烯酰胺反相乳液聚合物, 平均 RSV 为 40dL/g) ; 剂量为 41b/t 的膨润土 ; 剂量为 1.01b/t 的胶体硼硅酸盐、聚合物 V 和聚合物 VII。

[0140] 如表 4 所示, 与现有微粒, 例如膨润土和胶体硼硅酸盐相比, LWC 纸料中结合有 30/70 摩尔%的丙烯酸钠 / 丙烯酰胺反相乳液聚合物的代表性的改性聚合物 V 和 VII, 显示了更好的性能。

[0141] 表 5

[0142] LWC 纸料¹中, 聚合物 VII 与膨润土通过 FPR 比较留着性能

[0143]

聚合物	剂量 lb/t	FPR (%)	浊度 (NTU)	浊度下降 (%)
淀粉空白	-	53.4	4248.0	0.0
仅有阳离子 絮凝剂	0.5	64.4	3294.0	22.5
膨润土	4.0	64.6	3066.0	27.8
	8.0	66.3	2955.0	30.5
聚合物 VII	0.5	67.4	2874	32.35
	1.0	72.9	2391	43.72

[0144] ¹101b/t 淀粉 ; 剂量为 31b/t 的聚 (二烯丙基二甲基氯化铵) ; 0.51b/t 阳离子絮凝剂 (10/90 摩尔%的丙烯酸二甲氨基乙酯甲基氯化物盐 / 丙烯酰胺反相乳液聚合物, 平均 RSV 为 26dL/g) ; 剂量为 41b/t 和 81b/t 的膨润土 ; 剂量为 0.51b/t 和 1.01b/t 的聚合物 VII。

[0145] 如表 5 所示, 与膨润土相比, 另一个纸料的代表性聚合物 VII, 结合 10/90 摩尔%的丙烯酸二甲氨基乙酯甲基氯化物盐 / 丙烯酰胺反相乳液聚合物, 在低剂量和高剂量水平均显示了更好的性能。

[0146] 表 6

[0147] LWC 纸料¹中, 聚合物 VII 与膨润土通过 FPR 比较留着性能

[0148]

聚合物	剂量 lb/t	FPR(%)	浊度 (NTU)	浊度下降 (%)
淀粉空白	—	53.4	4248.0	0.0
仅有阴离子 絮凝剂	0.5	56.4	3945.0	7.1
膨润土	8.0	58.8	3546.0	16.5
聚合物 VII	1.0	67.9	2831	33.36

[0149] ¹10lb/t 淀粉 ; 剂量为 3lb/t 的聚 (二烯丙基二甲基氯化铵) ; 0.5lb/t 30/70 摩尔 % 的丙烯酸钠 / 丙烯酰胺反相乳液聚合物, 平均 RSV 为 40dL/g ; 剂量为 4lb/t 和 8lb/t 的膨润土 ; 剂量为 0.5lb/t 和 1.0lb/t 的聚合物 VII。

[0150] 如表 6 所示, 与膨润土相比, 另一个 LWC 纸料的代表性聚合物 VII, 结合 30/70 摩尔 % 的丙烯酸钠 / 丙烯酰胺反相乳液聚合物, 在 FPR 和浊度下降方面显示了更好的性能。

[0151]

表 7

[0152] 新闻纸纸料 ¹ 中, 聚合物 IV 和 VII 与膨润土和胶体硼硅酸盐

[0153] 的留着率性能比较

[0154]

聚合物	剂量 lb/t	浊度 (NTU)	FPR(%)	浊度下降 (%)
淀粉空白	—	4282	73.3	0.0
仅有阳离子 絮凝剂	1.0	2908	80.5	32.1
胶体硼硅酸盐	1.0	2682	81.3	37.4
	2.0	2385	83.1	44.3
膨润土	2.0	2999	79.1	30.0
	4.0	2363	84.4	44.8
聚合物 IV	1.0	2743	81.8	35.9
	2.0	2485	83.1	42.0
聚合物 VII	1.0	2262	83.4	47.2
	2.0	1436	89.4	66.5

