



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1788119 B

(45) 授权公告日 2010.05.26

(21) 申请号 200480013018. X

(22) 申请日 2004.04.29

(30) 优先权数据

60/470,073 2003.05.13 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2005.11.14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2004/004544 2004.04.29

(87) PCT申请的公布数据

W02004/101882 EN 2004.11.25

(73) 专利权人 西巴特殊化学水处理有限公司

地址 英国西约克郡

(72) 发明人 Z·宋 P·A·福特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘维升 赵苏林

(51) Int. Cl.

D21C 5/02(2006.01)

D21C 9/08(2006.01)

D21H 21/02(2006.01)

(56) 对比文件

US 5989392 A, 1999.11.23,

US 6423801 B, 2002.07.23,

CN 1313868 A, 2001.09.19,

审查员 高蓓蓓

权利要求书 2 页 说明书 15 页

(54) 发明名称

水溶性交联阳离子聚合物用于在造纸中控制树脂和粘胶物质沉积的用途

(57) 摘要

本发明涉及一种使用交联的阳离子聚合物在纸浆和造纸工艺中控制树脂和粘胶物质沉积的方法,所述交联的阳离子聚合物是通过在反应温度下在搅拌下受控添加用于扩链和交联的水溶性自由基引发剂制备的。

1. 一种在造纸中控制树脂和粘胶物质沉积的方法,该方法包括在形成片材之前向纸配料中加入多交联的阳离子聚合物的步骤,该聚合物是通过包括以下步骤的方法制备的:

(i) 通过自由基引发聚合基本上所有的单体组分,形成基础阳离子聚合物溶液,其中至少一种单体组分是阳离子单体组分,其中该阳离子单体是二烯丙基二烷基铵单体;和

(ii) 将基础阳离子聚合物溶液与额外的自由基引发剂接触,从而在基础阳离子聚合物之间形成互连键,形成所述的多交联的阳离子聚合物,其中多交联的阳离子聚合物具有比基础阳离子聚合物更高的分子量。

2. 根据权利要求1的方法,其中在步骤(ii)中使用的额外自由基引发剂是选自过硫酸钾,过硫酸钠,过硫酸铵,过碳酸的盐,过磷酸的盐,以及它们的混合物。

3. 根据权利要求1或2的方法,其中在步骤(ii)中使用的额外自由基引发剂由有效量的过硫酸铵组成。

4. 根据权利要求1-3中任一项的方法,其中该额外的自由基引发剂在预定时间内按照渐增量加入。

5. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中在步骤(ii)开始之前,基础阳离子聚合物溶液被稀释到小于30%的固含量,基于溶液总量计。

6. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中在步骤(ii)中形成的多交联的阳离子聚合物具有大于700,000g/mol的重均分子量。

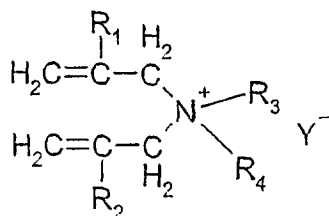
7. 根据权利要求6的方法,其中在步骤(ii)中形成的多交联的阳离子聚合物具有大于850,000g/mol的重均分子量。

8. 根据权利要求1-7中任一项的方法,其中在步骤(ii)中形成的多交联的阳离子聚合物在25°C下在水中在20%固体浓度下检测的布氏粘度是大于2000cps,其中固体浓度是基于溶液的总重量。

9. 根据权利要求8的方法,其中在步骤(ii)中形成的多交联的阳离子聚合物在25°C下在水中在20%固体浓度下检测的布氏粘度是2000-10,000cps,其中固体浓度是基于溶液的总重量。

10. 根据权利要求8的方法,其中多交联的阳离子聚合物在25°C下在水中在20%固体浓度下检测的布氏粘度是10,000-20,000cps,其中固体浓度是基于溶液的总重量。

11. 根据权利要求1-10中任一项的方法,其中二烯丙基二烷基铵单体由下式表示:



其中 R_1 和 R_2 是氢原子或 C_1 - C_4 烷基; R_3 和 R_4 独立地是氢原子或具有1-18个碳原子的烷基、羟基烷基、羧基烷基、羧基酰胺烷基或烷氧基烷基;和 Y^- 代表阴离子。

12. 根据权利要求11的方法,其中二烯丙基二烷基铵单体是选自二烯丙基二甲基氯化铵,二烯丙基二甲基溴化铵,二烯丙基二甲基硫酸铵,二烯丙基二甲基磷酸铵,二甲代烯丙基二甲基氯化铵,二乙基烯丙基二甲基氯化铵,二烯丙基二(β -羟乙基)氯化铵,二烯丙基二(β -乙氧基乙基)氯化铵,二烯丙基二乙基氯化铵,以及它们的混合物。

13. 根据权利要求 12 的方法,其中基于全部单体组分或可用于聚合的组分的重量计,至少 50 重量%的单体是二烯丙基二甲基氯化铵。

14. 根据权利要求 1-13 任一项的方法,其中单体组分还含有可共聚的单体,选自丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N, N- 二甲基丙烯酰胺、丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基磺酸、乙烯基吡咯烷酮、丙烯酸羟乙酯、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯以及它们的混合物。

15. 根据权利要求 1-14 任一项的方法,其中纸料含有热机械纸浆。

16. 根据权利要求 1-15 任一项的方法,其中纸料含有再循环纸浆。

17. 根据权利要求 1-16 任一项的方法,其中纸料含有带涂层的废纸。

18. 根据权利要求 1-17 任一项的方法,其中纸料含有脱油墨的纸浆。

19. 根据权利要求 1-18 任一项的方法,其中纸料含有选自热机械纸浆、再循环纸浆、脱油墨的纸浆和带涂层的废纸中的至少两种。

水溶性交联阳离子聚合物用于在造纸中控制树脂和粘胶物质沉积的用途

[0001] 本发明涉及一种在纸浆和造纸工艺中使用交联阳离子聚合物控制树脂 (pitch) 和粘胶物质 (stickies) 沉积的方法, 其中交联阳离子聚合物是通过在搅拌下在反应温度下控制添加用于扩链和交联的水溶性自由基引发剂制备的。

