



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102892832 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201180023819. 4

C08K 7/02(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 11. 01

C08L 1/02(2006. 01)

B05C 3/02(2006. 01)

(30) 优先权数据

12/938, 017 2010. 11. 02 US

(56) 对比文件

CN 1865589 A, 2006. 11. 22, 说明书第 1 至 3 页.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 11. 13

CN 1914375 A, 2007. 02. 14, 说明书第 2 页第 5 段, 第 3 页第 1 段, 第 5 页第 4 段, 第 9 页第 2, 4 段, 第 5 段至第 10 页第 1 段, 第 11 页第 4 段, 第 13 页实施例 3.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/058783 2011. 11. 01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/061384 EN 2012. 05. 10

审查员 林荫

(73) 专利权人 纳尔科公司

地址 美国伊利诺斯州

(72) 发明人 马克·格林 迈克尔·R·圣约翰

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262

代理人 杨洲 郑霞

(51) Int. Cl.

C08L 61/00(2006. 01)

C08G 2/00(2006. 01)

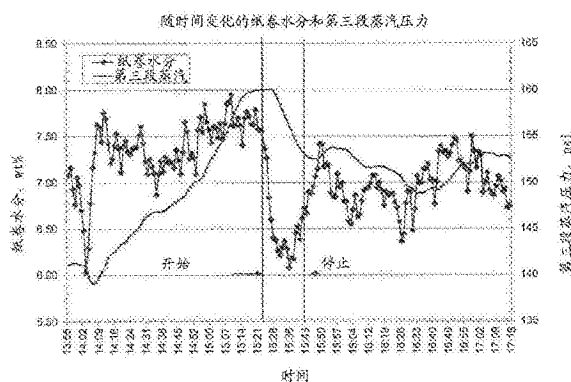
权利要求书1页 说明书12页 附图3页

(54) 发明名称

使用醛官能化的聚合物提高造纸机性能以及增强施胶的方法

(57) 摘要

公开了并且要求保护用于实现改进的施胶以及其他益处的新颖的施胶混合物。本发明是包含具有稳定量的一种或多种醛官能化的聚合物和施胶量的施胶组合物的施胶混合物的组合物。本发明还是通过把有效量的所公开的施胶混合物加入造纸机中来改进纸和纸板生产并且增强施胶的方法以及生产具有纤维素纤维的介质的方法, 其中方法包括在造纸工艺中的任何点把所公开的施胶混合物加入介质中。



1. 一种改进纸和纸板生产以及增强施胶的方法,所述方法包括把有效量的组合物加入造纸机中,所述组合物包含施胶混合物,所述施胶混合物具有稳定量的一种或多种醛官能化的聚合物和施胶量的施胶组合物;

其中所述施胶混合物是施胶乳液;

其中所述一种或多种醛官能化的聚合物具有至少 50,000g/ 摩尔的重均分子量;

其中所述醛官能化的聚合物是具有 0.8 的乙二醛与丙烯酰胺比的乙醛酸化的二烯丙基二甲基氯化铵 / 丙烯酰胺共聚物,其中所述二烯丙基二甲基氯化铵与所述丙烯酰胺具有 10/90 重量比,并且其中所述施胶乳液具有 1.42 微米中位数直径,且 34.3vol% 直径大于 2 微米。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述一种或多种醛官能化的聚合物以基于所述组合物的总重量的 2wt% 至 33wt% 的量稳定地存在。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述醛官能化的聚合物具有至少 300,000g/ 摩尔的重均分子量。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述施胶组合物包含松香胶、烷基烯酮二聚体、烯基琥珀酸酐及其组合。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,还包含在水相中的 0.1 至 10wt% 范围内的固体含量。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述醛官能化的聚合物中的被反应的部分的 2 至 40 摩尔百分数参与通过多官能的醛的交联。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,还包括把所述组合物加入 (i) 用于常规的湿部添加剂的湿部位置中和 / 或 (ii) 白水系统中。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,还包括把所述组合物加入造纸工艺中的稀浆料中。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,还包括把所述组合物加入造纸工艺中的至流浆箱的稀浆料上浆线。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,还包括把所述组合物加入造纸工艺中的稠浆料中。

11. 根据权利要求 1 所述的方法,还包括把所述组合物加入造纸工艺中的任何点处。

12. 根据权利要求 1 所述的方法,还包括使用混合室把所述组合物加入造纸机中。

使用醛官能化的聚合物提高造纸机性能以及增强施胶的方法

技术领域

[0001] 本发明大体上涉及新颖的用于改进纸和纸板生产的组合物和方法。更具体地,本发明涉及用于使用醛官能化的聚合物作为用于施胶乳液的乳液稳定剂的组合物和方法。本发明特别地涉及这样的聚合物在施胶乳液组合物中作为传统聚合物的替代物的应用。

背景技术

[0002] 基于聚丙烯酰胺(以及相似的聚合物,如本文描述的)的醛官能化的聚合物为纸和纸板制造提供多种益处,包括临时的湿强度、干强度、湿纸幅强度、扬克烘缸粘合性以及增强的压榨脱水。这样的聚合物在纸和纸板工业中最普遍地作为添加剂使用以提供临时的湿强度和干强度(参见例如 Coscia 等人的美国专利第 3,556,932 号,“Water-Soluble, Ionic, Glyoxalated, Vinylamide, Wet-Strength Resin and Paper Made Therewith”;Farley, C. E., “Glyoxalated Polyacrylamide Resin”, 第 45-61 页, Wet-Strength Resins and Their Application, TAPPI Press, 亚特兰大, 佐治亚州, 1994)。在这些类型的聚合物中的更近的革新在例如美国专利第 7,641,766 号,“Method of Using Aldehyde-Functionalized Polymers to Enhance Paper Machine Dewatering”中公开。

[0003] 醛官能化的聚合物添加到造纸工艺中已经以许多不同的方式进行以获得期望的强度效果。与所有的湿部添加剂相似,这样的聚合物通常在纸张形成过程之前被直接地供入造纸机系统的稀浆料或稠浆料,但是其他的途径,例如在压榨段之前把添加剂喷雾至湿纸张上,也已经被实践。

[0004] 施胶乳液利用聚合物作为乳液稳定剂。与如本文描述的多种醛官能化不同,这些聚合乳液稳定剂通常是阳离子型乙烯基加成聚合物(参见例如 美国专利第 4,657,946 号),并且实质上不含仅通过一个化学键附接于聚合物或共聚物的铵基团的二烯丙基二烷基卤化铵的聚合物和共聚物也已经被使用(例如美国专利第 6,491,790 号)。然而,这样的聚合物不提供如上文讨论的醛官能化的聚合物的益处。

[0005] 因此,在造纸工业中一直存在对开发改进纸和纸板的施胶并且还向造纸工艺提供其他的增强以减少对多种化学品的需要的施胶制剂的工业需要。

发明内容

[0006] 本发明据此向造纸工艺提供新颖的施胶混合物以实现改进的施胶以及如本文描述的其他益处。在优选的方面,所公开的发明是包含具有稳定量的一种或多种醛官能化的聚合物和施胶量的施胶组合物的施胶混合物的组合物。在多种实施方案中,所述聚合物具有至少约 50,000g/摩尔的重均分子量并且以基于所述组合物的总重量的约 2wt% 至约 33wt% 的量稳定地存在。