[0155] ¹8lb/t 淀粉 ; 1.0lb/t 10/90 摩尔 % 的丙烯酸二甲氨基乙酯甲基氯化物盐 / 丙烯酰胺反相乳液聚合物, 平均 RSV 为 26dL/g ; 剂量为 2.0lb/t 和 4.0lb/t 的膨润土 ; 剂量为 1.0lb/t 和 2.0lb/t 的聚合物 IV 和 VII。

[0156] 如表 7 所示, 与膨润土和胶体硼硅酸盐相比, 对于典型的新闻纸纸料, 结合有 10/90 摩尔 % 丙烯酸二甲氨基乙酯甲基氯化物盐 / 丙烯酰胺反相乳液聚合物的代表性的改性聚合物 IV 和 VII, 在 FPR 和浊度下降方面显示了改善的性能。

[0157] 实施例 8

[0158] 表 9 和 10 显示了在传统微粒存在和不存在的条件下, 对用代表性的改性聚合物和高分子量絮凝剂处理的 LWC 造纸纸料进行滤水性测试的结果。

[0159] 使用 Mutek (BTG, Herrching, Germany) 制造的动态过滤系统 (DFS-03) 来进行滤水性测量。在使用动态过滤系统进行滤水性测量过程中, 将纸料 (纸浆悬浮液) 装入搅拌室并在添加化学添加剂过程中进行 650rpm 剪切。将该纸料经过线径号为 0.17mm 的 60 目筛排水 60 秒, 并在排水期间进行重量分析确定滤液量。结果作为排水速率 (g/sec) 给出。使用表 8 所示测试条件来评价滤水性。

[0160]

表 8

[0161]

DFS-03 测试条件

[0162]

混合速率	650 rpm
筛	60 目
样品体积	1000 ml
剪切时间	30 sec
收集时间	60 sec
定量给药顺序	
t=0 sec	开始
t=5 sec	凝结剂
t=10 sec	淀粉
t=20 sec	絮凝剂
t=25 sec	微粒
t=30 sec	排水
t=90 sec	停止

[0163]

表 9

[0164] LWC 纸料中, 聚合物 V 和聚合物 VII 与膨润土的滤水性能比较

[0165]

	排水速率 g/sec	
	中	高
阳离子絮凝剂 1 ¹ /膨润土 ²	12.77	14.42
阳离子絮凝剂 2 ³ /膨润土	16.48	16.85
阳离子絮凝剂 1 ¹ /聚合物 V ⁴	16.13	17.75
阳离子絮凝剂 1 ¹ /聚合物 VII ⁴	16.57	17.96
阳离子絮凝剂 2 ³ /聚合物 V ⁴	17.44	20.41
阳离子絮凝剂 2 ³ /聚合物 VII ⁴	17.65	19.11

[0166] ¹10/90 摩尔%的丙烯酸二甲氨基乙酯甲基氯化物盐 / 丙烯酰胺反相乳液聚合物, 平均 RSV 为 26dl/g, 剂量为 0.5lb/t。

[0167] ²膨润土, 剂量为 4 和 8lb/t。

[0168] ³5/95 摩尔%结构改性的丙烯酸二甲氨基乙酯甲基氯化物盐 / 丙烯酰胺反相乳液聚合物, 美国专利第 6, 605, 674 号, 剂量为 0.5lb/t。

[0169] ⁴聚合物 V 和聚合物 VII, 剂量为 1 和 1.5lb/t。

[0170] 在表 9 中,结合 10/90 摩尔%丙烯酸二甲氨基乙酯甲基氯化物盐 / 丙烯酰胺反相乳液聚合物或 5/95 摩尔%结构改性的丙烯酸二甲氨基乙酯甲基氯化物盐 / 丙烯酰胺反相乳液聚合物,比较聚合物 V、VII 与膨润土对滤水性的效果。施加中剂量和高剂量水平的微粒。与膨润土相比,聚合物 V 和 VII 显示对滤水性的显著改善。

[0171] 表 10

[0172] LWC 纸料中,聚合物 VII 与膨润土的滤水性能比较

[0173]

	排水速率 g/sec
无微粒	5.2
膨润土 @6lb/t	5.94
聚合物 VII@3lb/t	11.11

[0174] ¹10lb/t 淀粉;聚(二烯丙基二甲基氯化铵),剂量为 0.5lb/t;以及 1.0lb/t 10/90 摩尔%的丙烯酸二甲氨基乙酯甲基氯化物盐 / 丙烯酰胺反相乳液聚合物,平均 RSV 为 26dL/g。