[0002] 发明背景

[0003] 本发明涉及高分子量 (MW) 的交联的水溶性阳离子聚合物在造纸中用于控制和防止树脂和粘胶物质沉积的用途。

[0004] 阳离子聚合物已经在造纸中广泛作为絮凝剂用于改进延迟和排水, 作为促凝剂或固定剂用于控制阴离子废料以及树脂和粘胶物质的沉积。其中, 用于沉积控制的最重要且广泛使用的阳离子聚合物是二烯丙基二烷基铵化合物的季铵聚合物。已经显示所得阳离子聚合物的分子量 (MW) 越高, 这种聚合物作为絮凝剂就越有效。通常制备二烯丙基二甲基氯化铵 (DADMAC) 的线型聚合物。使用偶氮引发剂和 / 或添加的无机盐进行的聚合反应 (美国专利 5, 248, 744, 美国专利 5, 422, 408, 美国专利 4, 439, 580) 已经用于达到高 MW。在聚合反应中使用交联剂或支化剂是另一种制备高 MW 阳离子聚合物的方法。使用交联剂的聚合反应可以获得高 MW 且结构化的聚合物。高度支化的聚 DADMAC 比具有相似 MW 的线型聚合物在特定种类的应用中具有更高的效用。

[0005] 美国专利 3, 544, 318 教导了支化的聚 DADMAC 比线型聚合物在用于导电纸时更有效, 这是因为支化聚合物赋予导电纸基材以更优异的阻隔性能, 防止溶剂扩散到纸中。

[0006] 共同待审的美国申请 10/639, 105 公开了交联的聚 DADMAC, 通过使用水溶性自由基引发剂进行后聚合交联反应制备。

[0007] 美国专利 3, 968, 037 显示了通过用交联和支化剂进行反相 (油包水) 乳液聚合获得的阳离子聚合物在作为絮凝剂和用于处理活化废料时具有惊人的高效力。该发明人使用聚烯烃不饱和化合物作为交联剂, 例如三 - 和四 - 烯丙基铵盐, 亚甲基二丙烯酰胺。他们发现仅仅从含有交联剂的溶液聚合获得无效的产品。

[0008] 欧洲专利 0264710B1 要求保护从溶液聚合制备的高度支化的水溶性聚 DADMAC, 其能很好地作为絮凝剂或消泡剂用于水包油乳液的破乳。该专利教导了制备高度支化聚 DADMAC 的技术。这些支化的聚 DADMAC 是通过在单体转化率已经达到至少 25-90% 之后在 DADMAC 的聚合过程中加入 0.1-3.0mol% 的交联共聚单体例如甲基三烯丙基氯化铵 (MTAAC) 或三烯丙基胺盐酸盐 (TAAHCl) 制备的。当在开始时一次加入全部 MTAA 时获得了完全凝胶的产物。

[0009] 美国专利 4, 100, 079 公开了能进行后交联的 DADMAC/N- 羟甲基丙烯酰胺共聚物在用于促进油井生产中的油井钻孔和压裂中用作酸增稠剂的用途。

[0010] 美国专利 4, 225, 445 公开了支化 DADMAC 聚合物在油井钻孔和压裂操作中用作酸增稠剂。支化 DADMAC 聚合物是通过 DADMAC 与交联剂单体例如三烯丙基甲基氯化铵进行反相乳液聚合制备的。

[0011] 美国专利 5, 653, 886 公开了交联的 DADMAC 聚合物在用于矿物再循环浆料的无机

固体悬浮液中作为促凝剂的用途。用于该用途的优选的高分子量交联聚 DADMAC 是通过 DADMAC 与丙烯酰胺和三烯丙基胺的共聚反应制备的。

[0012] 在对于阳离子聚电解质和反离子的相互作用的研究中, Ghimici 等 (Journal of Polymer Science :Part B, Vol. 35, 2571 页, 1997) 发现支化或交联程度更高的阳离子聚电解质样品具有与阴离子反离子之间的更强结合。该文称聚阳离子的支化即使在高度稀释下也形成了具有更多数目带电荷基团的区域, 结果更多数目的反离子与它们缔合。

[0013] 美国专利 5, 989, 382 使用多官能 (三烯丙基胺) 化合物生产高分子量交联的聚 DADMAC, 其可以用于造纸中的树脂控制。

[0014] 树脂和粘胶物质是造纸湿料 (wet end) 中的干扰物质, 其能影响机械操作性和纸质量。这里使用的术语“树脂”指在打浆过程中从纤维释放出来的源自木材的疏水颗粒的胶态分散液, 也称为木树脂。木树脂包括脂肪酸、树脂酸, 它们的不溶性盐, 以及脂肪酸与甘油形成的酯, 甾醇, 以及其它脂肪和蜡。树脂沉积问题是季节性的, 因为树脂的组成随着季节和木材种类而变化。树脂的疏水性组分, 特别是甘油三酯, 被认为是确定这种树脂的存在是否会导致沉积问题的主要因素。形成沉积的树脂总是含有大量的甘油三酯。这里使用的术语“粘胶物质”指由再循环纤维的组分产生的粘胶物质和干扰物质, 例如粘合剂和涂料。粘胶物质可以来自用于造纸板和脱油墨纸浆 (DIP) 的带涂层的废纸、再循环的废纸。来自带涂层的废纸的粘胶物质有时称为白树脂。树脂和粘胶物质的沉积通常导致在成品中的缺陷, 以及导致造纸机停工, 引起造纸厂利润损失。这些问题在造纸厂由于保养和环境原因而“关闭”它们的生产用水体系时更为显著。除非树脂和粘胶物质按照受控的方式从体系中连续去除, 否则这些干扰物质将会聚集, 最终导致沉积和操作性问题。

[0015] 由再循环的带涂层的纸和脱油墨的废纸导致的季节性树脂和粘胶物质引起主要的操作性问题, 导致生产率损失, 进而导致造纸厂的生产利润损失。来自木材的树脂是季节性的。当使用这些配料时, 将出现由带涂层的废纸、用于造纸板的再循环废纸和脱油墨纤维导致的粘胶物质。目前的技术是基于在树脂或粘胶物质有机会聚集之前将它们固定到纤维上, 或者用使它们不发粘的聚合物涂覆树脂或粘胶物质以使它们不能聚集。