[0007] 在一个方面,本发明是一种组合物,其包含施胶混合物,所述施胶混合物具有稳定量的一种或多种醛官能化的聚合物和施胶量的施胶组合物,所述一种或多种醛官能化的聚

合物具有以任何量且以任何组合存在于所述醛官能化的聚合物中的至少一种醛反应性单体物质,所述单体物质选自:非离子单体;阳离子单体;阴离子单体;两性离子单体;以及前述的任何组合;其中所述一种或多种醛官能化的聚合物具有至少约 50,000g/ 摩尔的重均分子量。

[0008] 在一些实施方案中,所述一种或多种醛官能化的聚合物可以以基于所述组合物的总重量的约 2wt% 至约 33wt% 的量稳定地存在。

[0009] 在一些实施方案中,所述一种或多种醛官能化的聚合物可以由具有选自以下组成的组的醛反应性部分的一种或多种前驱体聚合物形成:胺、酰胺、羟基以及前述的任何组合。

[0010] 在一些实施方案中,所述一种或多种醛官能化的聚合物可以包含由分别以约 10/90 的重量对重量比的二烯丙基二甲基氯化铵单体和丙烯酰胺单体形成的共聚物。

[0011] 在一些实施方案中,所述一种或多种醛官能化的聚合物可以通过使具有醛反应性部分的一种或多种前驱体聚合物与一种或多种类型的单官能的和 / 或多官能的醛分别以约 0.05 至约 1.5 的摩尔比反应来形成。

[0012] 在一些实施方案中,所述一种或多种醛官能化的聚合物可以通过使具有一个或多个醛反应性部分的预形成的聚合物与一种或多种选自以下组成的组的醛反应来形成:甲醛、多聚甲醛、乙二醛、戊二醛及其组合。

[0013] 在一些实施方案中,所述醛官能化的聚合物可以具有至少约 300,000g/ 摩尔的重均分子量。

[0014] 在一些实施方案中,所述施胶组合物可以包含松香胶、亚烷基烯酮二聚体、烯基琥珀酸酐及其组合。

[0015] 在一些实施方案中,所述组合物还可以包含在水相中的约 0.1 至约 10wt% 范围内的固体含量。

[0016] 在另一个方面,本发明是通过把有效量的所公开的施胶混合物加入造纸机中来改进纸和纸板生产并且增强施胶的方法。所述组合物可以在造纸工艺中的任何位置或任何点被加入。在本方法中,所述组合物可以被加入用于常规的湿部添加剂的湿部位置中和 / 或白水系统中。在本方法中,施胶混合物还可以在造纸工艺中被加入稀浆料、至流浆箱的稀浆料上浆线(thin stock approach line)或稠浆料中。

[0017] 在另一个方面,本发明是生产具有纤维素纤维的介质的方法,其中所述方法包括在造纸工艺中的任何点把所公开的施胶混合物加入介质中,介质可选择地具有矿物填料。

[0018] 在另一个方面,本发明是一种生产具有纤维素纤维的介质的方法,包括在造纸工艺中的任何点把所公开的组合物加入所述介质中,所述介质可选择地具有矿物填料。

[0019] 在一些实施方案中,所述组合物可以在选自以下组成的组的点被加入:湿部,包括稀浆料和 / 或稠浆料;直接加入纸张中;以及前述的任何组合。

[0020] 在一些实施方案中,所述方法还可以包括其中所述组合物具有所述施胶组合物与所述一种或多种醛官能化的聚合物的分别约 1:1 至约 20:1 的比。

[0021] 本发明的一个优点是提供增强固定施胶剂量的施胶乳液的施胶效果的用于施胶的组合物和方法。

[0022] 本发明的另一个优点是提供减少用于实现给定的施胶响应的施胶量的用于施胶

的组合物和方法。

[0023] 本发明的一个另外的优点是提供改进去水以提高造纸机速度用于进行更大生产的组合物和方法。

[0024] 本发明的又一个优点是提供在固定生产率下减少所需要的干燥能量的量(即蒸汽需求)的组合物和方法。

[0025] 上文已经非常宽泛地概括了本发明的特征和技术优点,以使本发明的以下的详细描述可以被更好地理解。本发明的另外的特征和优点将在下文描述,形成本发明的权利要求的主题。本领域的技术人员应理解所公开的概念和具体的实施方案可以被容易地利用为用于修改或设计用于实施本发明的相同目的的其他实施方案的基础。本领域的技术人员还应当理解这样的等同实施方案不偏离本发明的如在所附的权利要求中提出的精神和范围。

附图说明

[0026] 图 1 是本发明的实施方案对纸卷水分和蒸汽压力的影响随时间变化的图示。

[0027] 图 2 示出了由现有的含有表面活性剂的聚合物乳化剂和由本发明的聚合物制备的 ASA 乳液的 Malvern Mastersizer 分布(具有给定直径的乳液颗粒的 vol%)。

[0028] 图 3 示出了使用乙醛酸化的聚合物乳液,如通过 Hercules 施胶测试(“HST”)方法测量的对实验室制备的手抄纸的施胶效果出人意料地更好。

具体实施方式

[0029] 已经出人意料地发现,当一种或多种醛官能化的聚合物被用作施胶混合物的稳定剂时,实现了造纸机脱水的显著增强以及由此纸生产的增长。根据各实施方案,“施胶混合物”意指施胶乳液或施胶分散体,并且“乳液”和“分散体”在本文中有时被可互换地使用以指代施胶混合物。具体的施胶混合物是乳液还是分散体对于本领域的技术人员来说将是明显的。当等当量的一种或多种醛官能化的聚合物被直接地加入纸设备中时,尚未发现发生这样的纸生产的增长。此外,当与等量的由淀粉或中低分子量的阳离子丙烯酰胺聚合物组成的聚合物稳定剂(即造纸工业中目前使用的施胶乳液稳定剂)相比时,使用所公开的醛官能化的聚合物作为施胶乳液的稳定剂实现了浆内施胶的显著增长。中低分子量的阳离子丙烯酰胺聚合物通常是丙烯酰胺与常用的阳离子单体的共聚物(例如 DADMAC、DMAEA*MCQ 和 DMAEM*MCQ,参见例如美国专利第 4,657,946 号,“Paper Sizing Method and Emulsion”),但是其他阳离子型聚合物的使用也已经被实践并且是通常熟知的。

[0030] 在本发明的实施方案中,用于包括在组合物和方法中的醛官能化的聚合物是通过使包含一个或多个醛反应性部分的前驱体或预形成的聚合物与一种或多种醛反应来制备的醛官能化的聚合物。这样的聚合物可以具有多种构型,包括线性的、支链的、星形的、嵌段的、接枝的、树形的、类似的和任何其他合适的构型。优选的聚合物包括具有氨基或酰氨基基团作为醛反应性部分的那些聚合物。这些前驱体或预形成的聚合物可以来源于任何合适的源和使用任何合适的方法合成的。例如,醛反应性聚合物可以通过乳液聚合、分散聚合或溶液聚合被形成,并且可以含有与该聚合物的非离子、阳离子、阴离子和两性离子的单体物质。此外,这些单体物质可以以任何量并且以任何组合存在于聚合物中。

[0031] 以下的定义意图进行澄清而不意图作为限制。

[0032] “丙烯酰胺单体”意指式 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}_1)\text{CONHR}_2$ 的单体, 其中 R_1 是 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基并且 R_2 是 H、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基、芳基或芳基烷基。优选的丙烯酰胺单体是丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。丙烯酰胺是更优选的。

