

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480029927.2

[51] Int. Cl.

*D21H 21/20 (2006.01)*  
*D21H 21/22 (2006.01)*  
*D21H 17/33 (2006.01)*  
*C08F 246/00 (2006.01)*

[43] 公开日 2006年11月22日

[11] 公开号 CN 1867734A

[22] 申请日 2004.10.13

[21] 申请号 200480029927.2

[30] 优先权

[32] 2003.10.16 [33] US [31] 10/687,381

[86] 国际申请 PCT/US2004/033654 2004.10.13

[87] 国际公布 WO2005/038132 英 2005.4.28

[85] 进入国家阶段日期 2006.4.12

[71] 申请人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 R·L·巴克斯 K·P·穆罕默德

A·M·莱姆巴赫 S·R·凯利

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司  
代理人 柳春琦

权利要求书 3 页 说明书 22 页

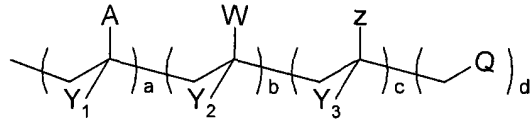
[54] 发明名称

暂时性湿强度添加剂

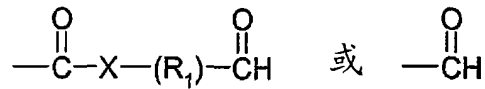
[57] 摘要

本发明涉及暂时性湿强度添加剂。更具体地讲，本发明涉及包含聚合物主链的暂时性湿强度添加剂，其中所述聚合物主链包含共交联单体单元（优选可逆的共交联单体单元，尤其是在有水存在的情况下）；均交联单体单元和阳离子单体单元；包含这种暂时性湿强度添加剂的纤维结构；包含这种纤维结构的薄页卫生纸制品；以及制备这种纤维结构和/或这种薄页卫生纸制品的方法。这种纤维结构和薄页卫生纸制品显示较高的初始湿拉伸强度和改善的可冲洗性和/或减少的堵塞性。

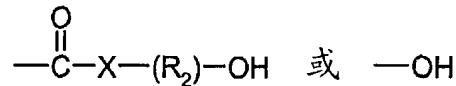
1. 一种包含聚合物主链的暂时性湿强度添加剂，其特征在于，所述聚合物主链包含共交联单体单元、均交联单体单元和阳离子单体单元。
2. 如权利要求 1 所述的暂时性湿强度添加剂，其中所述暂时性湿强度添加剂具有下式：



其中：A 为：

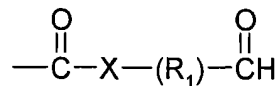


Z 为：



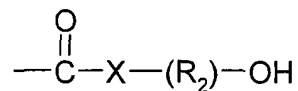
X 为 -O-、-NH- 或 -NCH<sub>3</sub>-，且 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 为取代的或未取代的脂族基团；Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub> 和 Y<sub>3</sub> 独立地为 -H、-CH<sub>3</sub> 或卤素；Q 为阳离子单体单元；W 为不与亲电部分形成稳定共价键的非亲核部分或亲核部分；其中 a 的摩尔百分比为 1% 至 47%，b 的摩尔百分比为 0% 至 70%，c 的摩尔百分比为 10% 至 90%，d 的摩尔百分比为 1% 至 40%，优选其中 a 为 5% 至 30%，b 为 0% 至 60%，c 为 30% 至 80%，d 为 2% 至 20%；并且所述暂时性湿强度添加剂的重均分子量为至少 70,000，优选其中所述重均分子量为 70,000 至 400,000。

3. 如权利要求 2 所述的暂时性湿强度添加剂，其中 A 为



并且 R<sub>1</sub> 包含 C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub> 脂族链。

4. 如权利要求 2 所述的暂时性湿强度添加剂，其中 Z 为



并且 R<sub>2</sub> 为 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 脂族链。

5. 如权利要求 4 所述的暂时性湿强度添加剂, 其中 Z 选自 2-羟基乙基丙烯酸酯、聚(乙二醇)丙烯酸酯、2-羟基乙基甲基丙烯酸酯、4-羟基丁基丙烯酸酯、甘油基-1-甲基丙烯酸酯、甘油基-1-丙烯酸酯、2-羟基丙基丙烯酸酯、2-羟基丙基甲基丙烯酸酯、羟基丙基丙烯酸酯、4-羟基丁基甲基丙烯酸酯、二乙二醇-1-甲基丙烯酸酯、山梨醇甲基丙烯酸酯、甲基 2-羟基甲基丙烯酸酯、3-甲基丁醇-2 甲基丙烯酸酯、3,3-二甲基丁醇-2 甲基丙烯酸酯、乙基 2-(羟基甲基)丙烯酸酯、N-2-羟基乙基甲基丙烯酰胺、N-(2-羟基丙基)甲基丙烯酰胺、2-丙烯酰氨基乙醇酸和丙烯酰氨基三羟基甲基甲烷。
6. 如权利要求 2 所述的暂时性湿强度添加剂, 其中 W 选自乙烯基吡咯烷酮、乙烯基噁唑烷酮、乙烯基咪唑、乙烯基咪唑啉、N,N-二烷基丙烯酰胺、烷基丙烯酸酯、烷基甲基丙烯酸酯、甲氧基聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯和羧酸。
7. 如权利要求 2 所述的暂时性湿强度添加剂, 其中 W 为乙烯基吡咯烷酮, Z 为 2-羟基乙基丙烯酸酯, 并且 A 选自 N-(2,2-二甲氧乙基)-N-甲基丙烯酰胺、丙烯醛、异丁烯醛、3,3-二甲氧基丙基丙烯酰胺、3,3-二乙氧基丙基丙烯酰胺、3,3-二甲氧基丙基甲基丙烯酰胺、2,2-二甲氧基-1-甲基乙基丙烯酸酯、3,3-二甲氧基丙基甲基丙烯酸酯、2-(丙烯酰氨基)乙醛二甲基乙缩醛、2-(甲基丙烯酰基-氨基)丙醛二甲基乙缩醛、5-(丙烯酰基-氨基)戊醛二甲基乙缩醛、8-(丙烯酰基-氨基)辛醛二甲基乙缩醛和 3-(N-丙烯酰基-N-甲基氨基)丙醛二甲基乙缩醛。
8. 如前述任一项权利要求所述的暂时性湿强度添加剂, 特征在于, 所述暂时性湿强度添加剂显示的 T<sub>g</sub> 小于 100°C。
9. 一种纤维结构, 所述纤维结构包含如前述任一项权利要求所述的暂时性湿强度添加剂。

10. 如权利要求 9 所述的纤维结构, 其中所述纤维结构包含按所述纤维结构的重量计 0.005% 至 5% 的暂时性湿强度添加剂。
11. 一种单层或多层薄页卫生纸制品, 所述薄页卫生纸制品包含如权利要求 9 和 10 中任一项所述的纤维结构。
12. 一种外科医生服装, 所述外科医生服装包含如权利要求 9 和 10 中任一项所述的纤维结构。
13. 一种制备如权利要求 9 和 10 中任一项所述的纤维结构的方法, 所述方法包括以下步骤:
  - a) 提供纤维配料;
  - b) 将所述纤维配料沉积在多孔成形表面上, 以形成胚纤维网;
  - c) 将所述胚纤维网干燥, 使得形成所述纤维结构; 和
  - d) 将包含聚合物主链的暂时性湿强度添加剂施用到所述纤维配料和/或所述胚纤维网和/或所述纤维结构上, 特征在于, 所述聚合物主链包含共交联单体单元、均交联单体单元和阳离子单体单元。
14. 如权利要求 9 和 10 中任一项所述的纤维结构在薄页卫生纸制品中的应用。
15. 一种制备如权利要求 1 至 8 中任一项所述的暂时性湿强度添加剂的方法, 所述方法的特征在于以下步骤:
  - a) 提供共交联单体单元、均交联单体单元和阳离子单体单元; 和
  - b) 使 a) 中的单体单元聚合形成暂时性湿强度添加剂。