[0016] 造纸厂通常采用三种化学方法控制树脂和粘胶物质沉积:

[0017] 1) 脱粘

[0018] 2) 稳定化

[0019] 3) 固定

[0020] 但是, 这些方法一般不一起使用, 因为它们会彼此冲突。

[0021] 在脱粘中, 化学物质用于在树脂和粘胶物质周围建立边界水层, 从而降低可沉积性。脱粘可以通过加入树脂吸收剂来实现, 例如滑石和膨润土。但是, 如果滑石 / 树脂颗粒不能在纸张表面活性剂和水溶性聚合物中保留, 则树脂吸收剂例如滑石对树脂沉积性的作用会终止。

[0022] 在稳定化中, 表面活性剂和分散剂用于以化学方式提高胶体稳定性, 并且使树脂和粘胶物质能在不发生聚集或沉积的情况下通过该工艺。阳离子聚合物通常用作通过固定控制树脂和粘胶物质的固定剂。已经开发了非离子聚合物例如聚乙烯醇以及共聚物例如丙烯酰胺 / 乙酸乙烯酯共聚物 (PCT 申请 WO 0188264), 用于通过防粘来控制粘胶物质。疏水改性的阴离子聚合物例如苯乙烯和马来酸酐的共聚物 (美国专利 6, 051, 160) 已经用于树

脂沉积物控制,也十分相似地通过树脂稳定化机理进行。

[0023] 在固定操作中,聚合物用于将树脂和粘胶物质固定到纤维上和将它们从白水体系中去除。在造纸体系中的干扰物质通常是阴离子性的,有时称为阴离子性废料或阳离子受体(cationic demand)。阴离子废料包含胶态(树脂和粘胶物质)和溶解的物质,它们以多种方式通过形成沉积物或化学添加剂的干扰而不利地影响造纸。通过用阳离子聚合物还原阳离子受体而除去阴离子废料是一种通过固定控制沉积物的方法。使用阳离子聚合物促凝剂用于树脂和粘胶物质控制的优点在于树脂和粘胶物质是以在纸成品中的纤维中分散的微观颗粒的形成从体系中除去。

[0024] 美国专利 5,256,252 公开了一种使用酶(脂酶)和 DADMAC 聚合物控制树脂沉积的方法。滤液浊度实验用于评价树脂控制的性能。

[0025] 欧洲申请 464993 公开了使用 DADMAC 和丙烯酸盐的两性共聚物用于控制天然树脂沉积。该申请没有要求保护这些聚合物用于在再循环浆液中的粘胶物质和带涂层废纸中的白树脂的沉积控制。滤液浊度实验是用于评价树脂沉积控制性能的检测方法之一。

[0026] PCT 申请 WO 00034581 公开了 DADMAC、丙烯酰胺和丙烯酸的两亲性三元共聚物可以用于处理带涂层的废纸以控制白树脂。滤液浊度实验用于确定聚合物对于白树脂沉积控制的性能。

[0027] 欧洲申请 058622 教导了一种在造纸过程中用 DADMAC、DADEAC、丙烯酰胺和丙烯酸的乳液共聚物减少或防止木树脂沉积的方法。所用的 DADMAC 聚合物是未交联的。

[0028] 美国专利 5,131,982 教导了 DADMAC 均聚物和共聚物用于带涂层废纸的处理以控制白树脂。所用的 DADMAC 聚合物是未交联的。该专利显示交联的聚表胺(polyepiamine)比线型聚胺具有更好的性能,得到更大的浊度降低。

[0029] 美国专利 5,837,100 教导了使用分散聚合物和促凝剂的共混物用于处理带涂层的废纸。浊度降低实验用于确定聚合物的活性效力。

[0030] 美国专利 5,989,392 教导了交联的 DADMAC 聚合物用于在含有废纸的纸浆中控制阴离子废料和树脂沉积。纸浆滤液的浊度实验用于评价树脂沉积控制中的聚合物性能。证明了溶液交联或支化的聚 DADMAC 比常规线型聚 DADMAC 具有更高的效力。所用的交联或支化的聚 DADMAC 是使用聚烯烃交联单体例如三烯丙基胺盐酸盐和亚甲基二丙烯酰胺制备的。

[0031] 欧洲申请 600592 公开了一种通过使用自由基引发剂进行后聚合制备低分子量的交联聚丙烯酸酯的方法。起始的丙烯酸酯聚合物溶液被加热到 90°C 的反应温度。然后在较短时间(15-30 分钟)内加入所需量的自由基引发剂。反应温度再保持一段时间,通常小于 2 小时,从而消耗用于交联的引发剂。交联度和 MW 的增加程度是主要通过反应温度、pH、引发剂添加量以及在加入引发剂之后的反应时间来控制。引发剂添加时间不用于控制交联度。该专利涉及制备用于洗涤剂 and 清洁用途的低 MW 交联聚丙烯酸酯。

[0032] 在强电解质聚合物自由基之间的交联会由于静电排斥而受到限制。Ma 和 Zhu(Colloid Polym. Sci, 277:115-122(1999)) 已经证明了聚 DADMAC 不能发生通过辐射进行的自由基交联,这是因为阳离子电荷彼此排斥。另一方面,非离子性聚丙烯酰胺可以通过辐射进行交联。Gu 等(Journal of Applied Polymer Science, 74 卷,1412 页(1999)) 报道了通过有机过氧化物交联聚 DADMAC 的困难。在熔体中(140-180°C)用二烷基过氧化物

处理聚 DADMAC 仅仅导致聚合物的降解,这由特性粘数的降低表现出来。

[0033] 发明概述

[0034] 需要一种能通过固定和减少阴离子废料两者来控制沉积的双官能聚合物。这里描述的本发明水溶性聚合物用于上述双重目的,因为这些聚合物含有用于固定和电荷中和的交联结构和阳离子官能度。

[0035] 因此,本发明涉及交联二烯丙基二甲基氯化铵 (DADMAC) 的水溶性阳离子聚合物,它们是强阳离子电解质聚合物。尽管 DADMAC 单体含有两个双键,但是该单体进行环聚合反应,形成大多数含有 5 元吡咯烷鎓杂环重复单元的线型水溶性聚合物。仅仅当残余单体减少到足够低的程度时, DADMAC 的聚合物才能通过过硫酸盐化合物交联,这种减少程度取决于用于后交联的聚合物浓度。

