



(21) 申请号 202211328463.1

(22) 申请日 2022.10.26

(71) 申请人 浙江海联新材料科技有限公司

地址 312369 浙江省绍兴市上虞区杭州湾
经济技术开发区康阳大道88号333室

申请人 浙江新海天生物科技有限公司

(72) 发明人 陆梁 陆海才 梁伟英 徐玉莹
王超

(74) 专利代理机构 北京瑞盛铭杰知识产权代理
事务所(普通合伙) 11617

专利代理师 刘莹

(51) Int. Cl.

C08F 226/02 (2006.01)

C08F 220/34 (2006.01)

D21H 21/16 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种高电荷密度AKD用高分子乳化剂及其制
备方法和应用

(57) 摘要

本发明提出一种高电荷密度AKD用高分子乳
化剂及其制备方法和应用,属于造纸施胶剂技术
领域。所述高电荷密度AKD用高分子乳化剂,由包
括如下重量份数的原料制备而得:55~65份二甲
基二烯丙基氯化铵溶液,1.0~5.0份含酰氧基阳
离子单体,0.5~3.0份交联剂,0.1~0.5份引发
剂,25~40份去离子水。所述高分子乳化剂主要
用于高电荷密度AKD的制备。加入含酰氧基阳离
子单体,由于含酰氧基阳离子单体电荷密度较
高,可以与二甲基二烯丙基氯化铵共同进行交联
聚合反应,使所得乳液具有强阳电荷性,能够很
好吸附在带负电荷的纤维表面,提高在纤维表面
的留着率。所得高分子乳化剂还可促进熟化,缩
短熟化时间,减少施胶过程中出现的假施胶现
象。

1. 一种高电荷密度AKD用高分子乳化剂,其特征在于,由包括如下重量份数的原料制备而得:55~65份二甲基二烯丙基氯化铵溶液,1.0~5.0份含酰氧基阳离子单体,0.5~3.0份交联剂,0.1~0.5份引发剂,25~40份去离子水。

2. 根据权利要求1所述的高分子乳化剂,其特征在于,
所述二甲基二烯丙基氯化铵溶液的质量百分比浓度为50~65%。

3. 根据权利要求1所述的高分子乳化剂,其特征在于,
所述含酰氧基阳离子单体为甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵、丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵中至少一种。

4. 根据权利要求1所述的高分子乳化剂,其特征在于,
所述交联剂为二烯丙基胺、三烯丙基胺、N-甲基二烯丙基胺中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的高分子乳化剂,其特征在于,
所述引发剂为亚硫酸钠与过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠形成的氧化还原体系中至少一种。

6. 根据权利要求1所述的高分子乳化剂,其特征在于,
电荷密度为600~700ueq/L,粘均分子量为10~30万,pH为3~7,固含量为39~41%,动力粘度为5000~15000mpa·s。

7. 权利要求1~6任一项所述的高电荷密度AKD用高分子乳化剂的制备方法,包括如下步骤:

将去离子水和引发剂混合得引发剂溶液;

氮气条件下,将二甲基二烯丙基氯化铵溶液总质量的1/5~1/4加入反应釜中,搅拌升温至60~70℃;

第一滴加剩余二甲基二烯丙基氯化铵溶液;

同时第二滴加含酰氧基阳离子单体、交联剂;

同时第三滴加引发剂溶液总量的1/5,滴加结束后升温至80~85℃后;

第四滴加引发剂溶液总量的2/5,保温2-3h后升温至90~100℃后;

第五滴加引发剂溶液总量的2/5,保温2-3h后降温至40℃,出料得产品。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,
第一滴加的时间为1-3h。

9. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,
第二滴加的时间为0.5-1h。

10. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,
第三滴加的时间为2-4h;第四滴加的时间为1-2h;第五滴加的时间为1-2h。

一种高电荷密度AKD用高分子乳化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于造纸施胶剂技术领域,尤其涉及一种高电荷密度AKD用高分子乳化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 国内外应用最广泛的中碱性施胶剂主要以烷基烯酮二聚体(AKD)和烯基琥珀酸酐(ASA)为主,其中AKD的使用量最大。AKD属纤维反应型合成施胶剂,在中、碱性条件下,反应性官能团能够和纤维素上的羟基发生反应,形成共价键结合而固着在纤维上,在纤维表面形成一层稳定的薄膜,使纤维由亲水性变为疏水性,从而使纸张获得抗水性。