[0033] “醛”意指含有一个或多个醛 ($-\text{CHO}$) 基团或能够形成反应性醛基团的基团的化合物, 其中醛基团能够与如本文描述的聚合物的醛反应性基团 (例如氨基或酰氨基) 反应。代表性的醛包括甲醛、多聚甲醛、戊二醛、乙二醛、类似的以及任何其他合适的单官能的或多官能的醛。乙二醛是优选的。

[0034] “醛官能化”意指前驱体聚合物和醛的反应产物, 其中前驱体聚合物的醛反应性基团已经与醛的末端羰基基团反应。

[0035] “烷基”意指通过从直链的或支链的饱和烃去除一个氢原子而得到的一价基团。代表性的烷基基团包括甲基、乙基、正丙基和异丙基、十六烷基和类似的。

[0036] “亚烷基”意指通过从直链的或支链的饱和烃去除两个氢原子而得到的二价基团。代表性的亚烷基基团包括亚甲基、亚乙基、亚丙基和类似的。

[0037] “酰氨基”意指式 $-\text{C}(\text{O})\text{NHY}_1$ 的基团, 其中 Y_1 选自 H、烷基、芳基和芳基烷基。

[0038] “氨基”意指式 $-\text{NHY}_2$ 的基团, 其中 Y_2 选自 H、烷基、芳基和芳基烷基。

[0039] “两性的”意指从阳离子单体和阴离子单体二者以及, 可能地, 其他非离子单体衍生的聚合物。代表性的两性聚合物包括由丙烯酸和 DMAEA • MCQ 组成的共聚物、由丙烯酸、DADMAC 和丙烯酰胺组成的三元共聚物和类似的。

[0040] “芳基”意指约 6 至约 10 个碳原子的芳香族单环的或多环的环体系。芳基任选地被一个或多个 C_1 至 C_{20} 烷基、烷氧基或卤代烷基取代。代表性的芳基包括苯基或萘基, 或取代苯基或取代萘基。

[0041] “芳基烷基”意指芳基 - 亚烷基 - 基团, 其中芳基和亚烷基是本文定义的。代表性的芳基烷基包括苄基、苯基乙基、苯基丙基、1-萘基甲基和类似的。苄基是优选的。

[0042] “二烯丙基 -N, N- 二取代的卤化铵单体”意指下式的单体。

[0043] $(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2)_2\text{N}^+\text{R}_3\text{R}_4\text{X}$

[0044] 其中 R_3 和 R_4 独立地是 C_1 至 C_{20} 烷基、芳基或芳基烷基并且 X 是阴离子型反离子。代表性的阴离子型反离子包括卤素、硫酸根、硝酸根、磷酸根和类似的。优选的阴离子型反离子是卤化物。氯化物是优选的。优选的二烯丙基 -N, N- 二取代的卤化铵单体是二烯丙基二甲基氯化铵。

[0045] “分散体聚合物”聚合物意指被分散在含有一种或多种有机盐或无机盐和 / 或一种或多种水性聚合物的连续水相中的水溶性聚合物。在连续水相中分散聚合水溶性聚合物的代表性实例可以在美国专利第 5,605,970 号; 第 5,837,776 号; 第 5,985,992 号; 第 4,929,655 号; 第 5,006,590 号; 第 5,597,859 号; 和第 5,597,858 号以及在欧洲专利第 183,466 号; 第 657,478 号; 和第 630,909 号中发现。

[0046] “乳液聚合物”和“胶乳聚合物”意指包含在水相中的根据本发明的醛官能化的聚合物、用于油相的烃油和油包水乳化剂的聚合物乳液。反相乳液聚合物是具有被分散在烃基质内的水溶性聚合物的连续的烃。反相乳液聚合物然后通过使用剪切、稀释以及通常另一种表面活性剂把聚合物从颗粒释放被“逆转”或活化以用于使用。参见

美国专利第 3,734,873 号,其通过引用并入本文。高分子量反相乳液聚合物的代表性的制备在美国专利第 2,982,749 号;第 3,284,393 号;和第 3,734,873 号中描述。还见 Hunkeler 等人,“Mechanism, Kinetics and Modeling of the Inverse-Microsuspension Homopolymerization of Acrylamide”, Polymer, 卷 30 (1), 第 127-42 页(1989);以及 Hunkeler 等人,“Mechanism, Kinetics and Modeling of Inverse-Microsuspension Polymerization: 2. Copolymerization of Acrylamide with Quaternary Ammonium Cationic Monomers”, Polymer, 卷 32 (14), 第 2626-40 页(1991)。

[0047] “单体”意指可聚合的烯丙型、乙烯型或丙烯酸类的化合物。单体可以是阴离子的、阳离子的、非离子的或两性离子的。乙烯基单体是优选的,并且丙烯酸类单体是更优选的。

[0048] 代表性的水溶性非离子单体包括丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基甲基乙酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、N-叔丁基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、醋酸乙烯酯、乙烯基醇和类似的。

[0049] 代表性的阴离子单体包括丙烯酸和其盐,包括但不限于丙烯酸钠和丙烯酸铵、甲基丙烯酸和其盐,包括但不限于甲基丙烯酸钠和甲基丙烯酸铵、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、AMPS 的钠盐、乙烯基磺酸钠、苯乙烯磺酸盐、马来酸和其盐,包括但不限于钠盐和铵盐、磺酸盐、衣康酸盐、磺丙基丙酸盐或甲基丙酸盐、或这些或其他可聚合的羧酸或磺酸的其他水溶性形式。磺甲基化丙烯酰胺、烯丙基磺酸盐、乙烯基磺酸钠、衣康酸、丙烯酰氨基甲基丁酸、富马酸、乙烯基膦酸、乙烯基磺酸、烯丙基膦酸、磺甲基化丙烯酰胺、膦甲基化丙烯酰胺、衣康酸酐和类似的。

[0050] 代表性的阳离子单体或基体单元包括一烯丙基胺、二烯丙基胺、乙烯基胺、二烷基氨基烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯和它们的季铵盐或酸式盐,包括但不限于二甲基氨基乙基丙烯酸酯甲基氯季铵盐(DMAEA • MCQ)、二甲基氨基乙基丙烯酸酯甲基硫酸季铵盐、二甲基氨基乙基丙烯酸酯苄基氯季铵盐、二甲基氨基乙基丙烯酸酯硫酸盐、二甲基氨基乙基丙烯酸酯盐酸盐、二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯甲基氯季铵盐、二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯甲基硫酸季铵盐、二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯苄基氯季铵盐、二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯硫酸盐、二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯盐酸盐、二烷基氨基烷基丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺和它们的季铵盐或酸式盐,例如丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵、二甲基氨基丙基丙烯酰胺甲基硫酸季铵盐、二甲基氨基丙基丙烯酰胺硫酸盐、二甲基氨基丙基丙烯酰胺盐酸盐、甲基丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵、二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺甲基硫酸季铵盐、二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺硫酸盐、二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺盐酸盐、二乙基氨基乙基丙烯酸酯、二乙基氨基乙基甲基丙烯酸酯、二烯丙基二乙基氯化铵和二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC)。烷基基团通常是 C1 至 C4 烷基。