## 暂时性湿强度添加剂

### 发明领域

本发明涉及暂时性湿强度添加剂。更具体地讲，本发明涉及包含聚合物主链的暂时性湿强度添加剂，其中所述聚合物主链包含共交联单体单元（优选可逆的共交联单体单元，尤其是有水存在的情况下）、均交联单体单元和阳离子单体单元；包含这种暂时性湿强度添加剂的纤维结构；包含这种纤维结构的薄页卫生纸制品；以及制备这种纤维结构和/或这种薄页卫生纸制品的方法。这种纤维结构和薄页卫生纸制品显示较高的初始湿拉伸强度和改善的可冲洗性和/或减少的堵塞性。

### 发明背景

湿强度是许多使用过程中接触含水流体的一次性薄页卫生纸制品，如餐巾纸、纸巾、家用薄纸（例如，面巾纸和/或卫生纸）、一次性医院穿着物等所需要的属性。具体地讲，通常需要这些薄页卫生纸制品具有足够的湿强度，以使它们能够在潮湿或润湿条件下使用。然而，包含暂时性湿强度添加剂的薄页卫生纸制品（如卫生纸）必须能够在相对较短的时间内分解，以便不堵塞下水道系统和/或化粪池。

因此，在薄页卫生纸制品中使用暂时性湿强度添加剂要求使用期间薄页卫生纸制品足够的湿强度与使用后薄页卫生纸制品在含水环境中能够迅速和有效分解的能力之间达到平衡。具体地讲，需要薄页卫生纸制品在它们开始被润湿时保持其干强度的较高百分比，而当进一步和/或随后暴露于水和/或其它水溶液中时，其初始湿强度显示出显著的衰减，优选迅速且有效地衰减，使得使用的薄页卫生纸制品有效地冲掉，从而减少下水道系统和/或化粪池的堵塞。

### 发明概述

本发明通过提供包含暂时性湿强度添加剂的纤维结构使得所述纤维结构和/或由此制得的薄页卫生纸制品显示足够的可冲洗性和/或衰减性质(尤其是在存在水和/或其它水溶液的情况下)满足了上述的需要。

在本发明的一个方面,提供了包含聚合物主链的暂时性湿强度添加剂,所述聚合物主链包含共交联单体单元、均交联单体单元和阳离子单体单元。

在本发明的另一个方面,提供了一种暂时性湿强度添加剂,其显示的Tg小于约100℃。使用差示扫描量热法来测定Tg。在一个实施方案中,提供了一种暂时性湿强度添加剂,其显示的玻璃化转变温度,“Tg”,为约45℃至约100℃。在另一个实施方案中,提供了一种暂时性湿强度添加剂,其显示的Tg为约50℃至约95℃。在另一个实施方案中,提供了一种暂时性湿强度添加剂,其显示的Tg为约55℃至约90℃。在另一个实施方案中,提供了一种暂时性湿强度添加剂,其显示的Tg为约60℃至约85℃。

在本发明的另一个方面,提供了一种包含如本文所述的暂时性湿强度添加剂的纤维结构。

在本发明的另一个方面,提供了一种包含本发明纤维结构的薄页卫生纸制品。

在本发明的另一个方面,提供了一种制备本发明纤维结构的方法。

在本发明的另一个方面,提供了一种制备本发明薄页卫生纸制品的方法。

在本发明的另一个方面,提供了一种制备如本发明所述暂时性湿强度添加剂的方法。

因此,本发明提供新型的暂时性湿强度添加剂;包含这种暂时性湿强度添加剂的纤维结构和/或薄页卫生纸制品;制备这种纤维结构和/或薄页卫生纸制品的方法;制备这种暂时性湿强度添加剂和包含这种暂时性湿强度添加剂的纤维结构和/或薄页卫生纸制品的方法。与包含现有技术暂时性湿强度添加剂的纤维结构和/或薄页卫生纸制品相比,所述暂时性湿强度添加剂显示改善的可冲洗性和/或减小的堵塞性。

## 发明详述

### 定义

本文所用“纤维结构”是指由非织造纤维形成的基质。本发明的纤维结构可由任何合适的方法制成，如湿法成网、气流成网、纺粘法。所述纤维结构可以是适于加入薄页卫生纸制品的一个或多个层片形式，和/或可以是非织造衣服（如外科医生服装，包括外科医生鞋套），和/或非织造纸制品（如外科纸巾和擦拭纸）的形式。

本文所用“纤维”是指表观长度远远超过其表观宽度的细长颗粒，即长度与直径之比为至少约 10。更具体地讲，本文所用“纤维”指造纸纤维。本发明设想使用多种造纸纤维，例如，天然纤维或合成纤维，或任何其它合适的纤维，以及它们的任意组合。可用于本发明的造纸纤维包括一般称为木浆纤维的纤维素纤维。可适用的木浆包括化学木浆，例如 Kraft（牛皮纸）木浆、亚硫酸盐木浆和硫酸盐木浆，以及机械木浆，包括例如碎木浆、热力学木浆以及化学改性的热力学木浆。然而，化学木浆可能是优选的，因为它们能够赋予由其制造的面巾纸片以出众的柔软性触觉。也可使用得自落叶树（在下文中也指“硬木”）和针叶树（在下文中也指“软木”）的木浆。硬木纤维和软木纤维可被共混或者可供选择地以层状沉积，以提供层积的纤维网。美国专利 4,300,981 和美国专利 3,994,771 引入本文以供参考。还可应用于本发明的是衍生自回收纸的纤维，其可包含任何或全部上述种类，以及其它非纤维物质，例如用于促进初始造纸的填充剂和粘合剂。除了上述纤维外，由聚合物，具体地讲是羟基聚合物制成的纤维和/或长丝还可用于本发明。合适的羟基聚合物的非限制性实施例包括聚乙烯醇、淀粉、淀粉衍生物、脱乙酰壳多糖、脱乙酰壳多糖衍生物、纤维素衍生物、树胶、阿拉伯聚糖、半乳聚糖，以及它们的混合物。

本文所用“薄页卫生纸制品”是指柔软、低密度（即，小于约  $0.15\text{g}/\text{cm}^3$ ）的纤维网，其可用作大小便后清洁的擦拭用具（卫生纸）、用于耳鼻喉排泄物（面巾纸）和多功能吸收和清洁用途（吸收巾）。

本文所用术语“层”或“层片”是指任选设置成与其它层基本上邻接、面对面的关系，形成多层纤维结构的单个纤维结构。也设想单个纤维结构可通过例如自身折叠有效地形成两层或多层。

本文所用“定量”是每单位面积样本的重量，以  $\text{lbs}/3000\text{ft}^2$  或  $\text{g}/\text{m}^2$  报告。定量如下测定：准备一个或多个具有确定面积 ( $\text{m}^2$ ) 的样品，然后在最小分辨率为  $0.01\text{g}$  的顶加载天平上称量如本发明所述的纤维结构和/或包含这种纤维结构的纸制品的样品重量。所述天平使用气流罩保护其不受气流和其它干扰的影响。当天平上读数恒定时记录重量。计算平均重量 ( $\text{g}$ ) 和样品的平均面积 ( $\text{m}^2$ )。用平均重量 ( $\text{g}$ ) 除以样品的平均面积 ( $\text{m}^2$ ) 计算出定量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )。