[0003] 纸下机后,要经过熟化期,使AKD与纤维素发生结合反应,才能达到施胶效果,但此过程容易造成假施胶的现象,其根源是AKD发生无效的反应或没有反应,特别是在熟化过程中,如果AKD发生水解等无效反应,就不能与纤维素反应达到施胶效果。

[0004] 现有技术中常采用阳离子聚合物型乳化剂制备AKD,然而,现有的阳离子聚合物型乳化剂电荷密度较低,不能很好的吸附于带负电荷的纤维表面,不利于AKD乳液熟化,影响施胶效果。

发明内容

[0005] 本发明提出一种高电荷密度AKD用高分子乳化剂及其制备方法和应用,引入含酰氧基阳离子单体,采用特定工艺,最终制备得到高电荷密度AKD用高分子乳化剂。

[0006] 本发明提出一种高电荷密度AKD用高分子乳化剂,由包括如下重量份数的原料制备而得:55~65份二甲基二烯丙基氯化铵溶液,1.0~5.0份含酰氧基阳离子单体,0.5~3.0份交联剂,0.1~0.5份引发剂,25~40份去离子水。

[0007] 进一步地,所述二甲基二烯丙基氯化铵溶液的质量百分比浓度为50~65%。

[0008] 进一步地,所述含酰氧基阳离子单体为甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵、丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵中至少一种。

[0009] 进一步地,所述交联剂为二烯丙基胺、三烯丙基胺、N-甲基二烯丙基胺中的至少一种。

[0010] 进一步地,所述引发剂为亚硫酸钠与过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠形成的氧化还原体系中至少一种。

[0011] 进一步地,电荷密度为600~700ueq/L,粘均分子量为10~30万,pH为3~7,固含量为39~41%,动力粘度为5000~15000mpa·s。

[0012] 本发明还提出上述的高电荷密度AKD用高分子乳化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0013] 将去离子水和引发剂混合得引发剂溶液;

[0014] 氮气条件下,将二甲基二烯丙基氯化铵溶液总质量的1/5~1/4加入反应釜中,搅拌升温至60~70℃;

- [0015] 第一滴加剩余二甲基二烯丙基氯化铵溶液；
- [0016] 同时第二滴加含酰氧基阳离子单体、交联剂；
- [0017] 同时第三滴加引发剂溶液总量的1/5，滴加结束后升温至80~85℃后；
- [0018] 第四滴加引发剂溶液总量的2/5，保温2-3h后升温至90~100℃后；
- [0019] 第五滴加引发剂溶液总量的2/5，保温2-3h后降温至40℃，出料得产品。
- [0020] 进一步地，第一滴加的时间为1-3h。
- [0021] 进一步地，第二滴加的时间为0.5-1h。
- [0022] 进一步地，第三滴加的时间为2-4h；第四滴加的时间为1-2h；第五滴加的时间为1-2h。
- [0023] 本发明具有以下优势：
- [0024] 本发明所提出的高电荷密度AKD用高分子乳化剂，加入含酰氧基阳离子单体，由于含酰氧基阳离子单体电荷密度较高，可以与二甲基二烯丙基氯化铵共同进行交联聚合反应，使所得乳液具有强阳电荷性，能够很好吸附在带负电荷的纤维表面，提高在纤维表面的留着率。所得高分子乳化剂还可促进熟化，缩短熟化时间，减少施胶过程中出现的假施胶现象。同时，可提高乳液在高温条件下的稳定性。
- [0025] 本发明提出的高电荷密度AKD用高分子乳化剂的制备方法，引发剂采用多步不同量进行添加，第一阶段降低引发剂加入量可以保证反应前期平稳进行，使聚合物分子链长度分布更加均匀，第二阶段和第三阶段，随着温度升高继续加入引发剂，可使残留的单体更进一步参与反应，降低残留单体含量，提高单体转化率，进而提升乳化效果。而反应越彻底，残留单体越少，还可有效降低残留单体对后续应用效果的影响。