[0051] 代表性的两性离子单体是含有相同比例的阳离子官能团和阴离子(带电的)官能团,使得分子总体上是净中性的可聚合分子的那些两性离子单体。具体的代表性的两性离子单体包括 N,N-二甲基-N-丙烯酰氧基乙基-N-(3-磺丙基)-甜菜碱铵、N,N-二甲基-N-丙烯酰氨基丙基-N-(2-羧甲基)-甜菜碱铵、N,N-二甲基-N-丙烯酰氨基丙基-N-(3-磺丙基)-甜菜碱铵、N,N-二甲基-N-丙烯酰氨基丙基-N-(2-羧甲基)-甜菜

碱铵、2-(甲基硫代)乙基甲基丙烯酰基-S-(磺丙基)-甜菜碱硫、2-[(2-丙烯酰基乙基)二甲基铵基]乙基 2-甲基磷酸盐、2-(丙烯酰氧基乙基)-2'-(三甲基铵)乙基磷酸盐、[(2-丙烯酰基乙基)二甲基铵基]甲基膦酸、2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酸胆碱(MPC)、2-[(3-丙烯酰氨基丙基)二甲基铵基]乙基 2'-异丙基磷酸盐(AAPI)、1-乙基-3-(3-磺丙基)氢氧化咪唑鎓、(2-丙烯酰氧基乙基)羧甲基甲基氯化硫、1-(3-磺丙基)-2-乙烯基吡啶鎓甜菜碱、N-(4-磺丁基)-N-甲基-N,N-二烯丙基胺甜菜碱铵(MDABS)、N,N-二烯丙基-N-甲基-N-(2-磺乙基)甜菜碱铵和类似的。

[0052] “造纸工艺”意指从纸浆制造纸和纸板产品的方法,包括形成水性纤维素造纸配料(任选地,使用矿物填料,例如碳酸钙、粘土等等),对配料滤水以形成纸张,以及干燥纸张。应理解可以使用任何合适的配料。代表性的配料包括例如原浆、再生浆、牛皮纸浆(漂白的和未漂白的)、亚硫酸盐浆、机械纸浆、聚合物塑料纤维、类似的、前述纸浆的任何组合。形成造纸配料、滤水和干燥的步骤可以以本领域的技术人员通常已知的任何方式进行。除了本文描述的施胶乳液之外,其他的造纸添加剂可以被利用作为用本发明的聚合物处理的附属物,但是必须强调,对于有效的活性不要求附属物。这样的造纸添加剂包括例如助留剂(例如微粒、絮凝剂、聚合物的和无机的促凝剂等等)、湿和干强度添加剂(例如阳离子型淀粉、基于聚酰胺基胺表氯醇的聚合物)、类似的和前述的组合。

[0053] 在实施方案中,聚胺通过预形成的聚酰胺的改性被制备,例如通过使用酸或碱进行的丙烯酰胺-乙烯基甲酰胺共聚物的水解,如在美国专利第 6,610,209 号和第 6,426,383 号中描述的。

[0054] 在实施方案中,聚氨基酰胺可以通过聚烷基羧酸的直接酰胺化和含有羧酸和(甲基)丙烯酰胺单元的共聚物的转酰氨基作用被制备,如在美国专利第 4,919,821 号中描述的。

[0055] 在另一个实施方案中,预形成的聚合物作为乳液或胶乳聚合物被制备。例如,水相通过把一种或多种水溶性的单体和任何聚合添加剂例如无机盐、螯合剂、pH 缓冲剂和类似的在水中混合在一起被制备。油相通过把惰性烃液体与一种或多种油溶性的表面活性剂混合在一起被制备。表面活性剂混合物应当具有低的亲水亲油平衡值(HLB),以确保形成油连续的乳液。对于油包水乳液聚合来说合适的表面活性剂是可商购获得的,在 McCutcheon's Emulsifiers&Detergents 的北美版本中汇编。油相可能需要被加热以确保形成均质油溶液。油相然后被加载入配备有混合器、热电偶、氮气吹扫管和冷凝器的反应器中。水相被加入容纳油相的反应器中,且剧烈搅拌以形成乳液。

[0056] 所得到的乳液被加热至期望的温度,使用氮气吹扫、并且自由基引发剂被加入。反应混合物被在期望的温度在氮气气氛下搅拌多个小时。在反应完成时,油包水乳液聚合物被冷却至室温,其中任何期望的聚合后添加剂,例如抗氧化剂或高 HLB 表面活性剂(如在美国专利 3,734,873 中描述的)可以被加入。所得到的乳液聚合物是自由流动的液体。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使用剧烈混合把期望量的乳液聚合物加入水中被生成(如在美国专利 3,734,873 中描述的)。

[0057] 在另一个实施方案中,本发明中使用的预形成的聚合物可以是分散体聚合物。在用于制备分散体聚合物的典型程序中,含有一种或多种无机或有机盐、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 缓冲剂和水溶性稳定剂聚合物的水溶液被

加载至配备有混合器、热电偶、氮气吹扫管和水冷凝器的反应器。单体溶液被剧烈地混合，加热至期望的温度，并且然后自由基引发剂被加入。溶液被使用氮气吹扫，同时保持温度并且混合多个小时。在该时间之后，混合物被冷却至室温，并且任何聚合后添加剂被加载至反应器。水溶性聚合物的水连续的分散体是自由流动的液体，具有在低剪切测量的通常在约 100 至约 10,000cP 的范围内的产品粘度。

[0058] 在另一个实施方案中，在本发明中使用的预形成的或前驱体聚合物是溶液聚合物。在用于制备溶液聚合物的典型程序中，含有一种或多种水溶性单体以及任何另外的聚合添加剂例如螯合剂、pH 缓冲剂和类似的水溶液被制备。该混合物被加载至配备有混合器、热电偶、氮气吹扫管以及水冷凝器的反应器。溶液被剧烈地混合，加热至期望的温度，并且然后一种或多种自由基聚合引发剂被加入。溶液被使用氮气吹扫，同时保持温度并且混合多个小时。典型地，溶液的粘度在该时段期间增加。在聚合完成之后，反应器内容物被冷却至室温并且然后转移以储存。溶液聚合物粘度大范围地变化，并且取决于活性的聚合物组分的浓度和分子量和结构。

[0059] 聚合反应通常由导致产生合适的自由基的任何手段引发。热衍生的自由基是优选的，其中自由基物质来源于偶氮、过氧化物、过氧化氢和过酸酯化合物的热均裂离解。优选的引发剂是偶氮化合物，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)、类似的及其组合。更优选的引发剂包括过氧化物，例如过硫酸铵、过硫酸钠、类似的及其组合。

[0060] 在可选择的实施方案中，聚合过程可以以分批过程或以多步骤进行。在代表性的分批过程中，所有的单体被共同反应，而在分步骤或半分批过程中，单体的一部分被从主反应撤出并且随时间推移加入，以影响共聚物的组成变化或分散体颗粒的形成。在连续过程的实施方案中，所有的单体随时间推移被加入并且不同地影响组成变化。

[0061] 聚合和/或聚合后反应条件被选择，使得所得到的包含醛反应性部分的聚合物(即预形成的或前驱体聚合物)具有至少约 1,000g/摩尔，优选地约 2,000 至约 10,000,000g/摩尔的分子量。该聚合物然后通过与一种或多种醛反应被官能化。合适的醛包括含有一种或多种醛(-CHO)官能团(即单官能的或多官能的醛)并且具有足以与聚合物的醛反应性部分(例如氨基或酰氨基)反应的反应性的任何化合物。代表性的醛包括甲醛、多聚甲醛、戊二醛、乙二醛、类似的和任何其他合适的反应性的醛。