本文所用“重均分子量”是指按照规程用凝胶渗透色谱法测定的重均分子量，所述规程见于 *Colloids and Surfaces A, Physico Chemical & Engineering Aspects*, 第 162 卷, 2000年, 第 107 至 121 页。除非另外指明, 本文所有分子量值均指重均分子量。

本文所用“共交联”是指本发明的暂时性湿强度添加剂与纤维之间的反应, 由此所述暂时性湿强度添加剂与所述纤维共价键合。

本文所用“均交联”是指本发明暂时性湿强度添加剂和本发明的另一个暂时性湿强度添加剂之间的反应, 其中所述暂时性湿强度添加剂互相共价键合。

本文所用“亲电部分”是指能够从亲核部分上接受电子以便在该亲核部分及其自身之间形成共价键的部分。

本文所用“亲核部分”是指在纤维结构制备和/或薄页卫生纸制品制备过程中和/或在包含本发明暂时性湿强度添加剂的纤维结构和/或薄页卫生纸制品储存和/或使用过程中经历的化学和/或物理条件下, 能够与亲电部分形成共价键的部分。

本文所用“不稳定共价键”是指在有水和/或含水流体存在的情况下可逆的共价键。不稳定共价键的非限制性实施例是由羟基部分与醛部分反应形成的半缩醛键。



本文所用“稳定共价键”是指在有水和/或含水流体存在的情况下不可逆的共价键。稳定共价键的非限制性实施例是由酰胺部分与醛部分反应形成的酰氨键。

本文所用“非亲核部分”是指在纤维结构制备和/或薄页卫生纸制品制备过程中和/或在包含本发明暂时性湿强度添加剂的纤维结构和/或薄页卫生纸制品储存和/或使用过程中经历的化学和/或物理条件下，不能与亲电部分反应的部分。

本文所用“衰减”是指湿拉伸强度减小的百分比。

#### 纤维结构/薄页卫生纸制品

本发明的纤维结构(纤维网)可掺入单层或多层卫生薄纸制品中。

所述纤维结构可以是缩短的，如通过起绉和/或微收缩和/或急冲转移，或者是非缩短的，如非起绉的；用起绉刮粉刀在圆柱干燥机上起绉，然后不使用起绉刮粉刀从圆柱干燥机上移除，或不用圆柱干燥机来制备。

本发明的纤维结构可用于纸制品，尤其是卫生薄页纸制品中，其包括，但不限于：常规毡压薄页纸；图样致密薄页纸；以及高堆积体积未压实的薄页纸。薄页纸可以为均一化或多层结构；且由此制得的薄页纸制品可为单层或多层结构。薄页纸优选定量介于约  $10\text{g/m}^2$  和约  $120\text{g/m}^2$  之间，而密度为约  $0.60\text{g/cc}$  或更低。优选定量低于约  $35\text{g/m}^2$ ；密度为约  $0.30\text{g/cc}$  或更低。最优选地，密度将介于约  $0.04\text{g/cc}$  和约  $0.20\text{g/cc}$  之间。

所述纤维结构可选自：通风干燥纤维结构、不同密度纤维结构、湿法成网纤维结构、气流成网纤维结构、常规纤维结构以及它们的混合物。

纤维结构可用制备单层胚纤维网的纤维配料或制备多层胚纤维网的纤维配料来制备。

本发明的纤维结构和/或包括这种纤维结构的纸制品的总干张力大于约  $59\text{g/cm}$  ( $150\text{g/in}$ )，和/或约  $78\text{g/cm}$  ( $200\text{g/in}$ ) 至约  $394\text{g/cm}$  ( $1000\text{g/in}$ )，和/或约  $98\text{g/cm}$  ( $250\text{g/in}$ ) 至约  $335\text{g/cm}$  ( $850\text{g/in}$ )。

本发明的纤维结构和/或包括这种纤维结构的纸制品可具有的总湿拉伸强度大于约  $9\text{g/cm}$  ( $25\text{g/in}$ ) 和/或约  $11\text{g/cm}$  ( $30\text{g/in}$ ) 至约  $78\text{g/cm}$  ( $200\text{g/in}$ ) 和/或约  $59\text{g/cm}$  ( $150\text{g/in}$ ) 至约  $197\text{g/cm}$  ( $500\text{g/in}$ )。

制备本发明纤维结构的一种非限制性的合适方法包括以下步骤：提供包括多个纤维素纤维和一种湿强度剂的配料；用配料形成纤维结构；然后将该纤维结构加热/干燥至温度为至少约 40°C 且含水量小于约 5%。

#### 纤维结构添加剂

本领域的技术人员已知的任何纤维结构/薄页卫生纸制品添加剂（包括湿强度添加剂）可掺入本发明的纤维结构和/或薄页卫生纸制品中，只要当与常规纤维结构/薄页卫生纸制品相比时，如本文所述，所述纤维结构/薄页卫生纸制品显示改善的湿强度性质。

本发明的暂时性湿强度添加剂可用于任何类型的纤维结构和/或薄页卫生纸制品构造中。这些包括：图样致密薄页纸例如，但不限于1987年1月31日公布的 Sanford 和 Sisson 的美国专利 3,301,746、1976年8月10日公布的 Ayres 的美国专利 3,974,025、1980年3月4日公布的 Trokhan 的美国专利 4,191,609、1974年6月28日公布的 Shaw 的美国专利 3,821,068、1971年3月30日公布的 Friedberg 等人的美国专利 3,573,164 和 1976年11月30日公布的 Morgan 等人的美国专利 3,994,771 中所公开的那些，所有专利均引入本文以供参考；未压实的、非图样致密薄页纸例如，但不限于 1974年5月21日公布的 Salvucci 等人的美国专利 3,812,000 和1980年6月17日公布的 Becker 等人的美国专利 4,208,459 中公开的那些，这两个专利均引入本文以供参考；本领域熟知的常规薄页纸，典型通过在高温下挤压湿纤维网脱水然后干燥所述纤维网而形成。

本发明的暂时性湿强度添加剂可用于各种各样的纸和纸制品中。本文所用术语“纸”和“纸制品”包括包含纤维纤维素材料的片状物和模制产品，所述纤维纤维素材料可衍生自天然来源如木浆纤维，和其它纤维材料，其特征在于具有连接到聚合物主链上的羟基。这些包括羟基改性的玻璃纤维和合成纤维。纤维素纤维是优选的。此外，本发明包括由纤维素纤维或具有羟基取代聚合物链的其它纤维和本领域已知的其它纤维或非纤维材料的组合制成的纸。本发明的纸制品优选包含按（干片产品基）重量计至少约 70%，更优选至少约 85% 的纤维素纤维。合适的非纤维添加剂描述于 Young 的“Fiber Preparation and Approach Flow” Pulp and

Paper Chemistry and Chemical Technology, 第 2 卷, 第 881 至 882 页, 其引入本文以供参考。

本发明的暂时性湿强度添加剂尤其可用于包含纤维素纤维的非织造薄页纸制品, 如卫生纸、面巾纸和纸巾。这些产品的定量典型介于约  $8\text{g}/\text{m}^2$  和约  $65\text{g}/\text{m}^2$  之间, 且密度介于约  $0.03\text{g}/\text{cm}^3$  和约  $0.60\text{g}/\text{cm}^3$  之间。它们可按照本领域已知的任何技术来制备。