[0175] 在表 10 中,结合 10/90 摩尔%丙烯酸二甲氨基乙酯甲基氯化物盐 / 丙烯酰胺反相乳液聚合物的聚合物 VII 和膨润土,对其测量滤水性的效果。与膨润土相比,聚合物 VII 显示了对滤水性的显著改善。

[0176] 在不脱离如权利要求所定义的本发明的概念和范围的条件下,可以对本文所述的本发明的方法的组成、操作和配置进行改变。

标准碱性纸料中，不同微粒体系的絮凝响应图，
凝聚剂/阴离子絮凝剂@ 0.5/0.5 lb/t活性，淀粉@ 10 lb/t

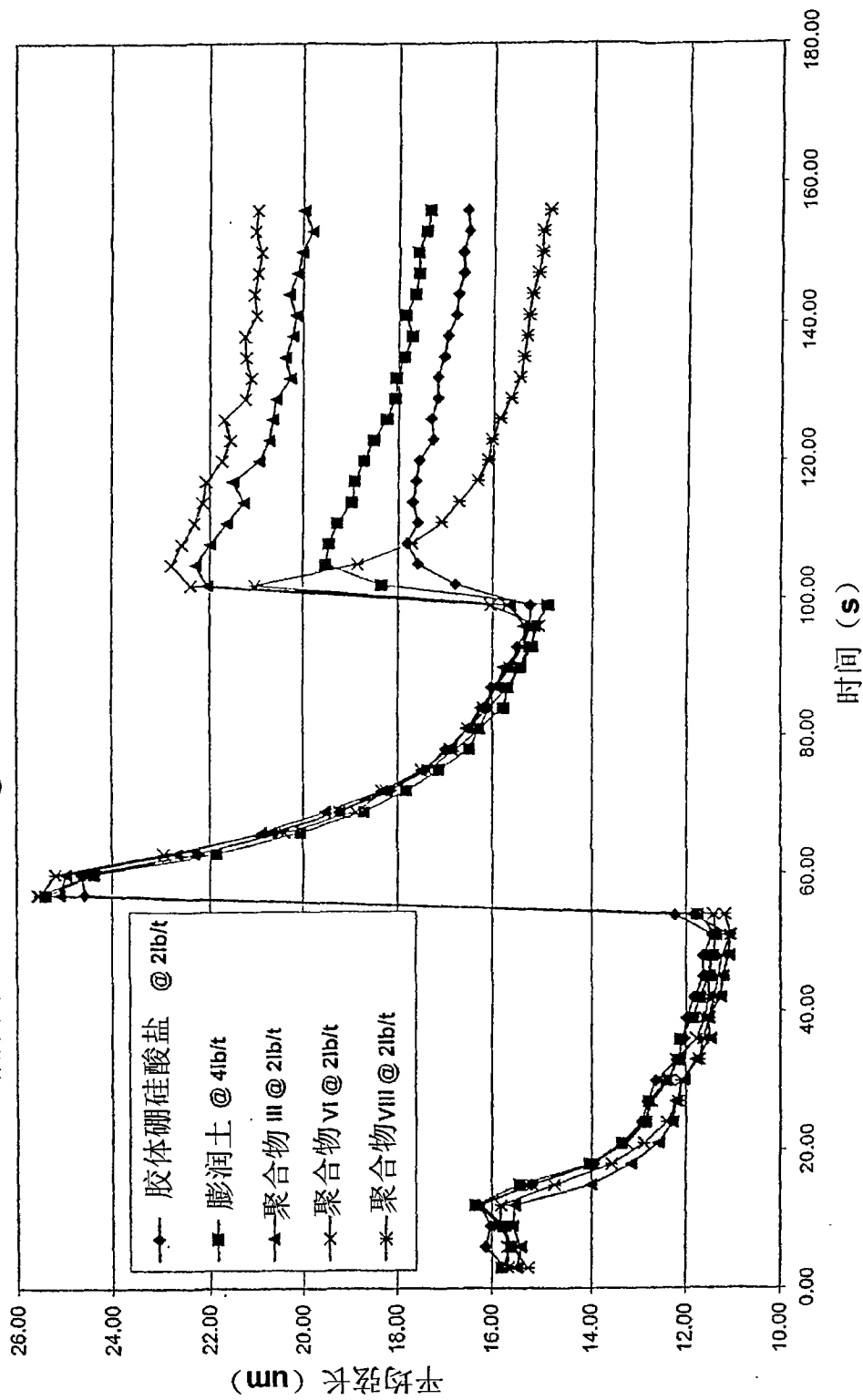


图1