[0062] 在实施方案中，醛官能化的聚合物通过把聚酰胺或聚胺与一种或多种醛在 4 至 12 之间的 pH 反应被制备。聚合物骨架(即具有醛反应性部分的预形成的或前驱体聚合物)加上醛的总浓度在约 2 至约 35 重量百分数之间。通常，聚合物骨架的水溶液被制备以为了更好的反应速率控制和提高的产品稳定性。水性聚合物骨架溶液的 pH 被增加至约 4 至约 12 之间。反应温度通常是约 20℃至约 80℃，优选地约 20℃至约 40℃。醛水溶液被加入水性聚合物骨架溶液中，且良好地混合以防止凝胶形成。粘度增加的速率使用布氏粘度计被监控为遵循交联反应。0.5cps 的粘度增加表示聚合物分子量的增加以及聚合物前驱体交联的增加。

[0063] 通常，期望的粘度增加相应于期望的活性水平，期望的活性水平通常在比粘度达到最大值或消减活性的点。反应的速率取决于温度、聚合物和醛的总浓度、醛与酰胺/胺官

能团的比以及 pH。乙醛酸化(在其中乙二醛被用作醛的情况下)的高速率在温度、聚合物和醛的总浓度、醛与酰胺 / 胺官能团的比或 pH 被增加时被预期。反应的速率可以通过减小聚合物和醛的总浓度、温度、醛与酰胺 / 胺官能团的比或 pH (至约 2 至约 3.5 之间) 被减慢。在反应结束时未反应的醛的量随着醛与酰胺 / 胺官能团的比的增加而增加。

[0064] 在优选的实施方案中,前驱体聚合物由 DADMAC 和丙烯酰胺共聚物制备。DADMAC 和丙烯酰胺的单体可以在前驱体聚合物中分别以范围在约 5/95 至约 95/5 的重量对重量比存在。该前驱体共聚物优选地具有约 17,000g/ 摩尔的重均分子量并且与例如乙二醛反应。乙二醛的量可以变化,但是通常被加入以获得 0.1 至 1.0 的乙二醛与丙烯酰胺摩尔比。优选的 DADMAC/ 丙烯酰胺重量对重量比是 10/90。

[0065] 反应条件优选地被选择为使得醛与醛反应性部分的摩尔比是约 0.05 至约 1.5。此范围的摩尔比可以产生多种被官能化的前驱体聚合物的醛反应性部分。例如,醛反应性部分的约 0.5 摩尔百分数至大于 40 摩尔百分数可以被官能化。此外,取决于所选择的醛的具体的组合,那些被反应的部分的约 2 至约 40 百分数或更多可以参与通过多官能的醛的交联。

[0066] 在一个实施方案中,聚合物中的氨基或酰氨基的 15 摩尔百分数,优选地至少约 20 摩尔百分数与醛反应以形成醛官能化的聚合物。所得到的醛官能化的聚合物具有至少约 100,000g/ 摩尔,优选地至少约 300,000g/ 摩尔的重均分子量。

[0067] 在一个实施方案中,醛官能化的聚合物由具有选自胺、酰胺和羟基的任何组合的醛反应性部分的一种或多种前驱体聚合物形成。

[0068] 在另一个实施方案中,醛官能化的聚合物是包含约 1 至约 99 摩尔百分数丙烯酰胺单体和约 95 摩尔百分数至约 1 摩尔百分数的一种或多种阳离子单体、阴离子单体、非离子单体或两性离子单体或其混合物的共聚物。由非离子的醛反应性的单体和阳离子单体制备的共聚物优选地具有约 1 至约 50 摩尔百分数,更优选地约 1 至约 30 摩尔百分数的阳离子电荷。由非离子的醛反应性的单体和阴离子单体制备的共聚物优选地具有约 1 至约 50 摩尔百分数,更优选地约 1 至约 30 摩尔百分数的阴离子电荷。两性离子聚合物优选地包含 1 至约 95 摩尔百分数,优选地 1 至约 50 摩尔百分数的两性离子单体。

[0069] 在另一个实施方案中,醛官能化的聚合物是优选地具有总体正电荷的两性聚合物。优选的两性聚合物包含高至约 40 摩尔百分数的阳离子单体和高至约 20 摩尔百分数的阴离子单体,且其余的单体优选地是醛反应性的单体。更优选的两性聚合物包含约 5 至约 10 摩尔百分数的阳离子单体和约 0.5 至约 4 摩尔百分数的阴离子单体,且其余的单体优选地是醛反应性的单体。

[0070] 在实施方案中,所公开的聚合物组合物包含约 10 至约 90 摩尔百分数的保持未反应的醛。在实施方案中,保持未反应的醛的量可以在约 10 至约 80、或约 10 至约 70、或约 10 至约 60 的范围(所有的范围以摩尔百分数计)内。在其他的实施方案中,保持未反应的醛的量大于约 60 摩尔百分数。

[0071] 在本发明的实施方案中,任何施胶剂可以在施胶乳液中使用。代表性的施胶剂包括松香胶和不溶于水的疏水性纤维素-施胶剂,例如烷基烯酮二聚体(“AKD”)或烯基琥珀酐(ASA)以及其在水溶液中被本发明的聚合物乳化的混合物。这样的由例如多种烷基或烯基链制备的施胶剂是本领域中熟知的。

[0072] 在实施方案中, AKD 和松香施胶剂被用作分散体(即在液体介质中悬浮的固体)而不是乳液。这样的分散体有时在其中某些 AKD 和松香施胶剂的熔点低于使用温度的情况下被使用。分散体例如可以通过熔融和乳化 AKD 或松香施胶剂, 允许其冷却和固化并且分散在液体溶剂中被制备。因此, 在这样的实施方案中, 当施胶剂在室温是固体时, 为了形成乳液而通常需要把固体转化为液体。

[0073] 稳定化的施胶乳液通常可以使用在胶体科学中教导的程序被制备(例如 S. E. Friberg & S. Jones, "Emulsions", Encyclopedia of Chemical Technology, 卷 9 (第 4 版))。一般概念包括在稳定剂(在这种情况下本文描述的阳离子型聚合物)的存在下向疏水性材料(在这种情况下施胶剂)和水的混合物赋予能量, 这产生悬浮在水相中的疏水性材料的“小”液滴或颗粒。混合可以以任何数量的方式被实现, 其中混合的方法对于应用来说是不重要的, 只要期望的结果被实现。

[0074] 期望的结果通常是指平均颗粒尺寸和颗粒尺寸分布。用于乳化的机械手段, 例如, 可以包括高速搅拌器、机械均质器或涡轮泵。后者经常被用于制备施胶乳液。设备必须能够制备通常在约 0.01 至约 10 微米之间的范围内的乳液颗粒尺寸。优选的颗粒尺寸在约 0.5 至 3 微米之间。乳液尺寸在此是指使用 Malvern Mastersizer 激光衍射仪(可从 Malvern Instruments, Ltd., Malvern, 英国获得)获得的 vol% 分布的中位数直径。中位数被定义为其中 50% 的颗粒大于该值并且 50% 小于该值的直径。乳液的尺寸可以通过能量的量以及被加入的稳定剂被控制。通常, 乳液将由施胶剂、聚合物稳定剂以及足以实现期望的稀释的水的混合物制备。如在例如美国专利第 4,657,946 号和第 7,455,751 号中提到的, 在这些专利中提到的类型的表面活性剂可以被加入以增强乳化。