当形成纤维结构和/或薄页卫生纸制品时, 本发明的暂时性湿强度添加剂优选以稀释水溶液的形式在通常添加暂时性湿强度添加剂的造纸过程中的任何时间添加。

在 pH 值为约 3.5 至约 8.0 范围内的含水环境中, 暂时性湿强度添加剂典型容易被纤维素纤维吸收。在此 pH 范围内, 湿强度添加剂可使纤维结构和/或薄页卫生纸制品逐渐具有湿强度。

典型地, 在室温下和在纸常规干燥或通风干燥 ( $87^\circ\text{C}$ - $121^\circ\text{C}$  ( $190^\circ\text{F}$ - $250^\circ\text{F}$ )) 的温度下, 本发明的暂时性湿强度添加剂使纤维结构和/或薄页卫生纸制品逐渐具有其湿强度。

当申请人不希望受到理论的约束时, 据信本发明的纤维结构和/或薄页卫生纸制品中的湿强度通过形成半缩醛键而产生, 这种半缩醛键在本发明的暂时性湿强度添加剂键合至所述纤维素(共交联)时形成; 并且通过半缩醛键而产生, 这种半缩醛键在连接到一个纤维素纤维上的暂时性湿强度添加剂键合至连接到另一个纤维上的另一个暂时性湿强度添加剂的羟基部分(均交联)时形成。为了降低湿强度, 上述两种键必须断裂。通过控制这些键的相对数目, 可控制所述纤维素产品润湿时的湿拉伸强度和张力衰减速率。

当形成本发明的纤维结构和/或薄页卫生纸制品时, 本发明的暂时性湿强度添加剂可以稀释水溶液的形式在通常添加暂时性湿强度添加剂的造纸过程中的任何时间添加。这些非纤维添加剂描述于 Young 的“Fiber Preparation and Approach Flow” Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology, 第 2 卷, 第 881 至 882 页, 其引入本文以供参考。

本发明的暂时性湿强度添加剂可施用于纤维浆液和/或内嵌在纤维结构制备机器（即，造纸机器）中和/或在配料内，和/或当其在造纸机器上制备时或随后：当其是潮湿的（即，最终干燥之前）或干燥的（即，最终干燥之后）时，施用于本发明的胚纤维网和/或纤维结构和/或薄页卫生纸制品上，用于施用暂时性湿强度添加剂的施用方法可包括直接喷在胚纤维网上，或接触多孔线和/或织物和/或带，其接触含暂时性湿强度添加剂的纤维网，例如通过喷和/或滴和/或狭槽挤出和/或刷。

当添加按所述纤维的重量计约 0.005% 至约 2% 的暂时性湿强度添加剂时，为本发明的纤维结构和/或薄页卫生纸制品赋予基本量的初始湿强度。典型地，当添加按所述纤维重量计约 0.1% 至约 0.3% 的暂时性湿强度添加剂时，和当暂时性湿强度添加剂中存在 30 摩尔百分比至约 85 摩尔百分比均交联单体单元时，得到最好的结果，即 5 分钟的张力衰减为大约 50%，而 30 分钟的张力衰减为大约 80%。当添加较少量的此均交联单体单元时，没有足够的湿强度随时间衰减量。当存在大于 85% 的非亲核单体单元时，本发明的纤维结构和/或薄页卫生纸制品不显示良好的初始湿强度。

适用于本发明纤维结构和/或薄页卫生纸制品中的湿强度添加剂的非限制性实施例包括本文所述的暂时性湿强度添加剂。

#### 暂时性湿强度添加剂

适用于本发明纤维结构中的暂时性湿强度添加剂的非限制性实施例的重均分子量通常为约 20,000 至约 400,000 和/或约 50,000 至约 400,000 和/或约 70,000 至约 400,000 和/或约 70,000 至约 300,000 和/或约 100,000 至约 200,000。

当形成本发明的纤维结构和/或薄页卫生纸制品时，如果存在的话，湿强度添加剂可以稀释水溶液的形式在通常添加湿强度添加剂的造纸工艺的任何时间添加。这些非纤维添加剂描述于 Young 的“Fiber Preparation and Approach Flow” Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology, 第 2 卷, 第 881 至 882 页, 其引入本文以供参考。

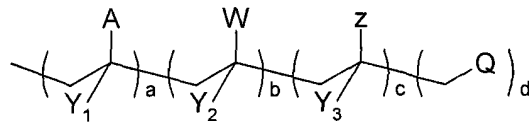
在一个实施方案中，本发明的纤维结构包含按重量计约 0.005% 至约 5% 和/或约 0.1% 至约 2% 和/或约 0.1% 至约 1% 的纤维。

本发明的暂时性湿强度添加剂为本发明的纤维结构和/或薄页卫生纸制品赋予湿拉伸强度性质和湿张力衰减性质。

已发现高重均分子量的暂时性湿强度添加剂（即超过 300,000 的那些）对消费者而言可能衰减慢得无法接受。它们无法获得 5 分钟后大于 35 至 45% 和/或 30 分钟后大于 50 至 65% 的湿张力衰减速度。

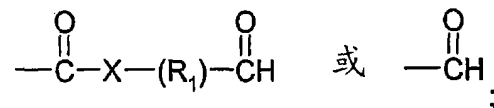
此外，已发现极其低重均分子量的暂时性湿强度添加剂（即小于 70,000 的那些）可能具有非常低的湿强度，并且作为纤维结构和/或薄页卫生纸制品的暂时性湿强度添加剂可能不是最佳的。

如本发明的暂时性湿强度添加剂具有化学式：

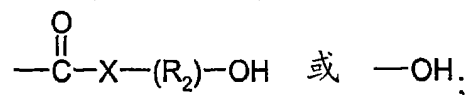


结构 I

其中：A（共交联单体单元上存在的部分）独立地为亲电部分，其非限制性实施例包括以下这些：



Z（均交联单体单元上存在的部分）独立地为能够与所述亲电部分形成不稳定共价键的亲核部分，它的非限制性实施例包括以下这些：



X 独立地为 -O-、-NH-、或 -NCH<sub>3</sub>-；R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 独立地为取代的或未取代的脂族基团；Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub> 和 Y<sub>3</sub> 独立地为 -H、-CH<sub>3</sub>、或卤素；Q 为阳离子部分；而 W 是不与亲电部分形成稳定共价键的非亲核部分或亲核部分。用作 W 的部分的非限制性实施例包括水溶性氮杂环部分和/或水溶性羧酸部分。

a 的摩尔百分比为约 1% 至约 47%，优选约 5% 至约 30%，b 的摩尔百分比为约 0% 至约 60%，优选约 0% 至约 45%，c 的摩尔百分比为约 10% 至约 90%，优选约 30% 至约 80%，d 为约 1% 至约 40%，优选约 2% 至约 20%，更优选约 5% 至约 12%。

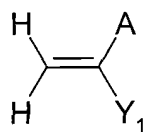
除非另外特别指明，a、b、c 和 d 的值应当是基于本发明暂时性湿强度添加剂聚合物主链上单体单元平均数目的摩尔百分比值。

本发明暂时性湿强度添加剂聚合物主链的单体单元在整个聚合物中随机分布，其比率对应于本文所述的摩尔百分比范围。

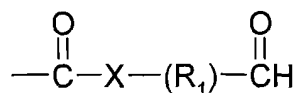
每类单体单元可包括一个单体或者可包括该类中两个或多个不同单体的组合。一类单体单元内的每个单体单元的摩尔百分比可独立选择。