具体实施方式

- [0026] 下面将结合本发明实施例，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。在不冲突的情况下，本发明中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。
- [0027] 本发明一实施例提出一种高电荷密度AKD用高分子乳化剂，由包括如下重量份数的原料制备而得：55~65份二甲基二烯丙基氯化铵溶液，1.0~5.0份含酰氧基阳离子单体，0.5~3.0份交联剂，0.1~0.5份引发剂，25~40份去离子水。
- [0028] 本发明实施例提出的高电荷密度AKD用高分子乳化剂，加入含酰氧基阳离子单体，由于含酰氧基阳离子单体电荷密度较高，可以与二甲基二烯丙基氯化铵共同进行交联聚合反应，使所得乳液具有强阳电荷性，能够很好吸附在带负电荷的纤维表面，提高在纤维表面的留着率。另外，所得高分子乳化剂还可促进熟化，缩短熟化时间，减少施胶过程中出现的假施胶现象。且所得高分子乳化剂可乳化AKD，克服传统阳离子淀粉乳化剂易霉变的问题，提高乳液在高温条件下的稳定性。
- [0029] 本发明一实施例中，所述二甲基二烯丙基氯化铵溶液的质量百分比浓度为50~65%。优选的，所述二甲基二烯丙基氯化铵溶液的质量百分比浓度为55%。需要指出，所述二甲基二烯丙基氯化铵溶液为二甲基二烯丙基氯化铵的水溶液。二甲基二烯丙基氯化铵溶液的质量百分比浓度可影响分子链长度的改变，进而影响所得高分子乳化剂的性能。
- [0030] 本发明一实施例中，所述含酰氧基阳离子单体为甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化

铵、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵、丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵中至少一种。优选的,所述含酰氧基阳离子单体为丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵。含酰氧基阳离子单体电荷密度较高,含酰氧基阳离子单体的添加量可进一步调整电荷密度,其与二甲基二烯丙基氯化铵交联聚合反应,使所得乳液具有强阳电荷性,能够很好吸附在带负电荷的纤维表面,提高在纤维表面的留着率。

[0031] 本发明一实施例中,所述交联剂为二烯丙基胺、三烯丙基胺、N-甲基二烯丙基胺中的至少一种。优选的,所述交联剂为二烯丙基胺。

[0032] 本发明一实施例中,所述引发剂为亚硫酸钠与过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠形成的氧化还原体系中至少一种。优选的,所述引发剂为亚硫酸钠-过硫酸铵氧化还原体系。其中,亚硫酸钠与过硫酸铵、过硫酸钾或过硫酸钠的摩尔比为1:1。

[0033] 本发明一实施例中,所得高分子乳化剂具有高电荷密度等优良特性。具体地,电荷密度为600~700ueq/L,粘均分子量为10~30万,pH为3~7,固含量为39~41%,动力粘度为5000~15000mpa·s。

[0034] 本发明一实施例还提出上述任一所述的高电荷密度AKD用高分子乳化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0035] 将去离子水和引发剂混合得引发剂溶液;

[0036] 氮气条件下,将二甲基二烯丙基氯化铵溶液总质量的1/5~1/4加入反应釜中,搅拌升温至60~70℃;

[0037] 第一滴加剩余二甲基二烯丙基氯化铵溶液;

[0038] 同时第二滴加含酰氧基阳离子单体、交联剂;

[0039] 同时第三滴加引发剂溶液总量的1/5,滴加结束后升温至80~85℃后;

[0040] 第四滴加引发剂溶液总量的2/5,保温2-3h后升温至90~100℃后;

[0041] 第五滴加引发剂溶液总量的2/5,保温2-3h后降温至40℃,出料得产品。

[0042] 本发明实施例提出的高电荷密度AKD用高分子乳化剂的制备方法,由于含酰氧基阳离子单体与二甲基二烯丙基氯化铵在聚合反应的过程中,放热严重,故引发剂采用多步不同量进行添加,第一阶段降低引发剂加入量可以保证反应前期平稳进行,使聚合物分子链长度分布更加均匀;第二阶段和第三阶段,随着温度升高继续加入引发剂,可使残留的单体更进一步参与反应,降低残留单体含量,提高单体转化率,提升乳化效果。而反应越彻底,残留单体越少,还可有效降低残留单体对后续应用效果的影响。

[0043] 本发明一实施例中,第一滴加的时间为1-3h。第二滴加的时间为0.5-1h。

[0044] 本发明一实施例中,第三滴加的时间为2-4h。第四滴加的时间为1-2h。第五滴加的时间为1-2h。

[0045] 本发明一实施例还提出上述高分子乳化剂在制备高电荷密度AKD中的应用。本发明实施例所得高电荷密度AKD用高分子乳化剂可以用于制备造纸工业中使用的AKD中碱性施胶剂,使用该乳化剂制备的AKD中碱性施胶剂具有电荷密度高、留着率好、施胶率高等优点,而且施胶后可以缩短熟化时间。