[0075] ASA 施胶剂与阳离子型聚合物稳定剂的比通常范围在 1:1 至 20:1 之间, 优选地在约 2:1 至约 15:1 之间并且最优选地该比范围在约 2.5:1 至约 10:1 之间。比是以活性成分的重量计。施胶剂然后可以作为含有在水相中的约 0.1 至约 10wt% 范围内的固体含量的乳液被供入至纸或纸板, 且该固体含量含有上文描述的施胶剂与阳离子型聚合物的比。最终的施胶乳液通常被供入造纸机的湿部, 湿部可以包括稀浆料、稠浆料或白水系统。最典型地, 施胶剂在稀浆料上浆线中被供入流浆箱, 流浆箱也包括白水系统(例如预风扇泵)。虽然施胶乳液的湿部加入是普遍的, 但是可以把施胶剂引入最终的纸张的任何加入点将能够获得被施胶的纸张并且将在多种实施方案中用于实施本发明的方法。实例在美国专利第 4,657,946 号和第 7,455,751 号中公开。

[0076] 在另一个实施方案中, 混合室被用于把施胶乳液引入造纸工艺中。这样的混合室的实例在美国专利第 11/339,169 号, "Method and Arrangement for Feeding Chemicals into a Process Stream" (可从 Nalco Company, Naperville, IL 获得) 以及 Ultra Turax, 型号 UTI-25 (可从 IKA® Works, Inc., Wilmington, NC 获得) 中公开。设想, 任何合适的反应器或混合装置/室可以使用在本发明的方法中。

[0077] 上文可以通过参照以下的实施例被更好地理解, 以下的实施例意图用于例证性的目的而不意图限制本发明的范围。

[0078] 实施例 1

[0079] 在本实施例中, 使用以乙二醛对 AcAm 为 0.8 摩尔比来乙醛酸化的 5mol % DADMAC(二烯丙基二甲基氯化铵)/AcAm 聚合物的本发明的实施方案被用作乳液稳定剂

(聚合物 1), 并且与 10mol% DMAEM*MCQ(二甲基铵乙基甲基丙烯酸酯化的甲基氯化铵)/AcAm(丙烯酰胺)乳液稳定剂(聚合物 2)比较。在测试中使用的 ASA 是从 C₁₆和 C₁₈烯基链的混合物得到的可商购获得的 100%浓度(通常 ASA 是以纯物质获得的)的制剂(可作为 N7540 从 Nalco Company, Naperville, Illinois 获得), 其被用于以下的测试方法。

[0080] 测试在双流浆箱长网造纸板机(Fourdrinier paperboard machine)上进行, 使用来源于旧的瓦楞箱的 100% 回收纤维生产约 600 吨/天的挂面纸板。测试方法包括使用聚合物 1 代替聚合物 2 作为用于浆内施胶应用的乳液稳定剂。缓慢地增加聚合物 1 与聚合物 2 的比, 在 5 号纸卷处出现 1:1 的比, 在 8 号纸卷处以 1:0 结束。在 11 号纸卷处, 比改变至 0:1(即, 返回至 100% 聚合物 2)。在造纸机的湿部处将不同比的聚合物加入到乳化滑轨(emulsification skid)上的施胶涡轮中, 其中稠度(consistency)从 0.35-0.90% 变化。在上配料上的压力筛之后立即将乳液供入流浆箱。结果在表格 1 中示出。

[0081] 表 1

[0082]

纸卷号	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
面层 10 分钟 Cobb	115	110	95	92	96	92	83	64	103	111	106	110	103
背层 10 分钟 Cobb	110	106	94	84	88	83	73	54	93	105	95	100	97

[0083] 从表 1 中的结果观察到以 100% 聚合物 1 (10 号纸卷)施胶时的显著的非预期的改进。此外, 湿线表现为朝向伏辊, 即使当在纸卷处的纸张变得更干燥时, 并且通过张力刚度方向(“TS0”)的纤维方向被足以影响以调整造纸机的需要(例如, 快速牵拉, 表明滤水速率的显著增加)。部分聚合物 1 代替(5 号纸卷)不导致任何可观察到的效果。

[0084] 实施例 2

[0085] 测试在双流浆箱长网造纸板机上进行, 使用来源于旧的瓦楞箱的 100% 回收纤维生产约 600 吨/天的挂面纸板。在本实施例中, 聚合物 1 和聚合物 2 作为如实施例 1 中的乳液稳定剂被使用和比较。图 1 图示了随时间变化的纸卷水分和蒸汽压力。

[0086] 从图 1 中示出的数据得到多个非预期的观察结果。在从聚合物 1 转变至聚合物 2 之后, 在纸卷处的纸张水分在几分钟内从 7.6wt% 急剧下降至 6.1wt%。纸张水分下降然后通过从 160 至 153psi 的蒸汽减少被自动地恢复。还观察到面层真空密封池液位增加, 这表明更有效的真空脱水, 并且在几分钟内观察到过量的背层白色溢出增加, 这表明增强的成型段脱水。当测试被回复至聚合物 1 乳液时, 观察到这些益处的几乎立即的逆转。此外, CSF(即纸浆游离度)测试未揭示在具有聚合物 2 的施胶乳液被加入时的滤水速率的任何显著的增加, 这表明滤水的这种常规测量未改变。

[0087] 实施例 3

[0088] 测试在双流浆箱长网造纸板机上进行, 使用来源于旧的瓦楞箱的 100% 回收纤维生产约 600 吨/天的挂面纸板。观察到, 用于制备用于 ASA 乳化的聚合物 2 的 5mol%DADMAC/AcAm 骨架的使用导致施胶的损失, 表明不具有醛官能化的简单的阳离子型共聚物损害性能并且表明在该应用中需要这样的官能化。

[0089] 实施例 4

[0090] 测试在双流浆箱长网造纸板机上进行, 使用来源于旧的瓦楞箱的 100% 回收纤维

生产约 600 吨 / 天的挂面纸板。观察到, 聚合物 2 (本身, 而不被 ASA 施胶添加剂乳化) 加入到造纸机的湿部 (例如稀浆料) 实际上获得较少的施胶 (如通过增加的 Cobb 值测量的), 表明本发明的聚合物必须被作为 ASA 施胶添加剂的一部分加入, 以实现所提出的有益的施胶结果。

[0091] 实施例 5

[0092] 已知, 被制备为具有较小的颗粒尺寸和较窄的分布的乳液将获得改进的施胶 (例如美国专利第 4,657,946 号; J. C. Roberts, “Neutral and Alkaline Sizing”, Paper Chemistry, J. C. Roberts 编辑, Chapman and Hall: New York, 1991)。图 2 示出了由含有约 1wt% 的表面活性剂 (例如乙氧基化烷基磷酸酯) 的现有的聚合物乳化剂以及由本发明的醛官能化的聚合物制备的 ASA 乳液的 Malvern Mastersizer 分布 (具有给定直径的乳液颗粒的 vol%)。如图 2 中指示的, 使用具有 0.8 的乙二醛与 AcAm 比的乙醛酸化的 DADMAC/AcAm (10/90wt 比) (聚合物 1) 制备的乳液的中位数直径比使用最标准的乳化剂 (由 19.8wt%DMAEM*MCQ (二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯甲基氯化铵)/AcAm (丙烯酰胺) (10/90 摩尔比)+1wt% 表面活性剂乙氧基化十三烷醇磷酸酯组成) (聚合物 2) 制备的乳液的中位数直径大 78%。此外, 大于 2 微米直径的乳液尺寸对于使用乙醛酸化的聚合物制备的乳液来说是显著更大的。使用乙醛酸化的聚合物制备的乳液的尺寸分布也被看到是更宽的。图 2 还示出了乙醛酸化的聚合物产生较差的乳液, 如通过颗粒尺寸性质判断的。