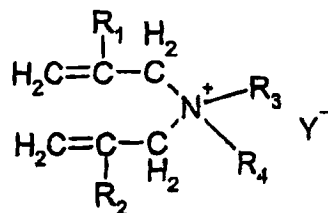
[0036] 需要高分子量的、交联的、水溶性阳离子聚合物用于树脂和粘胶物质沉积控制。本发明的一个目的是提供一种 DADMAC 的交联聚合物,其结构不同于通过美国专利 5,989,392 描述的添加聚烯烃交联剂制备的交联聚合物的结构。虽然使用聚烯烃交联剂制备的交联聚合物具有位于两个相连聚合物链之间桥接的交联剂,但是本发明的交联聚合物不含交联剂桥 (bridges),所以认为其与聚合物链之间的交联桥更短,这些聚合物链仅仅简单地在其主链上的一些点处连接。

[0037] 所需的阳离子聚合物能有效控制阴离子废料以及树脂和粘胶物质沉积。工业上在造纸厂中用于树脂和粘胶物质控制的阳离子聚合物是 DADMAC 的均聚物和由表氯醇和二胺制备的聚表胺。现在已经发现通过用过硫酸盐进行后交联制备的 DADMAC 的水溶性支化或交联聚合物可以成功地通过将树脂和粘胶物质以微观颗粒的形式从体系中除去而用于控制树脂和粘胶物质。

[0038] 本发明涉及使用高分子量 (MW) 的、交联的、水溶性阳离子聚合物在造纸中控制和防止树脂和粘胶物质的沉积。该方法包括以下步骤:在形成片材之前向纸配料中加入高 MW 的、交联的或支化的聚 DADMAC,从而处理机械纸浆以控制木树脂沉积、处理带涂层废纸以控制粘胶物质或树脂沉积以及处理再循环废纸以控制粘胶物质沉积的。

[0039] 高分子量 (MW) 的、交联的、水溶性阳离子聚合物是通过用合适的自由基引发剂对阳离子基础聚合物进行后交联来制备的。优选的阳离子基础聚合物是通过二烯丙基二烷基铵化合物的聚合制备的那些聚合物,该化合物由下式表示:

[0040]



[0041] 其中 R_1 和 R_2 是氢原子或 C_1 - C_4 烷基; R_3 和 R_4 独立地是氢原子或具有 1-18 个碳原子的烷基、羟基烷基、羧基烷基、羧基酰胺烷基、烷氧基烷基; Y^- 代表阴离子。最优选用于阳离子基础聚合物的阳离子单体是二烯丙基二甲基氯化铵 (DADMAC)。

[0042] 因此,本发明涉及一种在造纸中控制树脂和粘胶物质沉积的方法,该方法包括在形成片材之前向纸配料中加入多交联的阳离子聚合物的步骤,该聚合物是通过包括以下步骤的方法制备的:

[0043] (i) 通过自由基引发聚合基本上所有的单体组分以形成基础阳离子聚合物溶液，其中至少一种单体组分是阳离子单体组分；和

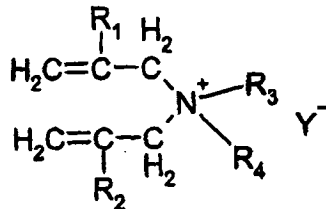
[0044] (ii) 将基础阳离子聚合物溶液与额外的自由基引发剂接触，从而在基础阳离子聚合物之间形成互连键以形成所述的多交联的阳离子聚合物，其中多交联的阳离子聚合物具有比基础阳离子聚合物更高的分子量。

[0045] 在本发明中制备和使用的新型交联 DADMAC 聚合物所具有的结构不同于通过常规方法使用聚烯烃交联剂制备的交联聚合物的结构。虽然使用聚烯烃交联剂制备的交联聚合物具有位于两个相连聚合物链之间桥接的交联剂，但是本发明的交联聚合物不含交联剂桥，所以认为其与聚合物链之间的交联桥更短，这些聚合物链仅仅简单地在其主链上的一些点处连接。

[0046] 本发明的详细描述

[0047] 阳离子聚合物通常在造纸中用于通过电荷中和而除去阴离子废料。阴离子废料包含胶态（树脂和粘胶物质）和溶解的物质，它们以多种方式通过形成沉积物或化学添加剂的干扰而不利地影响造纸。通过将胶态颗粒固定到纤维上和用阳离子聚合物还原阳离子受体而除去阴离子废料是一种控制树脂和粘胶物质沉积物的方法。使用阳离子聚合物促凝剂控制树脂和粘胶物质的优点在于树脂和粘胶物质是以在纸成品中的纤维中分散的微观颗粒的形成从体系中除去。本发明人已经发现树脂和粘胶物质在纸纤维上的固定和电荷中和可以通过使用交联或支化的阳离子聚合物来改进。交联或支化的阳离子聚合物是通过用合适的自由基引发剂将阳离子基础聚合物进行后聚合形成的。优选的阳离子基础聚合物是通过二烯丙基二烷基铵化合物的聚合制备的那些聚合物，该化合物由下式表示：

[0048]



[0049] 其中 R_1 和 R_2 是氢原子或 C_1 - C_4 烷基； R_3 和 R_4 独立地是氢原子或具有 1-18 个碳原子的烷基、羟基烷基、羧基烷基、羧基酰胺烷基、烷氧基烷基； Y^- 代表阴离子。最优选用于阳离子基础聚合物的阳离子单体是二烯丙基二甲基氯化铵 (DADMAC)。

[0050] 优选的是，约 50-100 重量%的单体是二烯丙基二甲基氯化铵，基于可用于聚合的全部单体组分的重量计。

[0051] 用于交联制备本发明高分子量交联水溶性阳离子聚合物的阳离子基础聚合物可以是任何商购的水溶性阳离子聚合物，特别是二烯丙基二烷基卤化铵的均聚物或共聚物。二烯丙基二烷基卤化铵的商购均聚物或共聚物的例子是由 Ciba Specialty Chemicals 以商品名 **Agefloc®** 和 **Agequat®** 销售的那些。