[0046] 下面将结合实施例详细阐述本发明。

[0047] 整个反应过程是在用氮气置换的,装有搅拌器,可控制温度的不锈钢常压反应釜中进行的。

[0048] 实施例1一种高电荷密度AKD用高分子乳化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0049] 27.35份的去离子水和0.15份的亚硫酸钠-过硫酸铵(摩尔比为1:1)配制的引发剂溶液;

[0050] 将13份的质量百分比浓度为50%的二甲基二烯丙基氯化铵溶液滴加入反应釜中,搅拌升温至60℃后;

[0051] 第一滴加(时间为1h) 52份的质量百分比浓度为50%的二甲基二烯丙基氯化铵溶液;

[0052] 同时第二滴加(时间为30min) 4.5份的丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、3.0份二烯丙基胺;

[0053] 同时第三滴加(时间为2h) 引发剂溶液总量的1/5,滴加结束后升温至85℃后;

[0054] 第四滴加(时间为1h) 引发剂溶液总量的2/5,保温2-3h后升温至100℃后;

[0055] 第五滴加(时间为1h) 引发剂溶液总量的2/5,保温2-3h后降温至40℃,出料得高电荷密度AKD用高分子乳化剂。

[0056] 按照国家标准检测方法进行测定,对上述所得高电荷密度AKD用高分子乳化剂性能进行测定,最终得:电荷密度为683ueq/L,粘均分子量为26.89万,pH为6.58,固含量为40.00%,动力粘度为10117mpa·s。

[0057] 实施例2一种高电荷密度AKD用高分子乳化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0058] 30份的去离子水和0.3份的亚硫酸钠-过硫酸铵(摩尔比为1:1)配制的引发剂溶液;

[0059] 将11份的质量百分比浓度为50%的二甲基二烯丙基氯化铵溶液滴加入反应釜中,搅拌升温至60℃后;

[0060] 第一滴加(时间为1h) 44份的质量百分比浓度为50%的二甲基二烯丙基氯化铵溶液;

[0061] 同时第二滴加(时间为30min) 5份的甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、2.5份三烯丙基胺;

[0062] 同时第三滴加(时间为2h) 引发剂溶液总量的1/5,滴加结束后升温至80℃后;

[0063] 第四滴加(时间为1h) 引发剂溶液总量的2/5,保温2-3h后升温至90℃后;

[0064] 第五滴加(时间为1h) 引发剂溶液总量的2/5,保温2-3h后降温至40℃,出料得高电荷密度AKD用高分子乳化剂。

[0065] 按照国家标准检测方法进行测定,对上述所得高电荷密度AKD用高分子乳化剂性能进行测定,最终得:电荷密度为639ueq/L,粘均分子量为21.56万,pH为5.36,固含量为39.96%,动力粘度为13697mpa·s。

[0066] 实施例3一种高电荷密度AKD用高分子乳化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0067] 35份的去离子水和0.4份的亚硫酸钠-过硫酸钠(摩尔比为1:1)配制的引发剂溶液;

[0068] 将12份的质量百分比浓度为50%的二甲基二烯丙基氯化铵溶液滴加入反应釜中,搅拌升温至60℃后;

[0069] 第一滴加(时间为2h) 48份的质量百分比浓度为50%的二甲基二烯丙基氯化铵溶液;

[0070] 同时第二滴加(时间为1h) 3份的甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵、1.0份二烯丙基胺;

[0071] 同时第三滴加(时间为3h) 引发剂溶液总量的1/5,滴加结束后升温至85℃后;

[0072] 第四滴加(时间为1h) 引发剂溶液总量的2/5,保温2-3h后升温至100℃后;

[0073] 第五滴加(时间为1h) 引发剂溶液总量的2/5,保温2-3h后降温至40℃,出料得高电荷密度AKD用高分子乳化剂。

[0074] 按照国家标准检测方法进行测定,对上述所得高电荷密度AKD用高分子乳化剂性能进行测定,最终得:电荷密度为673ueq/L,粘均分子量为24.85万,pH为4.0,固含量为39.80%,动力粘度为6855mpa·s。

[0075] 实施例4一种高电荷密度AKD用高分子乳化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0076] 26份的去离子水和0.2份的亚硫酸钠-过硫酸铵(摩尔比为1:1)配制的引发剂溶液;

[0077] 将16份的质量百分比浓度为65%的二甲基二烯丙基氯化铵溶液滴加入反应釜中,搅拌升温至70℃后;

[0078] 第一滴加(时间为2h) 48份的质量百分比浓度为62%的二甲基二烯丙基氯化铵溶液;