[0093] 尽管使用乙醛酸化的聚合物制备的 ASA 乳液的颗粒尺寸分布比使用标准的乳化剂制备的乳液差, 但图 3 示出了使用乙醛酸化的聚合物乳液对实验室制备的手抄纸的施胶效果, 如通过 HST 方法测量的, 出人意料地更好, 这与“较好的乳液获得较好的施胶”这一被本领域的技术人员所接受 的观念相反。在图 3 的测试中使用的配料是回收的板配料。HST 测试通过以光学方法测量染料溶液渗透纸张的时间来评价施胶 (在纸张中的水渗透)。在所进行的 HST 测试中, 染料溶液还含有 1wt% 甲酸。图 3 示出了采用具有由乙醛酸化的聚合物制备的 ASA 乳液的颗粒尺寸分布的所制备的 ASA 乳液而获得的改进的施胶, 尽管乳液尺寸分布比较用的乳液差。

[0094] 本文公开和要求保护的组合物和方法的全部都可以根据本公开内容在不需要过度实验的情况下被制造和实施。虽然本发明可以以许多不同的形式被实施, 但是在本文中详细地描述了本发明的具体的优选的实施方案。本公开内容是本发明的原理的示例并且不意图把本发明限制于所例证的特定的实施方案。此外, 除非明确地声明是相反的情况, 否则术语“一个”的使用意图包括“至少一个”或“一个或多个”。例如, “一个装置”意图包括“至少一个装置”或“一个或多个装置”。

[0095] 以绝对的术语或以近似的术语给出的任何范围意图包含二者, 并且本文所使用的任何定义意图是清楚化的并且不作为限制。虽然提出本发明的宽的范围的数值范围和参数是近似值, 但是在具体的实施例中提出的数值的值被尽可能精确地报导。然而, 任何数值的值固有地含有在它们各自的测试测量中存在的由标准偏差不可避免地产生的某些误差。此外, 本文公开的所有的范围将被理解为包含任何和所有归入其中的子范围 (包括所有的部分的值和整体的值)。

[0096] 此外, 本发明包含本文描述的各种实施方案的某些或全部的任何和所有的可能的组合。在本申请中引用的任何和所有的专利、专利申请、科学论文和其他的参考文献, 以及

在它们中引用的任何参考文献,都在此以其整体通过引用并入。还应当理解,对本文描述的目前优选的实施方案的各种改变和修改将是对于本领域的技术人员来说明显的。可以作出这样的改变和修改,而不偏离本发明的精神和范围,并且不消除其意图的优点。因此,意图这样的改变和修改应当被所附的权利要求覆盖。