[0052] 合适的阳离子基础化合物也是阳离子单体与其它可共聚单体形成的共聚物。合适的能与阳离子单体共聚的单体包括、但不限于丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基磺酸、乙烯基吡咯烷酮、丙烯酸羟乙酯、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯以及它们的混合物。二氧化硫也可以用于与 DADMAC 共聚。

[0053] 用于阳离子基础聚合物的阳离子单体的聚合反应可以通过水溶液聚合、油包水反相乳液聚合或分散聚合使用合适的自由基引发剂进行。合适的引发剂的例子包括过硫酸盐,例如过硫酸铵(APS);过氧化物,例如过氧化氢,氢过氧化叔丁基,以及过氧基新戊酸叔丁酯,偶氮引发剂例如2,2'-偶氮二(2-脞基丙烷)二盐酸盐,4,4'-偶氮二-4-氰基戊酸和2,2'-偶氮二异丁腈;以及氧化还原引发剂体系,例如氢过氧化叔丁基/Fe(II)和过硫酸铵/亚硫酸氢盐。使用过硫酸铵(APS)的水溶液聚合是制备优选单体DADMAC的基础阳离子聚合物的优选方法。在聚合方法中游离有效的自由基引发剂的用量取决于总的单体浓度以及所用单体的类型,可以是总单体量的约0.2-5.0%重量%,以达到大于总单体转化率的99%。

[0054] 优选在不存在氧气下进行聚合反应。可以通过在搅拌下施加真空或通过用惰性气体例如氮气和氩气吹扫来从反应介质中除去氧气。然后可以在惰性气体保护下进行聚合。

[0055] 尽管二烯丙基胺单体例如DADMAC含有两个不饱和C=C双键,但是公知的是该单体在自由基引发剂存在下通过环聚合反应形成线型聚合物。如此形成的线型聚合物含有5元吡咯烷鎓环的重复单元。如果需要高分子量的轻度交联成品,则希望制备具有与自由基聚合方法同样高分子量的线型基础聚合物。反应条件例如单体浓度、引发剂浓度、反应温度和反应时间都影响自由基聚合的速率和所得基础聚合物的分子量。本领域技术人员在理解本发明宗旨之后将能选择合适的反应条件以获得高分子量。在本发明中公开的后交联技术则可以用于将分子量提高到更高的值。

[0056] 本发明的多交联的阳离子聚合物具有大于约600,000g/mol的重均分子量。优选的是,重均分子量大于700,000g/mol,最优选大于约850,000g/mol。

[0057] 布氏粘度是分子量、浓度和温度的函数。所以,粘度与在固定浓度和温度下的分子量有关。例如,在25°C下在20%**Alcofix®111**聚合物中2500cps的粘度对应于约600,000的重均分子量,其中分子量是使用聚环氧乙烷窄分子量标准通过GPC检测的。粘度越高,分子量越高。为了本发明的目的,本发明的多交联的阳离子聚合物在25°C下在水中在20%浓度下的粘度是大于约2000cps。优选,该粘度在25°C下在水中在20%浓度下是约2500-25,000cps。

[0058] 例如,当使用3号转子以12转/分钟在水中在20%固体浓度和25°C检测时,优选的多交联阳离子聚合物的布氏粘度是约2000-10,000cps,其中固体浓度是基于溶液的总重量计。

[0059] 当使用4号转子以12转/分钟在水中在20%固体浓度和25°C检测时,另一种优选的多交联阳离子聚合物的布氏粘度是约10,000-20,000cps,其中固体浓度是基于溶液的总重量计。

[0060] 阳离子基础聚合物通过用合适的自由基引发剂在水溶液中在搅拌下处理来扩链或交联。合适的自由基引发剂是能在阳离子基础聚合物上形成自由基位点并能帮助克服对于结合阳离子基础聚合物自由基的正静电排斥的化合物。合适的自由基引发剂例如是过硫酸盐化合物,例如过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵等。其它合适的自由基引发剂可以包括过碳酸的盐或衍生物(例如过碳酸异丙酯)以及过磷酸的盐或衍生物。上述自由基引发剂可以单独使用或与各种还原剂组合形成氧化还原引发剂体系。其它没有提到但本领域技术人员公知的聚合引发剂也可以在合适的反应条件下用于交联反应。考虑到交联效率、水溶性

和分解温度,最优选用于交联阳离子基础聚合物的自由基引发剂是过硫酸铵、过硫酸钠和过硫酸钾。

[0061] 自由基引发剂的用量是约 0.02-50 重量%,优选约 0.5-10 重量%,甚至更优选约 1-5 重量%,基于阳离子基础聚合物计。扩链或交联反应可以在含水介质或在与用于制备基础聚合物相同的反应介质中进行(例如油包水乳液)。交联反应可以在含水介质中在约 1-12、优选 4-7 的 pH 下和在约 20-100°C、优选 70-100°C 温度下在不使用还原剂的情况下进行。

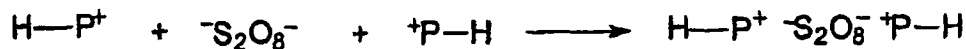
[0062] 在反应之前在反应介质中的基础聚合物的固体浓度对于溶液基础聚合物而言可以是约 1-70%,优选约 10-40%,对于乳液或分散基础聚合物而言优选是 20-50%。所有重量百分比是基于介质、溶液、乳液或分散液的总量计。最优选的是,在步骤(ii)开始之前,基础阳离子聚合物溶液被稀释到小于 30 重量%的固含量。

[0063] 所需的引发剂可以在反应温度下一起加入反应器中以交联基础聚合物。但是,大量引发剂的加入会不利地引起形成水不溶性凝胶。额外的自由基引发剂在预定时间内以增量加入。为了更好地控制分子量或提高粘度,引发剂可以按照小幅度增量或以缓和的连续速率加入。在引发剂的每次增量添加之后进行反应(注意:增量可以足够小以致接近连续添加),直到粘度的增加开始平缓。如果还没有达到所需的产品粘度,将加入另一次增量的引发剂。当达到所需的产品粘度时,冷却到室温,停止该反应。