#### a. 共交联单体单元

本发明暂时性湿强度添加剂的共交联单体单元包含亲电部分，并且可衍生自具有以下结构的单体：



其中  $\text{Y}_1$  和 A 如上所定义。如果 A 是：



则  $\text{R}_1$  可以是取代的或未取代的支链或直链脂族基团。所述脂族基团优选包含亚甲基或  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{18}$  链，更优选亚甲基或  $\text{C}_2$ - $\text{C}_7$  链，甚至更优选亚甲基或  $\text{C}_2$  链。优选地，如果  $\text{R}_1$  是取代的，取代基将在相对醛部分的  $\alpha$ -亚甲基位置包含吸电子官能度。合适的吸电子基团包括，但不限于，卤素如氯、氟和溴；酰胺如  $-\text{NHCOR}'$ ，其中每个  $\text{R}'$  可独立地为取代的或未取代的支链或直链  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$  脂族基团；羟基；烷氧基基团，优选含  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$  烷基链；氰基基团，如  $-\text{CN}$ ；和硝基基团，如  $-\text{NO}_2$ 。醛官能度在聚合反应过程中可任选用本领域熟知的技术化学保护。

合适的共交联单体单元的非限制性实施例包括 N-(2,2-二甲氧乙基)-N-甲基丙烯酰胺、丙烯醛、异丁烯醛、乙醛酸化的丙烯酰胺、3,3-二甲氧基丙基丙烯酰胺、3,3-二乙氧基丙基丙烯酰胺、3,3-二甲氧基丙基甲基丙烯酰胺、2,2-二甲氧基-1-甲基乙基丙烯酸酯、3,3-二甲氧基丙基甲基丙烯酸酯、2-(丙烯酰基氨基)乙醛二甲基乙缩醛、2-(甲基丙烯酰基氨基)丙醛二甲基乙缩醛、5-(丙烯酰基氨基)丙醛二甲基乙缩醛、8-(丙烯酰基氨基)辛醛二甲基乙缩醛、和 3-(N-丙烯酰基-N-甲氨基)丙醛二甲基乙缩醛。N-(2,2-二甲氧基乙基)-N-甲基丙烯酰胺是最优选的。

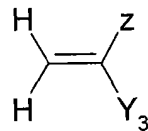
其它合适的单体公开于1986年11月12日公布的 Kekish 的美国专利 3,410,828 和 1967年5月2日公布的 Kekish 的美国专利 3,317,370 中, 这两个专利都引入本文以供参考。

#### b. 均交联单体单元

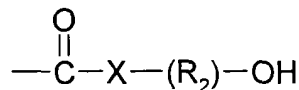
本发明暂时性湿强度添加剂的均交联单体单元包含能够与亲电部分(即共交联单体单元上存在的醛部分)形成不稳定共价键的亲核部分。由于此不稳定共价键, 亲核部分可同时交联两个或多个暂时性湿强度添加剂, 其中至少一个为本发明的暂时性湿强度添加剂, 借助于在一个暂时性湿强度添加剂上存在的亲核部分和另一个暂时性湿强度添加剂上存在的亲电部分之间形成的不稳定共价键。因此换句话讲, 仅包含本发明暂时性湿强度添加剂的混合物可如上所述借助于亲核部分交联在一起, 或者本发明暂时性湿强度添加剂与其它常规暂时性湿强度添加剂的混合物可借助于本发明暂时性湿强度添加剂上存在的亲核部分交联在一起。

合适的亲核部分的非限制性实施例为含羟基的部分。

本发明暂时性湿强度添加剂的均交联单体单元, 即化学式 I 中其上连接有 Z 的单体单元, 可衍生自具有以下结构的单体:



其中  $\text{Y}_3$  和 Z 如上所定义。如果 Z 是:

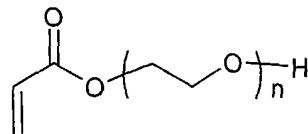


则  $\text{R}_2$  可以是取代的或未取代的支链或直链脂族基团。所述脂族基团优选包含  $\text{C}_2\text{-C}_{18}$  链, 更优选  $\text{C}_2\text{-C}_7$  链, 甚至更优选  $\text{C}_2\text{-C}_4$  链。如果 Z 是  $\text{-OH}$ , 则均交联单体单元中的羟基在聚合反应过程中应当用本领域熟知的技术化学保护。

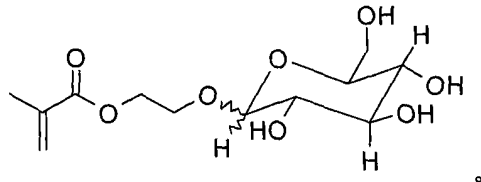
合适的均交联单体的非限制性实施例包括以下这些: 2-羟基乙基丙烯酸酯、2-羟乙基甲基丙烯酸酯、4-羟基丁基丙烯酸酯、单甲基丙烯酸甘油酯、单丙烯酸甘油酯、2-羟丙基丙烯酸酯、2-羟丙基甲基丙烯酸酯、羟丙基丙烯酸酯、4-羟基丁基甲基丙烯酸酯、二亚乙基乙二醇一甲基丙烯酸酯、山梨醇甲基丙烯酸酯、2-羟甲基丙烯酸甲酯、3-甲基丁醇-2 甲基丙

烯酸酯、3,3-二甲基丁醇-2 甲基丙烯酸酯、2-(羟甲基)丙烯酸乙酯、N-2-羟基乙基异丁烯酰胺、N-(2-羟丙基)异丁烯酰胺、2-丙烯酰基氨基羟基乙酸、聚(乙二醇)丙烯酸酯和丙烯酰基氨基三羟甲基甲烷。

均交联单体单元的其它非限制性实施例包括具有下式的聚(乙二醇)丙烯酸酯:



其中 n 是 2 至 100、优选 2 至 50, 更优选 2 至 30 的整数, 并且均交联单体单元具有下式:

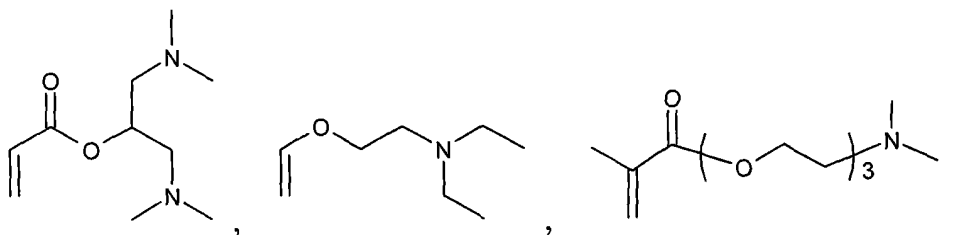


### c. 阳离子单体单元

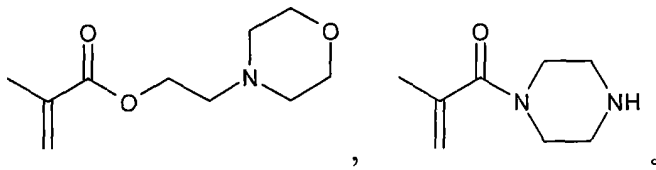
阳离子单体单元可衍生自任何在聚合反应后为本发明暂时性湿强度添加剂赋予正电荷的可聚合单体。阳离子单体单元可以并且优选当溶解于水中时携带正静电荷。合适的抗衡离子可包括氯离子、氟离子、溴离子、碘离子、硫酸根、甲酯硫酸根、磷酸根等。