标准欧洲机械纸料中，作为微粒的聚合物II与膨润土的絮凝响应，
阴离子絮凝剂@ 0.5 lb/t活性，淀粉@ 10 lb/t

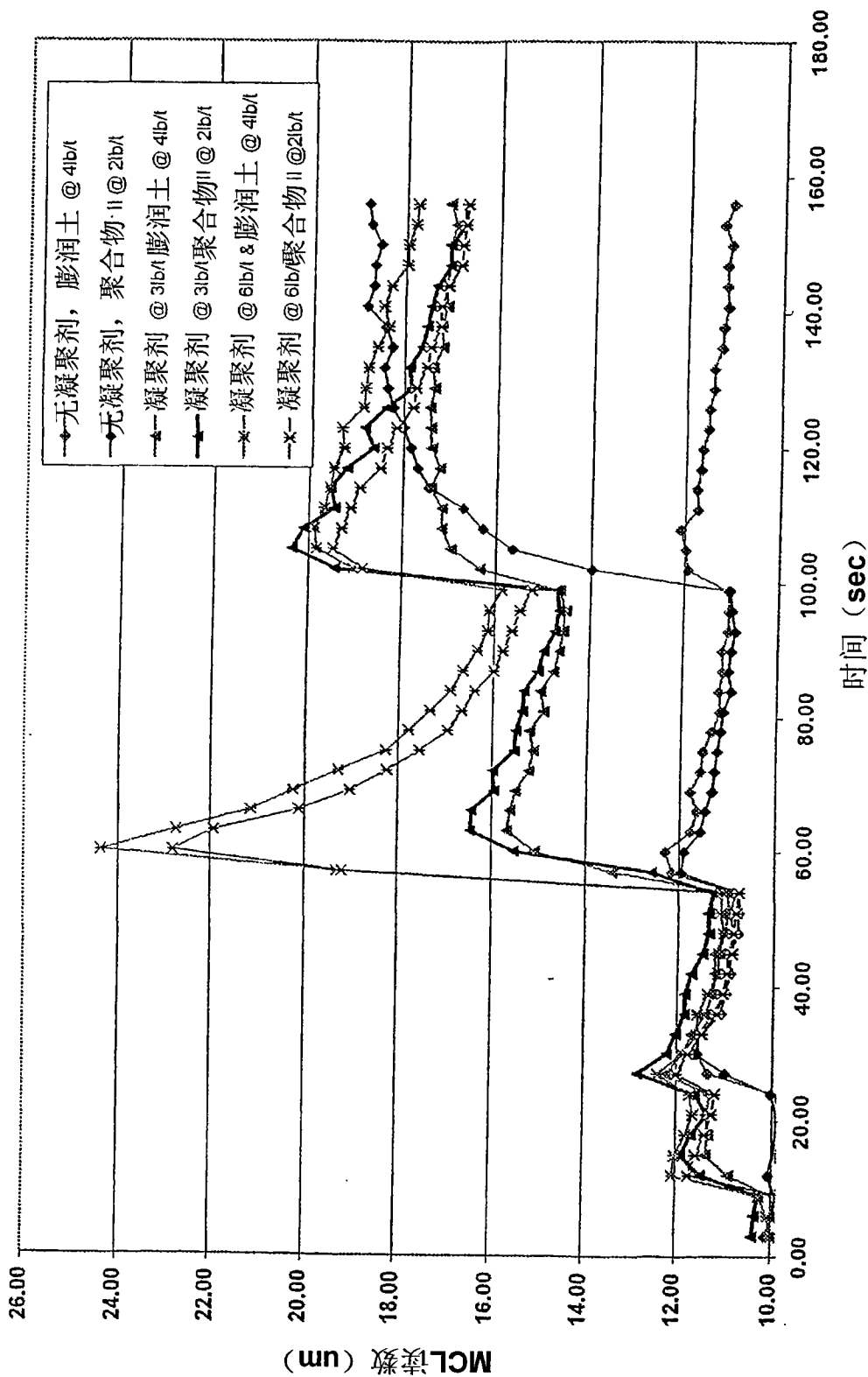


图2

新闻纸料中，不同微粒体系的絮凝响应图，
阳离子絮凝剂@ 0.5 kg/t活性，淀粉@ 4 kg/t