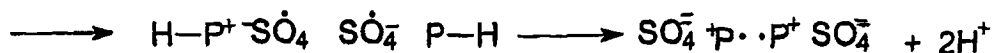
[0064] 优选控制交联反应的方法是在能够容易监控反应介质的粘度增加的速率下连续添加引发剂。引发剂的交联效率随着引发剂添加速率的降低而增加。慢的引发剂添加速率获得引发剂对于交联的高效力,也易于控制粘度或分子量的增加。一旦通过停止添加引发剂和冷却反应达到了所需的粘度或分子量,交联反应可以终止。如果使用慢的引发剂添加速率,则在停止添加引发剂之后的引发剂作用小。引发剂可以以每分钟 10-0.0005 重量%、优选 0.2-0.001 重量%和最优选 0.05-0.002 重量%的速率加入基础聚合物的水溶液中,基于聚合物固体计。

[0065] 对交联反应的实际机理还不太清楚。但是,似乎涉及自由基。在使用过硫酸盐引发剂的情况下,交联机理可以通过下式说明:

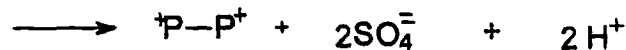
[0066]



[0067]



[0068]



[0069] 过硫酸盐双阴离子通过离子键合将两个阴离子基础聚合物(H-P⁺)结合在一起。过硫酸盐的均裂产生了两个阴离子硫酸根,从基础聚合物链夺取氢原子,形成两个聚合物自由基。交联仅仅在两个聚合物自由基结合时才发生。如果聚合物自由基不能在交联时碰到彼此,则会通过链转移进行降解或歧化终止。过硫酸盐双阴离子帮助使两个阳离子聚合物自由基结合在一起,否则它们因为阳离子电排斥作用而很难碰到一起。因此,过硫酸盐引发剂具有对于交联阳离子聚合物的高效力。其它引发剂例如过氧化氢可以产生阳离子聚合物自由基,但是这些自由基由于难以克服交联的电子排斥力而倾向于通过链转移进行降解,

或进行终止反应。此外,自由基引发剂例如过氧化氢可能比过硫酸盐具有更高的诱导链转移降解的倾向性。在阳离子基础聚合物上的残余双键也在交联中起作用。本发明人并不受限于任何所提到的交联机理。

[0070] 在上述提到的交联方式中,每个过硫酸盐分子夺取 2 个氢原子,形成两个用于交联的聚合物自由基。两个被夺取的氢原子被氧化成两个质子。因此,如果不加入碱进行中和,反应 pH 将下降。在交联反应期间添加过硫酸盐引发剂时确实能观察到 pH 的降低。上述机理也得到实验事实的支持,即为了达到高交联效率和保持较恒定的反应 pH,约 2.0 的 NaOH 与过硫酸盐的添加摩尔比是最佳的。

[0071] 为了保持在引发剂添加过程中在所需的 pH 下进行交联反应,可以加入碱以防止 pH 降低。可以单独或混合用于控制 pH 的合适碱的例子包括 NaOH、KOH、NH₄OH、Na₂CO₃ 等。优选用于控制 pH 的碱是 NaOH。碱可以通过在相对于引发剂添加量的固定比例下连续添加来加入。碱与过硫酸盐的添加摩尔比可以是 0-8,优选 1-3,最优选 1.5-2.5。在 pH 降低到低于所需值的任何时候都可以加入碱。如上所述,交联反应可以在含水介质中在约 1-12 的 pH 下进行。但是,优选在约 4-7 的 pH 下在含水介质中进行。

[0072] 交联反应的 pH 也可以通过使用 pH 控制器来控制。在反应 pH 降低到所需值的任何时候,碱例如 NaOH 可以通过 pH 控制器自动地加入反应器中。

[0073] 仅仅当残余 DADMAC 单体减少到足够低的水平时,DADMAC 的聚合物才能通过过硫酸盐化合物交联。可出现交联的最大单体残余水平取决于用于交联反应的聚合物浓度。所以,希望阳离子基础聚合物基本上聚合,并且含有小于 10% 的残余单体,优选小于 3%,最优选小于 1 重量%,基于聚合物固体计。但是,含有高于所需量残余单体的基础聚合物仍然能够通过本发明的方法交联。在这种情况下,在交联反应中加入的自由基引发剂最先用于减少残余单体。一旦残余单体减少到足够低的水平,基础聚合物将随着引发剂的继续添加而开始交联。

[0074] 扩链或交联反应优选在搅拌下进行。足够的搅拌可以防止形成凝胶颗粒。合适的搅拌不应当引起足以导致显著聚合物链断链的剪切作用。

[0075] 本发明的具体实施方案通过以下实施例说明。这些实施例用于说明本发明,但不限制本发明。

[0076] 在实施例中使用以下符号:

[0077] APS = 过硫酸铵,

[0078] BV = 布氏粘度,厘泊 (cps)

[0079] DAA = 二烯丙基胺,

[0080] FAU = formazine 调节装置

[0081] GPC = 凝胶渗透色谱

[0082] HC = Huggins 常数

[0083] IV = 特性粘数 (在 1M NaCl 溶液中检测), dL/g, 30°C。

[0084] Mw = 重均分子量 (使用 PEO 标准通过 GPC 检测), g/ 摩尔

[0085] Mn = 数均分子量 (使用 PEO 标准通过 GPC 检测), g/ 摩尔

[0086] NTU = 浊度计

[0087] NaPS = 过硫酸钠

- [0088] PS = 聚合物固含量, 重量%
- [0089] RM = 残余单体 (DADMAC), 重量%
- [0090] MBS = 焦亚硫酸 (metabisulfite) 钠
- [0091] CCD = 阳离子电荷受体, meq/L;
- [0092] TR = 浊度降低;

实施例

- [0093] 制备高 MW 交联的聚 DADMAC
- [0094] 表 1 在实施例 1 和 2 中制备的 APS 交联的聚 DADMAC 聚合物的性能
- [0095]

聚合物编号 #	实施例编号 #	用于交联的 APS, 重量% 固含量	聚合物固含量	布氏粘度, 厘泊	理论电荷密度, meq/g
1	1	1.3	20%	3400	6.2
2	1	1.7	20%	4500	6.2
3	2	0.4	20%	3150	6.2
4	2	1.4	20%	4880	6.2
5	2	1.6	20%	6420	6.2
6	2	1.7	20%	6800	6.2