合适的阳离子单体单元的非限制性实施例包括 3-(甲基丙烯酰基氨基)丙基三甲基氯化铵、2-乙烯基-N-甲基氯化吡啶、二烯丙基二甲基氯化铵、(对-乙烯基苯基)三甲基氯化铵、2-(二甲基氨基)丙烯酸乙酯、2-二甲氨基甲基丙烯酸乙酯、三甲基(对-乙烯基苯基)氯化铵、对-二甲氨基乙基苯乙烯、二甲氨基丙基丙烯酰胺、2-甲基丙烯酰基乙基三甲基甲基硫酸铵和 3-丙烯酰基氨基-3-甲基丁基三甲基氯化铵。

适于本发明的阳离子单体单元的其它非限制性实施例包括:



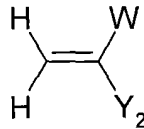




#### d. 非亲核和/或亲核单体单元

不与亲电部分（即，共交联单体单元上存在的醛部分）形成稳定共价键的非亲核和/或亲核单体单元（包含 W 的单体单元）可任选掺入本发明的暂时性湿强度添加剂中。

非亲核单体单元可衍生自具有以下结构的单体：



其中 W 和  $Y_2$  如上所定义，而  $Y_2$  优选为 H。优选 W 是亲水的。如果 W 是疏水部分，则掺入量 (b) 应当低于产生不溶于水的共聚物的含量。

合适的非亲核单体单元的非限制性实施例包括含氮杂环部分的单体单元，如乙烯基噁唑烷酮、乙烯基咪唑、乙烯基咪唑啉、乙烯基吡啶、和乙烯基吡咯烷酮，如 N-乙烯基吡咯烷酮、2-乙烯基吡咯烷酮等。

用作单体单元引发试剂的其它具体的氮杂环包括 N-乙烯基-5-甲基-2-噁唑烷、N-乙烯基-2-噁唑烷酮、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基-2-甲基咪唑、2-乙烯基咪唑 N-乙烯基-3-吗啉酮、N-乙烯基己内酰胺等。这些氮杂环中优选的是乙烯基吡咯烷酮。

非亲核亲水单体单元的其它非限制性实施例为 N,N-二甲基丙烯酰胺和甲氧基聚（乙二醇）甲基丙烯酸酯。

非亲核疏水单体单元的非限制性实施例包括烷基，尤其是  $C_1-C_4$ 、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯和苯乙烯。

合适的非亲核单体单元的非限制性实施例包括甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、异丁烯酸异丁酯、异丁烯酸正丁酯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、丙烯酸苄基酯和丙烯酸乙基己基酯。

在一个实施方案中，非亲核疏水单体单元包括丙烯酸丁酯。

不与亲电部分形成稳定共价键的亲核单体单元的非限制性实施例包括羧酸。合适羧酸的非限制性实施例包括  $C_{3-8}$  一羧酸和  $C_{4-8}$  二羧酸，它们可选自丙烯酸、甲基丙烯酸、 $\beta$ -丙烯酰氧基丙酸、乙烯基乙酸、乙烯基丙酸、巴豆酸、乙基丙烯酸、 $\alpha$ -氯代丙烯酸、 $\alpha$ -氰基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸、柠康酸、中康酸、亚甲基丙二酸、它们的盐，以及它们的混合物。

更优选  $C_{3-8}$  一羧酸、 $C_{4-8}$  二羧酸、它们的盐以及它们的混合物可选自丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸。

已惊人地发现，包含湿强度添加剂、尤其是暂时性湿强度添加剂、更尤其是包含非亲核单体单元（如丙烯酸丁酯）和/或均交联单体单元（例如包含聚（乙二醇）丙烯酸酯部分）的暂时性湿强度添加剂的纤维结构和/或薄页卫生纸制品，使起绉对所述纤维结构和/或薄页卫生纸制品湿张力的负面影响减少到最小，和/或与包含除本文所述那些以外的湿强度添加剂的纤维结构和/或薄页卫生纸制品相比时，改善了所述纤维结构和/或薄页卫生纸制品的柔软性。

不受理论的约束，据信本发明的湿强度添加剂显示比常规湿强度添加剂更低的  $T_g$ ，因此避免了在起绉过程中断裂。由于在起绉过程中未断裂，包含这种湿强度添加剂的纤维结构和/或薄页卫生纸制品湿张力的减小值降低或受到抑制，尤其是在湿强度添加剂显示的  $T_g$  小于约  $100^\circ\text{C}$  的情况下。

本发明暂时性湿强度添加剂可用各种各样的技术来制备，包括本体聚合、溶液聚合、乳液聚合或悬浮聚合。聚合方法和聚合反应的技术通常描述于 *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Interscience Publishers (New York), 第 7 卷, 第 361 至 431 页 (1967), 和 *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 第 3 版, 第 18 卷, 第 740 至 744 页, John Wiley & Sons (New York), 1982, 两者均引入本文以供参考。关于适于本发明的通用反应技术, 也参见 Sorenson, W. P. 和 Campbell, T. W. 的 *Preparative Methods of Polymer Chemistry*, 第 2 版, Interscience Publishers (New York), 1968, 第 248 至 251 页, 其引入本文以供参考。优选地, 暂时性湿强度

添加剂使用水溶性引发剂由自由基共聚作用来制备。合适的自由基引发剂包括，但不限于，热引发剂、氧化还原对和光化学引发剂。氧化还原和光化学引发剂优选用于在低于约 30°C (86°F) 的温度下引发的聚合反应过程。这种引发剂主要描述于 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第 3 版, John Wiley & Sons (New York), 第 13 卷, 第 355 至 373 页 (1981), 其引入本文以供参考。在 30°C 或以下可提供自由基的典型水溶性引发剂包括氧化还原对, 如过硫酸钾/硝酸银和抗坏血酸/过氧化氢。优选的方法在 40°C (104°F) 以上诱导的聚合反应过程中利用热引发剂。可使用可在 40°C (104°F) 或更高时提供自由基的水溶性引发剂。这些包括, 但不限于, 过氧化氢、过硫酸铵和 2,2'-偶氮二(2-脞基丙烷)二盐酸盐。在一个尤其优选的方法中, 水溶性起始单体在含水的醇溶剂中于 60°C (140°F) 使用 2,2'-偶氮二(2-脞基丙烷)二盐酸盐作为引发剂来聚合。溶剂应当典型包含按体积计至少约 10% 的醇以防止聚合介质胶凝。用于这种反应中的合适的醇包括低分子量醇, 例如, 但不限于甲醇、乙醇、异丙醇和丁醇。

另一种技术是如1967年5月2日公布的 Kekish 的美国专利 3,317,370 和 1968年11月12日公布的 Kekish 的美国专利 3,410,828 所述的溶液聚合反应, 这二个专利均引入本文以供参考。根据这些方法, 丙烯醛或其它醛单体与非亲核的水溶性氮杂环可聚合单体和氧化还原引发剂体系共聚合。然后, 通过将该共聚物与水溶性胺或季胺反应使所述共聚物成为阳离子。可用的胺(包括季胺化物)包括, 但不限于, 伯胺、仲胺和叔胺如乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基戊胺、或任何前述胺的部分或完全季化衍生物、其酰肼和季化物如甜菜碱氯化酰肼、N-N-二甲基甘氨酸酰肼、非对称的二甲基酰肼、聚合物如尿素和聚亚烷基多胺反应形成的那些、胍、双胍、氮甲酰胍、一和多羟基多胺及其季化物等。当使用此乳液共聚技术时, 有必要将分子量控制在本文所规定的范围内。适于此的方法在下面讨论。

通常, 当暂时性湿强度添加剂的重均分子量减小时, 初始湿强度将变得更小, 而湿强度衰减将变得更快。本发明的暂时性湿强度添加剂应当具有的分子量为至少约 20,000, 优选至少约 70,000。分子量的上限将受添