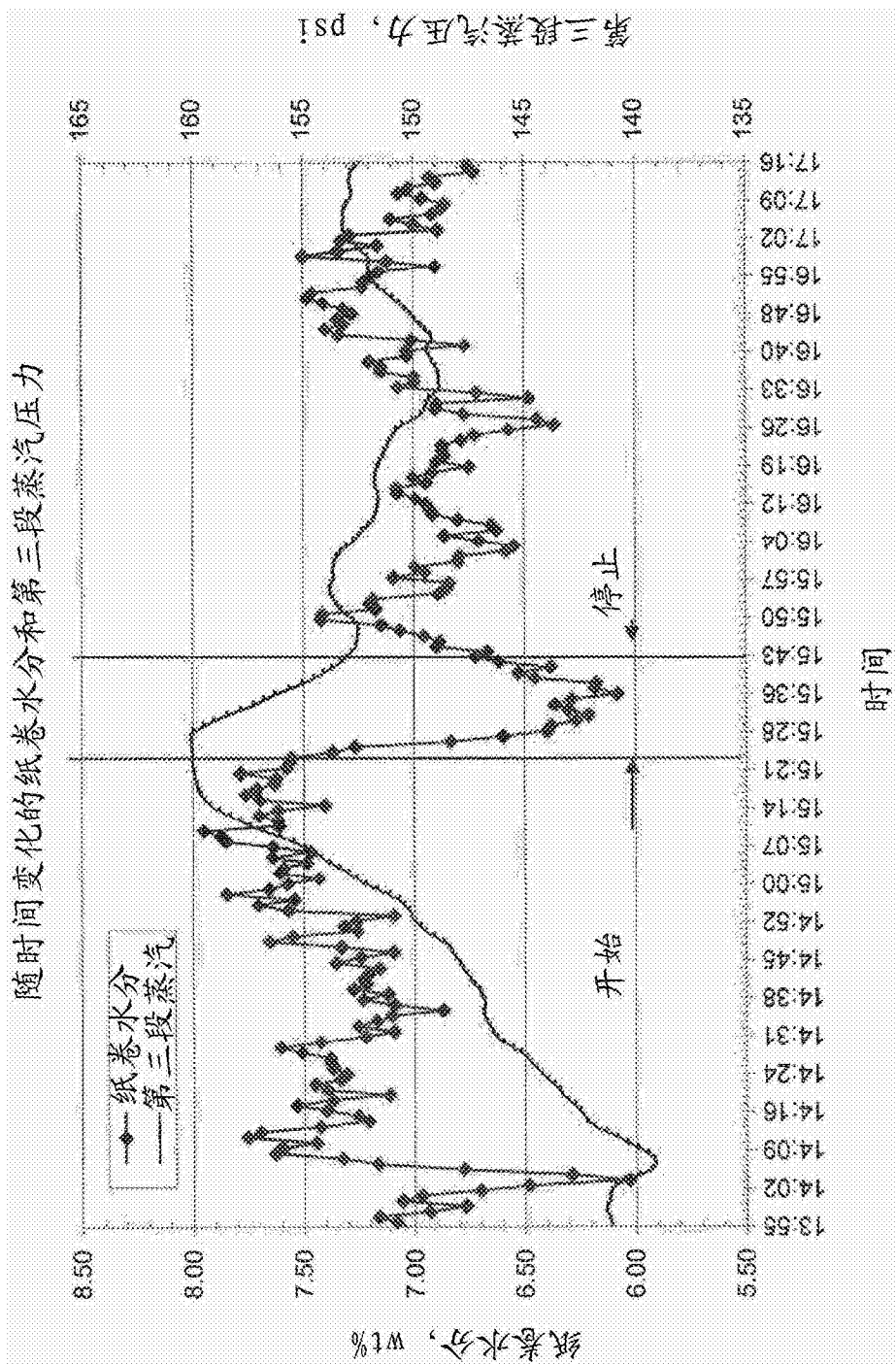


图 1

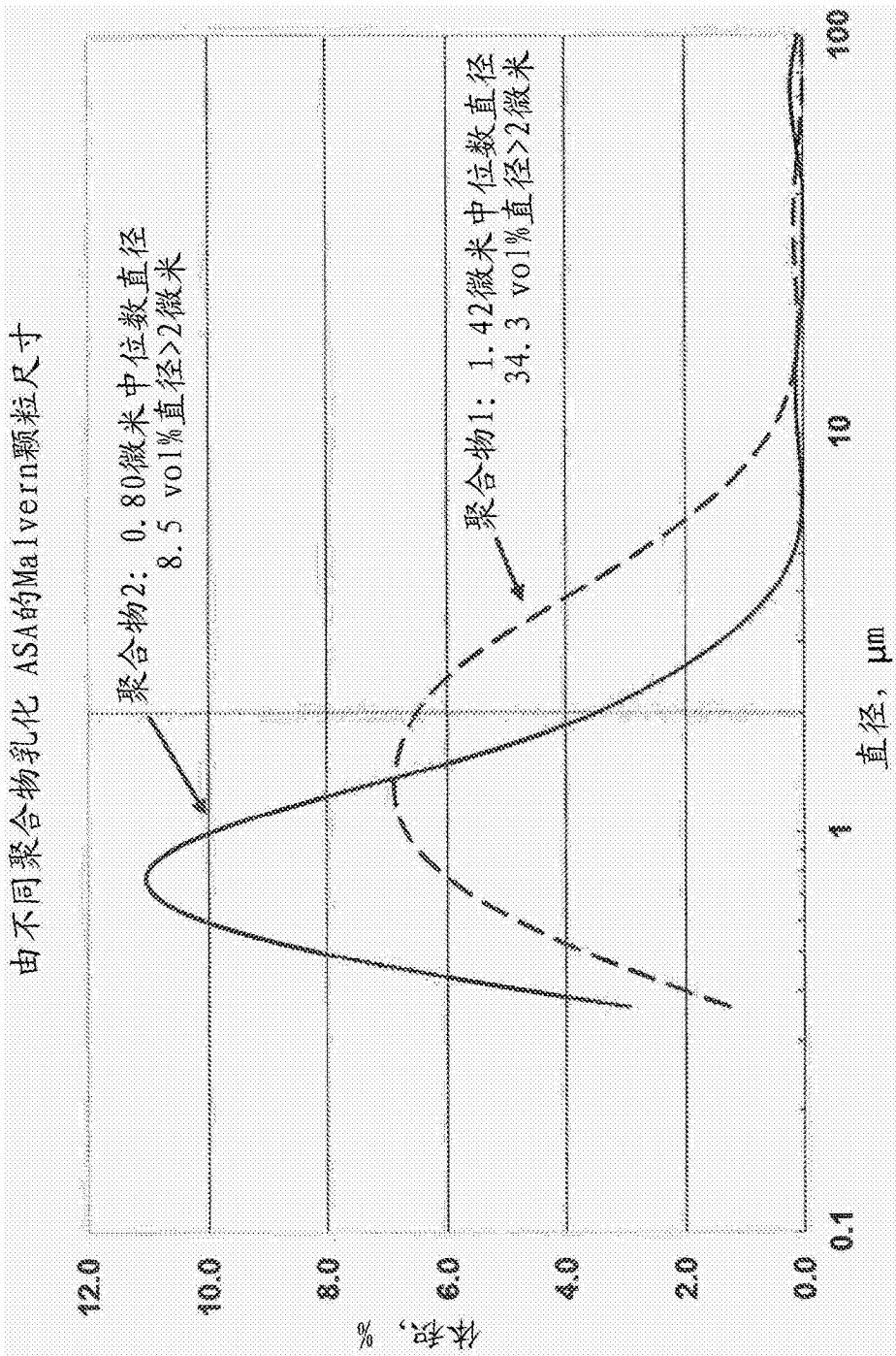


图 2

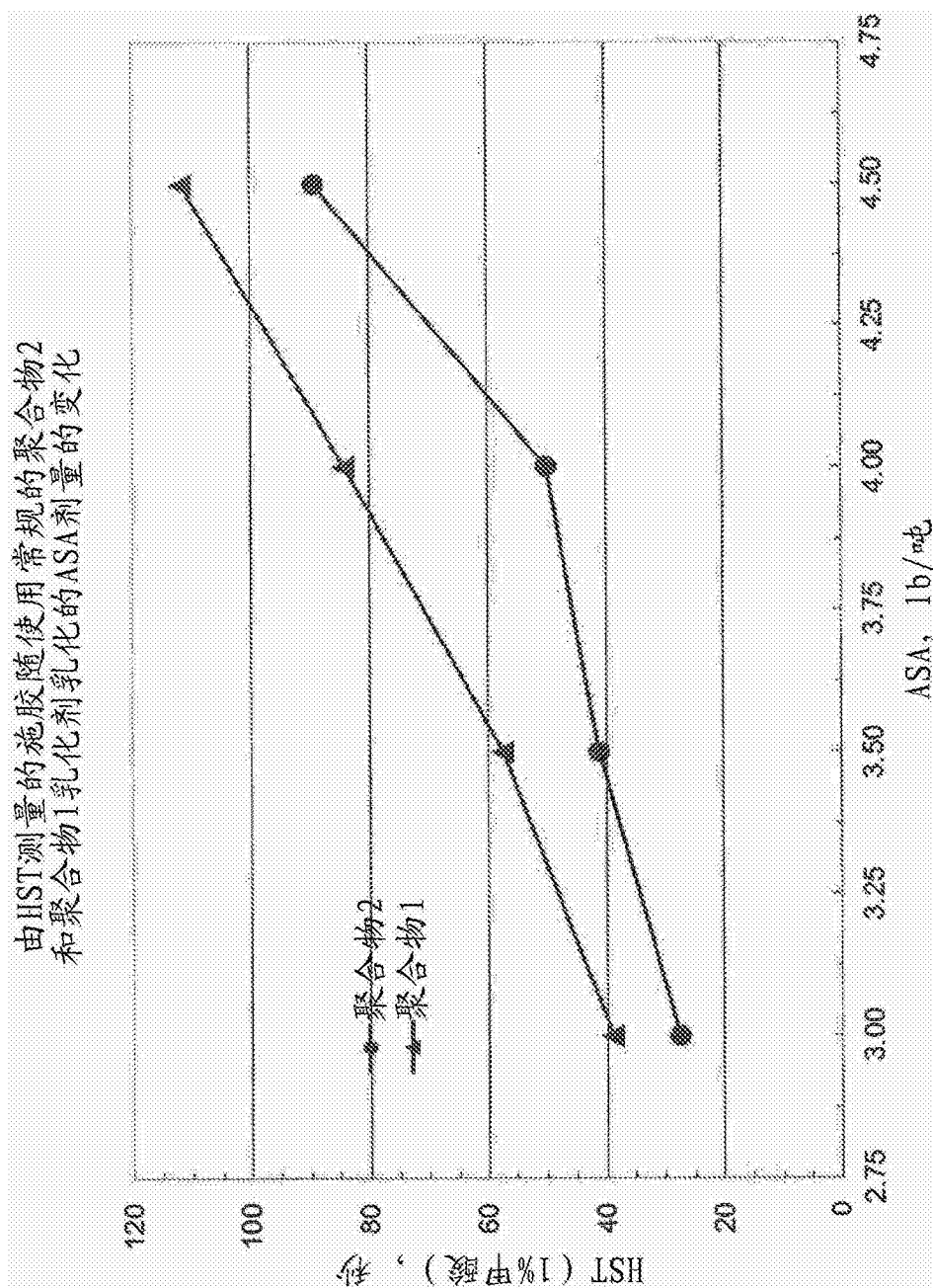


图 3