[0096] 实施例 1

[0097] 从 Ciba Specialty Chemicals 获得的 **Alcofix®111** 聚 DADMAC 水溶液用作阳离子基础聚合物, 在该实施例中用于扩联或交联。使用 3 号转子在 12RPM 和 25°C 下检测布氏粘度。

[0098] 向装配有机械搅拌器、加料漏斗和冷凝器的 1L 反应器中加入 **Alcofix®111**, 从而含有 198.5g 的纯 DADMAC 均聚物。用去离子水将聚合物浓度调节到 30%。用 NaOH 溶液将反应器内容物调节到 pH6.9, 然后在搅拌和氮气吹扫下加热到 100°C。在 100°C 下, 将 25.0g 的 10% APS 溶液在 170 分钟内加入反应器中以制备聚合物 1, 在 90 分钟内加入 8.7g 的 10% APS 以制备聚合物 2。在添加 APS 过程中, 一同向反应器中以能获得 2.0 的 NaOH/APS 加料摩尔比的速率加入 25% 的 NaOH 溶液。所用 APS 的总量是基于固含量计, 对于聚合物 1 是 1.3%, 对于聚合物 2 是 1.7%。在一同加入 APS/NaOH 之后, 反应器内容物在 100°C 保持 10 分钟, 然后冷却到室温。用去离子水调节反应器内容物, 得到 20% 的聚合物固含量。获得了不含水不溶性凝胶的产物, 其性能列在表 1 中。在扩链反应之后, 对于聚合物 1, 在 20% 固含量下的 BV 增加约 1.4 倍, 对于聚合物 2 增加 1.8 倍。

[0099] 实施例 2

[0100] 向装配有冷凝器、温度计、氮气入口和顶部搅拌器的 1L 反应器中加入 500.38g 的 66% 单体 DADMAC、55.5g 的去离子水和 0.15g 的 Versene (Na₄EDTA)。聚合混合物用氮气吹扫,并在搅拌下加热到 70°C 的温度。在 435 分钟内向反应器中缓慢加入含有 3.0g 过硫酸铵 (APS) 的水溶液。使反应温度提高到高于 80°C,然后在 APS 添加期间保持在 80-90°C。在加入 APS 之后,反应混合物用去离子水稀释到约 40% 固含量,并在 90°C 保持约 30 分钟。然后在 25 分钟内加入含有 4.0g MBS 的水溶液。将反应器在 90°C 再保持 30 分钟以完成聚合 (高于 99% 转化率)。聚合物溶液用充足的水稀释到约 25% 固含量。该产物在 20% 固含量下在 25°C 具有约 2500 厘泊的粘度,并用作用于扩链的阳离子基础聚合物以通过下面显示的工艺制备聚合物 3 至 6。2500 的粘度对应于约 600,000 的分子量。

[0101] 将 754g 的上述反应器内容物加热到 100°C。然后,将 12.0g 的 10% APS 溶液在 60 分钟内加入反应器中以制备聚合物 3,在 300 分钟内向反应器中加入 41.9g 的 10% APS 以制备聚合物 4;在 345 分钟内向反应器中加入 47.9g 的 10% APS 以制备聚合物 5;在 365 分钟内向反应器中加入 60.0g 的 10% APS 以制备聚合物 6。在添加 APS 过程中,加入 25% 的 NaOH 溶液以保持约 5 的反应 pH。将反应器内容物在搅拌下在 100°C 保持约 10 分钟。然后加入去离子水以将聚合物固含量稀释到 20.0%,将反应器内容物冷却到室温。获得了不含凝胶的透明聚合物溶液产物,其性能列在表 1 中。

[0102] 性能评价

[0103] 在表 2 中列出的商购产品也在评价中用于比较。

[0104] 表 2 用于比较的商购产品

[0105]

商购产品	聚合物类型	³ 聚合物固含量	² 布氏粘度, 厘泊	理论电荷密度, meq/g
¹ Alcofix169	DADMAC 均聚物	40%	2000	6.2
Alcofix269	DADMAC 均聚物	40%	3000	6.2
Alcofix110	DADMAC 均聚物	20%	1500	6.2
Alcofix111	DADMAC 均聚物	20%	2500	6.2
Alcofix131	DADMAC 均聚物	100%	beads	6.2

商购产品	聚合物类型	³ 聚合物固含量	² 布氏粘度, 厘泊	理论电荷密度, meq/g
Alcofix132	DADMAC 均聚物	100%	beads	6.2
WT3300	DADMAC/ 丙烯酰胺共聚物	35%	11,400	
Alcofix159	聚表胺	50%	750	7.2
Alcofix160	聚表胺	50%	6000	7.2

[0106] ***Alcofix®**是 Ciba Specialty Chemical Corporation 的商品名。

[0107] 2. 布氏粘度是用 3 号转子在 12RPM、25°C 和 20% 固体浓度下检测。在 10,000 厘泊以上时, 使用 4 号转子在 30 或 12RPM 下检测布氏粘度。

[0108] 3. 固体%是基于溶液的总重量。

[0109] 交联的聚 DADMAC 的树脂和粘胶物质沉积控制性能

[0110] 真空排水滤液浊度实验用于证明聚合物的性能以及其将树脂、粘胶物质和其它污染物固定在纤维上的能力, 从而控制并防止这些污染物在造纸期间沉积。详细的检测程序如下所示。

[0111] 1. 将约 250ml 的 3-5% 稠度的配料加入带挡板的 Britt 罐中。用设定在 1000rpm 搅拌的 IKA 混合器提供足够的混合。

[0112] 2. 将所需量的聚合物加入搅拌的稠料中并再混合 2 分钟。

[0113] 3. 然后将处理后的稠料在真空下用 Whatman 541 滤纸过滤 (11cm 直径, 对于颗粒的粗保留 > 20-25 微米)。

[0114] 4. 继续真空过滤, 直到“湿线”刚好消失或收集约 200ml 的滤液。

[0115] 5. 用合适的浊度计检测滤液的浊度。

[0116] 6. 滤液的阳离子电荷受体 (CCD) 用胶体滴定检测。

[0117] 所用的剂量是活性聚合物的重量磅 / 每吨纸浆固体。

[0118] 滤液浑浊度越低, 所用处理组合物对树脂和粘胶物质的控制作用越大, 所以所用聚合的性能越好。

[0119] 实施例 3

[0120] 对于热机械纸浆 (TMP) 的木树脂控制

[0121] 实施例 3A

[0122]