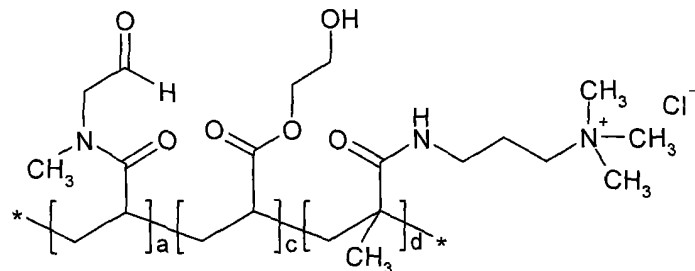
加剂赋予所需强度衰减水平（下面进一步讨论）的能力和使用时考虑因素，如涂敷于流浆或浆板的足够低的粘度以及与形成这种高分子量添加剂有关的经济问题的限制。通常，分子量应当小于约 400,000，优选小于约 300,000，更优选小于约 200,000。

分子量可用本领域的技术人员已知的这些方法来控制，如改变反应温度（增加温度典型地导致分子量降低）、改变自由基引发剂浓度和使用链转移剂。合适的链转移剂包括，但不限于， $\beta$ -巯基乙醇、巯基乙酸、甘油、丙酮和异丙醇。其它合适的链转移剂包括，但不限于，Polymer Handbook, 第 2 版, 编者 J. Brandrup 和 E. H. Immergut, Wiley-Intersciences (New York), (1975), II-57 页至 II-104 中描述的那些，其引入本文以供参考。

### 非限制性合成实施例

#### 实施例 I

制备如本发明所述的具有以下结构的暂时性湿强度添加剂：

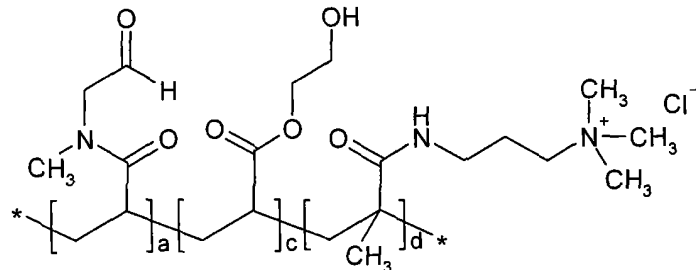


将 N-(2,2-二甲氧基乙基)-N-甲基丙烯酰胺 (1.006g, 5.807 毫摩尔)、2-羟基乙基丙烯酸酯 (5.645g, 48.58 毫摩尔)、[3-(甲基丙烯酰基氨基)丙基]三甲基氯化铵 (0.763g, 3.46 毫摩尔)、2,2'-偶氮二(2-咪基丙烷)二盐酸盐 (0.0475g, 0.175 毫摩尔)、2-丙醇 (5mL) 和水 (45mL) 加入包含磁力搅拌棒的 250mL 圆底烧瓶。此溶液用氩气鼓泡 25 分钟，然后给颈部装上连接至氩集气管的气体入口转接器。将烧瓶在油浴中于 60℃ 加热 20 小时。此聚合物将具有乙缩醛保护基团。留出少量分析样品用于凝胶渗透色谱法和质子核磁共振谱，然后加入水 (75mL) 和 1N HCl (14mL)。该溶液于 40℃ 在氩气下加热四小时以使保护基团水解。冷却至室温后，用 1N NaOH 将溶液调节至 pH 5，然后向水透析 16 小时（截留分子量 = 3,500）。此聚合物的重均分子量典型为约 140,000，并且 a、c 和 d 将典型分别介于约 9% 和约 11% 之间，约

83% 和约 85% 之间，以及约 5% 和约 7% 之间。此聚合物的 T<sub>g</sub> 将典型为约 77°C。

### 实施例 II

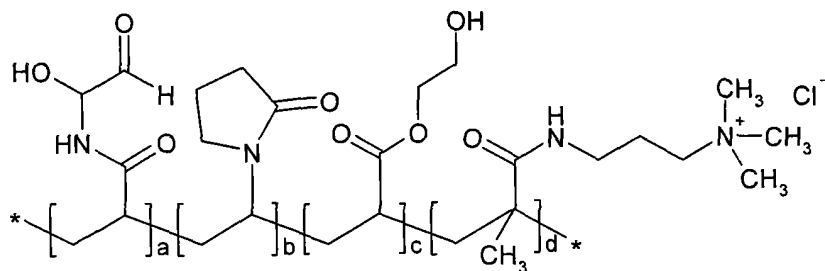
制备如本发明所述的具有以下结构的暂时性湿强度添加剂：



将 N-(2,2-二甲氧基乙基)-N-甲基丙烯酰胺 (61.54g, 0.3553 摩尔)、2-羟基乙基丙烯酸酯 (330.01g, 2.842 摩尔)、[3-(甲基丙烯酰基氨基)丙基]三甲基氯化铵 (78.41g, 0.3552 摩尔)、2,2'-偶氮二(2-咪基丙烷)二盐酸盐 (2.891g, 10.7 毫摩尔)、2-丙醇 (230mL) 和水 (2.83L) 加入装有机械搅拌器、温度探针和气体入口转接器的 12L 三颈圆底烧瓶中。此溶液用氩气鼓泡 30 分钟，然后在氩气恒速搅拌的情况下由室温加热至 55°C，此时反应变成放热的。反应温度保持在约 58°C 和约 65°C 之间，直到反应不再是放热的。溶液于 60°C 再加热 20 小时。此聚合物将具有乙缩醛保护基团。留出分析样品，如实施例 I 中所述进行特性测定。真空去除 2-丙醇，然后将粘稠的溶液转移到装有水 (5.74L) 的 22L 三颈圆底烧瓶中，然后加入浓 HCl (77mL)。该溶液于 40°C 在氩气下加热四小时以使保护基团水解。冷却至室温后，用 NaOH 将该溶液调节至 pH 5。此聚合物的重均分子量典型为约 160,000，并且 a、c 和 d 将典型分别介于约 7% 和约 11% 之间，约 80% 和约 83% 之间，以及约 9% 和约 11% 之间。此聚合物的 T<sub>g</sub> 将典型为约 60°C。

### 实施例 III

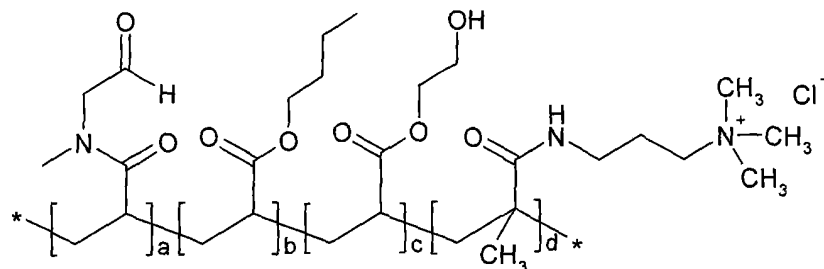
制备如本发明所述的具有以下结构的暂时性湿强度添加剂：



将 N-乙基吡咯烷酮 (202.60g, 1.823 摩尔)、2-羟基乙基丙烯酸酯 (70.55g, 0.6076 摩尔)、[3-(甲基丙烯酰基氨基)丙基]三甲基氯化铵 (67.07g, 0.3038 摩尔)、2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐 (8.23g, 3.03 毫摩尔)、2-丙醇 (525mL) 和水 (2.1L) 加入装有机械搅拌器、温度探针和气体入口转接器的 5L 三颈圆底烧瓶中。此溶液用氩气鼓泡 30 分钟, 然后加入丙烯酰胺 (21.59g, 0.3037 摩尔)。将溶液在氩气恒速搅拌的情况下由室温加热至 58°C, 此时反应变成放热的。反应温度保持在约 58°C 和约 60°C 之间, 直至反应不再放热。溶液于 60°C 再加热 20 小时。留出分析样品, 如实施例 I 中所述进行特性测定。真空除去 2-丙醇, 然后加入乙二醛 (44.07g 40% 溶液, 0.3037 摩尔)。加入 10% NaOH 并使溶液于室温下搅拌过夜, 将溶液保持在 pH 8 持续 8 小时。加入 1N HCl 将溶液调节至 pH 5。此聚合物的重均分子量将典型为约 150,000, 并且 a、b、c 和 d 将典型分别介于约 8% 和约 11% 之间, 约 59% 和约 61% 之间, 约 19% 和约 21% 之间, 约 9% 和约 11% 之间。此聚合物的 Tg 将典型为约 98°C。