[0079] 同时第二滴加(时间为50min) 4.5份的丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵、3.0份二烯丙基胺;

[0080] 同时第三滴加(时间为3h) 引发剂溶液总量的1/5,滴加结束后升温至83℃后;

[0081] 第四滴加(时间为1.7h) 引发剂溶液总量的2/5,保温2-3h后升温至94℃后;

[0082] 第五滴加(时间为1.5h) 引发剂溶液总量的2/5,保温2-3h后降温至40℃,出料得高电荷密度AKD用高分子乳化剂。

[0083] 按照国家标准检测方法进行测定,对上述所得高电荷密度AKD用高分子乳化剂性能进行测定,最终得:电荷密度为627ueq/L,粘均分子量为20.53万,pH为4.85,固含量为40.25%,动力粘度为9967mpa·s。

[0084] 实施例5一种高电荷密度AKD用高分子乳化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0085] 28份的去离子水和0.37份的亚硫酸钠-过硫酸铵(摩尔比为1:1)配制的引发剂溶液;

[0086] 将15份的质量百分比浓度为50%的二甲基二烯丙基氯化铵溶液滴加入反应釜中,搅拌升温至60℃后;

[0087] 第一滴加(时间为1h) 45份的质量百分比浓度为50%的二甲基二烯丙基氯化铵溶液;

[0088] 同时第二滴加(时间为30min) 4.5份的甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵、3.0份二烯丙基胺;

[0089] 同时第三滴加(时间为2h) 引发剂溶液总量的1/5,滴加结束后升温至85℃后;

[0090] 第四滴加(时间为1h) 引发剂溶液总量的2/5,保温2-3h后升温至100℃后;

[0091] 第五滴加(时间为1h) 引发剂溶液总量的2/5,保温2-3h后降温至40℃,出料得高电荷密度AKD用高分子乳化剂。

[0092] 按照国家标准检测方法进行测定,对上述所得高电荷密度AKD用高分子乳化剂性

能进行测定,最终得:电荷密度为652ueq/L,粘均分子量为21.68万,pH为3.48,固含量为40.30%,动力粘度为8659mpa·s。

[0093] 对比例1

[0094] 同实施例1,不同之处在于,未添加含酰氧基阳离子单体丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵。

[0095] 按照国家标准检测方法进行测定,对上述所得高电荷密度AKD用高分子乳化剂性能进行测定,最终得:电荷密度为521ueq/L,粘均分子量为13.08万,pH为3.49,固含量为40.30%,动力粘度为7632mpa·s。

[0096] 对比例2

[0097] 同实施例1,不同之处在于,氮气条件下,将二甲基二烯丙基氯化铵溶液全部加入反应釜中,再搅拌升温;且引发剂溶液第三滴加时全部滴加。

[0098] 按照国家标准检测方法进行测定,对上述所得高电荷密度AKD用高分子乳化剂性能进行测定,最终得:电荷密度为576ueq/L,粘均分子量为11.87万,pH为3.58,固含量为39.80%,动力粘度为7483mpa·s。

[0099] 试验例1

[0100] 将实施例1~5和对比例1~2所得高分子乳化剂制备造纸工业中使用的AKD中碱性施胶剂,具体制备方法为:

[0101] 将1.5~2.0份高分子乳化剂在75~90℃时与0.001~0.005份分散剂(萘磺酸甲醛缩合物钠盐)、0.001~0.005份稳定剂(3-氯-2-羟丙基-三甲基氯化铵)混合,然后加入8~10份熔融状态下的AKD蜡粉,高速搅拌后经过均质机均质,然后加入13~15份硫酸铝溶液(35%质量分数水溶液)和70~80份去离子水,并迅速冷却降温至25℃即得中碱性施胶剂。

[0102] 按照国家标准检测方法进行性能测定,最终所得产品性能指标如表1。

[0103] 表1实施例1~5与对比例1~2制备所得AKD中碱性施胶剂的性能指标

[0104]	序号	固含量 (%)	粘度 (mpa·s)	粒径 (nm)	电位 (mv)	COBB (gsm 60s)
	实施例 1	15.10	18.2	534	58.9	29.8
	实施例 2	15.03	20.0	498	60.1	30.6
	实施例 3	15.22	23.1	560	59.8	31.5
	实施例 4	14.97	17.4	574	60.3	28.7
	实施例 5	15.01	18.6	506	60.2	29.2
	对比例 1	15.02	18.4	842	48.4	45.6
	对比例 2	15.13	18.7	1021	50.3	43.2

[0105] 以上仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。