TMP 3.5%稠度			空白浊度, 837NTU		
剂量, lb/ton	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0
浊度, NTU					
Alcofix 111	463	238	158	112	78
聚合物1	455	228	133	78	56
聚合物2	456	222	142	98	62

[0123] 实施例 3B

[0124] TMP 3.15%稠度 (空白 = 785NTU)

[0125]

样品	WT330 0	Alcofix 111	聚合物1	聚合物2	聚合物3	聚合物4	聚合物5	聚合物6
20%粘度, 厘泊								
	500	2500	3400	4500	3150	4880	6420	7620
剂量 lb/Ton	滤液浊度, NTU							
0.4	668	628	699	712	607	600	646	559
0.8	488	449	361	356	475	435	336	359
1.2	296	240	244	240	230	182	186	219
1.6	188	210	141	151	137	169	129	153
2	171	143	181	137	80	112	108	120
平均NTU	362.2	334	325.2	319.2	305.8	299.6	281	282
相对于 Alcofix 111 的改进, %	-8%	0%	3%	4%	8%	10%	16%	16%

[0126] 实施例 4

[0127] 对于脱油墨的循环纸浆 (DIP) 的粘胶物质控制

[0128] 检测滤液浊度 (FT) 和滤液阳离子电荷受体 (CCD) 以评价聚合物的性能。FT 和 CCD 越低, 表示对于粘胶物质沉积控制的性能越好。

[0129] 实施例 4A

[0130] 该实施例使用在第二压机之后收集的循环报纸稠料进行。

[0131] CCD = 阳离子电荷受体, meq/L ; FT = 滤液浊度 ;

[0132]

产物	剂量, kg/ton	1	2	5	10	平均值
Alcofix160	浊度, NTU	229	108	50	31	104.50
	CCD, meq/L	9.72	8.60	3.97		7.43

产物	剂量, kg/ton	剂量, kg/ton				平均值
		1	2	5	10	
Alcofix111	浊度, NTU	236	79	42	23	95.00
	CCD, meq/L	10.13	8.01	4.10		7.41
Polymer2	浊度, NTU	204	64	37	30	83.75
	CCD, meq/L	9.61	8.10	3.70		7.14

[0133] 实施例 4B

[0134] 对再循环脱油墨纸浆的固定性评价

产物	剂量, kg/t					平均 NTU*
	0	0.1	0.2	0.4	0.8	
	滤液浊度, NTU					
Alcofix159	761	184	135	73	47	110
Alcofix160	761	193	136	70	46	111
Alcofix 169	761	221	190	143	63	154
Alcofix 110	761	230	198	79	55	141
WT3300	761	209	147	79	55	123
Alcofix 111	761	193	111	68	43	104
Alcofix 132	761	221	185	84	28	130
Alcofix 131	761	221	180	45	39	121
聚合物2	761	184	104	76	47	103

[0136] * 不包括空白样品的 NTU(0 剂量)

[0137] 实施例 4C

[0138] 交联聚 DADMAC 对 DIP 3.5% 配料的性能评价

[0139] 在不同 DADMAC 聚合物剂量下的滤液浊度 FAU

产物	剂量, kg/ton			
	2	4	6	8
	滤液浊度, FAU			
WT 3300	139	68	47	44
Alcofix 111	95	65	45	41
聚合物2	128	57	47	40
聚合物3	148	54	47	41
聚合物4	159	65	49	43
聚合物5	157	73	48	41
聚合物6	115	68	39	34

[0141] 实施例 4D

[0142] 在不同剂量 DADMAC 聚合物下的滤液阳离子电荷受体 (CCD)

产物	剂量, kg/ton		
	2	4	6
	CCD, meq/L		
WT 3300	10.133	3.889	1.011
Alcofix 111	9.697	3.567	0.997
聚合物2	10.367	4.019	1.100
聚合物3	10.679	4.196	1.123
聚合物4	10.75	4.306	1.136
聚合物5	10.488	4.093	0.967
聚合物6	10.106	3.894	0.956

[0143]

[0144] 实施例 5

[0145] 用于循环带涂层废纸的白树脂控制

[0146] DADMAC 聚合物对于白树脂控制的性能用不同类型的带涂层废纸评价。在以下三种类型的废纸上检测样品

[0147] ● 45#Pub Matte, 轻质散片 ;

[0148] ● 38#DPO, 重质细木浆 (groundwood containing) ;

[0149] ● 70#DPO, 重质细木浆。

[0150] 对于每种剂量的聚合物处理, 检测滤液的浊度。

[0151] 实施例 5A

[0152] 45#Pub Matte, 轻质散片

产物	剂量 lb/ton										
	0	0.4	0.8	1.0	1.2	1.6	2.0	2.4	3.0	3.2	4.0
	滤液浊度, FAU										
聚合物6	5794	306 3	495		179 118						
Alcofix 110	5794	299 5	825		246 200						
Alcofix 269	5794		201 1			322		248		257	
Alcofix 159	5794			125 8			447		316		169

[0153]

[0154] 实施例 5B

[0155] 70#DPO, 量质细木浆

产物	剂量 lb/ton										
	0	0.4	0.8	1.0	1.2	1.6	2.0	2.4	3.0	3.2	4.0
	滤液浊度, FAU										
聚合物6	659	216	54		41	37					
Alcofix 110	659	170	87		58	46					
Alcofix 269	659		157			130		97		108	
Alcofix 159	659			110			87		72		57

[0156]

[0157] 实施例 5C

[0158] 38#DPO, 重质细木浆

	剂量 lb/ton										
	0	0.4	0.8	1.0	1.2	1.6	2.0	2.4	3.0	3.2	4.0
产物	滤液浊度, PAU										
[0159] 聚合物6	11432	10440	5108		1792	342					
Alcofix 110	11432	11368	5192		2172	184					
Alcofix 269	11432		2512			247		127		209	
Alcofix 159	11432			6856			2286		319		123

[0160] 应该理解的是,上述描述和实施例是用于说明本发明,并不限制本发明。在不偏离本发明范围的情况下可以进行许多改进和改动。