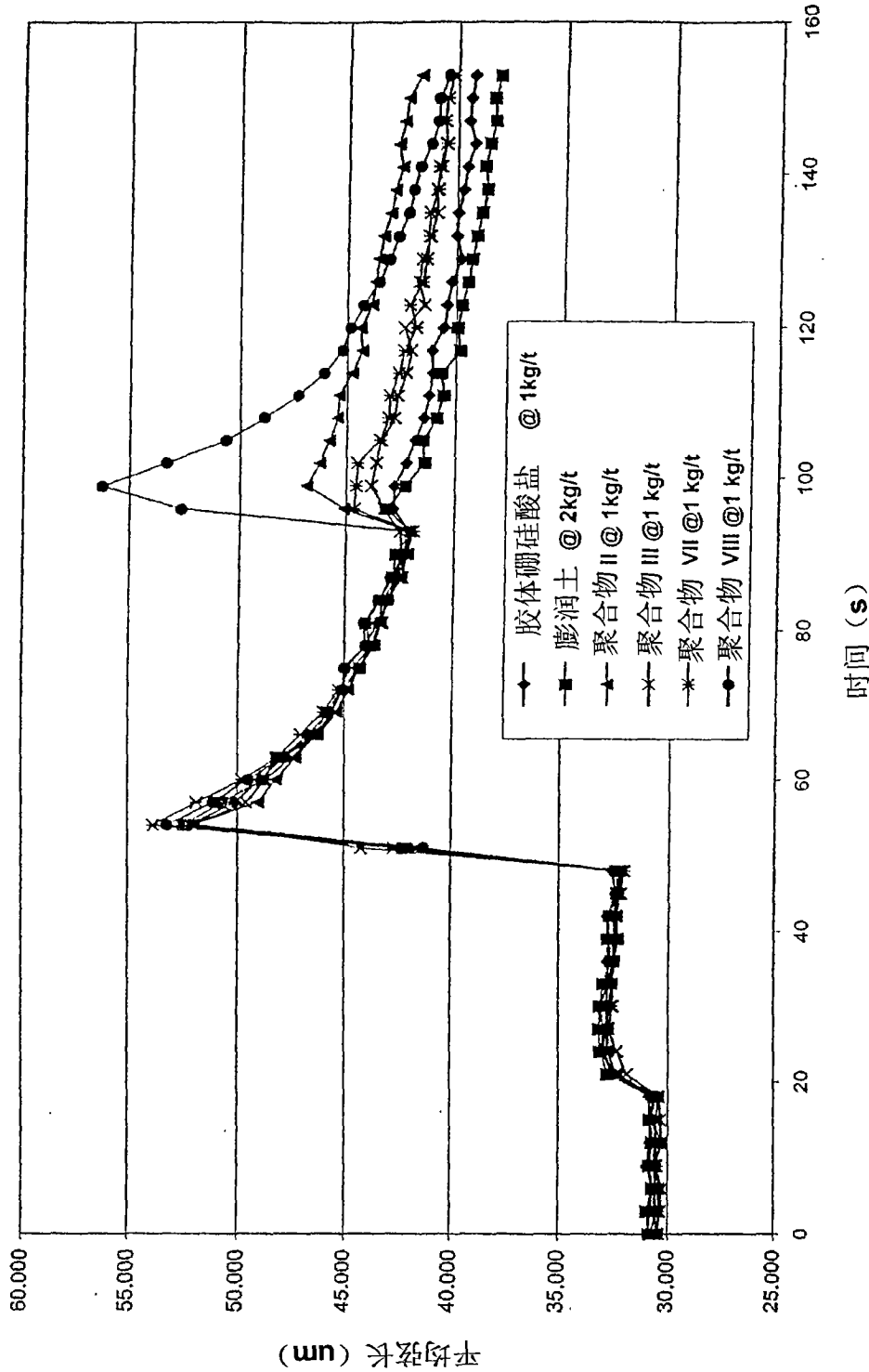


图3

新闻纸料中，不同微粒体系的絮凝响应图，
凝聚剂/阴离子絮凝剂@0.25/0.25 kg/t活性，淀粉@4 kg/t

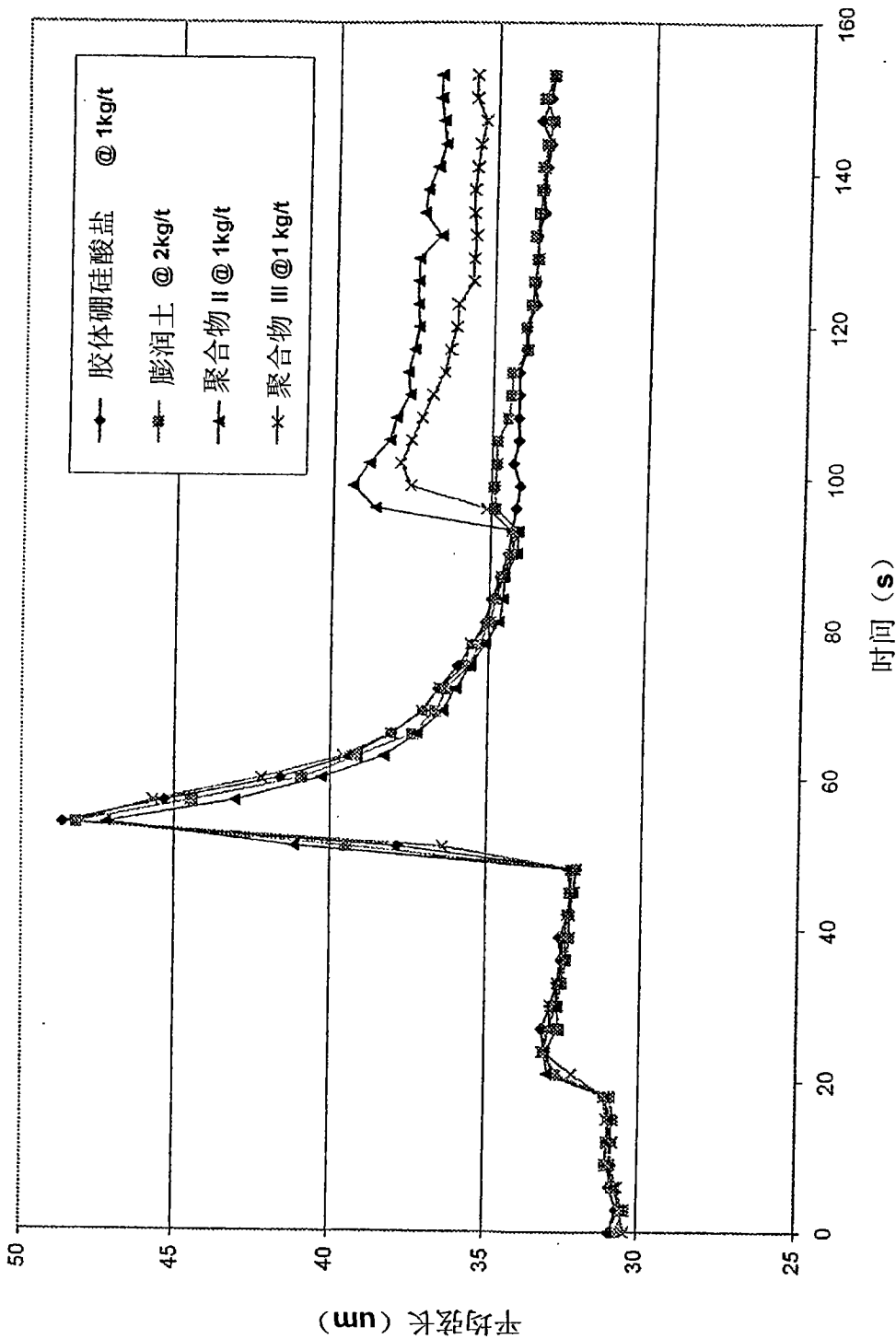


图4