#### 实施例 IV

制备如本发明所述的具有以下结构的暂时性湿强度添加剂:

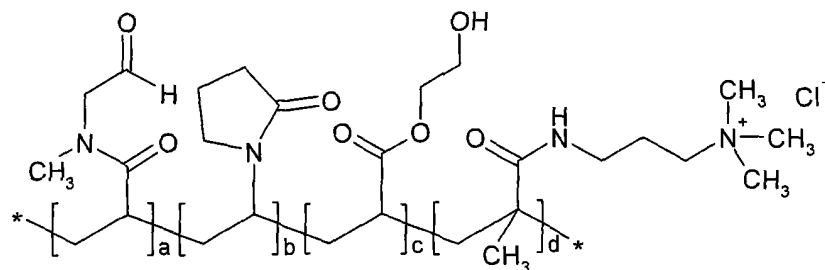


将 N-(2,2-二甲氧基乙基)-N-甲基丙烯酰胺 (45.71g, 0.2369 摩尔)、2-羟基乙基丙烯酸酯 (214.55g, 1.8477 摩尔)、[3-(甲基丙烯酰基氨基)丙基]三甲基氯化铵 (58.27g, 0.2640 摩尔)、丙烯酸正丁酯 (33.83g, 0.2682 摩尔)、2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐 (2.147g, 7.917 毫摩尔)、2-丙醇 (152mL)、丙酮 (650mL) 和水 (1.48L) 加入 5L 三颈圆底烧瓶中, 该烧瓶装有机械搅拌器、温度探针和回流冷凝器。此溶液用氩气鼓泡 30 分钟, 然后在氩气恒速搅拌的情况下由室温加热至 55°C, 此时反应变成放热的。反应温度保持在约 58°C 和约 60°C 之间, 直至反应不再放热。溶液于 60°C 再加热 20 小时。此聚

合物将具有乙缩醛保护基团。留出分析样品，如实施例 I 中所述进行特性测定。真空去除 2-丙醇和丙酮，然后将粘稠的溶液转移到装有水 (2.9L) 的 12L 三颈圆底烧瓶中，然后加入浓 HCl (49mL)。该溶液于 40°C 在氮气下加热四小时以使保护基团水解。冷却至室温后，用 NaOH 将该溶液调节至 pH 5。此聚合物的重均分子量将典型为约 92,000，并且 a、b、c 和 d 将典型分别介于约 9% 和约 11% 之间，约 9% 和约 11% 之间，约 69% 和约 71% 之间，约 9% 和约 11% 之间。此聚合物的 Tg 将典型为约 75°C。

#### 实施例 V

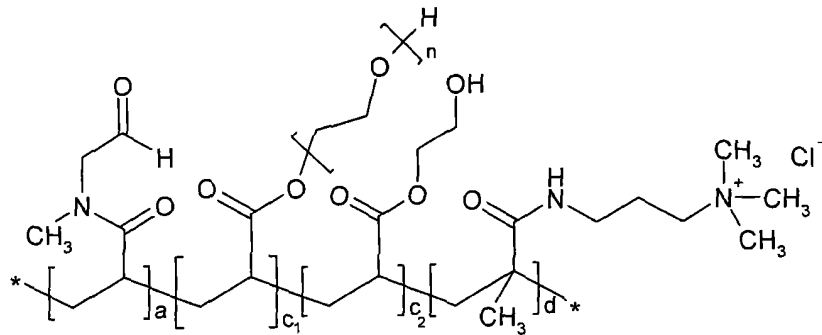
制备如本发明所述的具有以下结构的暂时性湿强度添加剂：



将 N-(2,2-二甲氧基乙基)-N-甲基丙烯酰胺 (0.997g, 5.76 毫摩尔)、N-乙烯基吡咯烷酮 (1.925g, 17.32 毫摩尔)、2-羟基乙基丙烯酸酯 (0.339 g, 2.92 毫摩尔)、[3-(甲基丙烯酰基氨基)丙基]三甲基氯化铵 (0.639g, 2.89 毫摩尔)、2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐 (0.0778g, 0.287 毫摩尔)、2-丙醇 (5mL) 和水 (20mL) 加入包含磁力搅拌棒的 100mL 圆底烧瓶中。此溶液用氩气鼓泡 25 分钟，然后给颈部装上连接至氩集气管的气体入口转接器。将烧瓶在油浴中于 60°C 加热 20 小时。此聚合物将具有乙缩醛保护基团。留出分析样品，如实施例 I 中所述进行特性测定，然后将该溶液转移至装有水 (55mL) 的 250mL 圆底烧瓶。加入 1N HCl (6.5mL)，然后于氩气下在 40°C 加热该溶液四小时以使保护基团水解。冷却至室温后，用 1N NaOH 将溶液调节至 pH 5，然后向水透析 16 小时 (截留分子量 = 3,500)。此聚合物的重均分子量将典型为约 260,000，并且 a、b、c 和 d 将典型分别介于约 18% 和约 20% 之间，约 59% 和约 61% 之间，约 9% 和约 11% 之间，约 9% 和约 11% 之间。此聚合物的 Tg 将典型为约 177°C。

#### 实施例 VI

制备如本发明所述的具有以下结构的暂时性湿强度添加剂:



将 N-(2,2-二甲氧基乙基)-N-甲基丙烯酰胺 (29.00g, 0.1674 摩尔)、2-羟基乙基丙烯酸酯 (149.70g, 1.289 摩尔)、[3-(甲基丙烯酰基氨基)丙基]三甲基氯化铵 (36.96g, 0.1674 摩尔)、聚(乙二醇)丙烯酸酯 (18.84g, 0.0502 摩尔)、2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐 (1.37g, 5.05 毫摩尔)、2-丙醇 (250mL) 和水 (1.42L) 加入装有顶部搅拌器和温度探针的 5L 三颈圆底烧瓶中, 然后该溶液用氩气鼓泡 30 分钟。该三颈烧瓶装有连接至氩气集气瓶的气体入口连接器。将该溶液于加热套中加热至 58°C。反应温度保持在约 58°C 和约 60°C 之间, 直至反应不再放热。溶液于 58°C 再加热 20 小时。此聚合物将具有乙缩醛保护基团。留出分析样品, 如实施例 I 中所述进行特性测定。真空去除 2-丙醇, 然后将粘稠的溶液转移到装有水 (1.74L) 的 12L 三颈圆底烧瓶中, 然后加入浓 HCl (30mL)。该溶液于 40°C 在氩气下加热四小时以使保护基团水解。冷却至室温后, 用 NaOH 将该溶液调节至 pH 4。此聚合物的重均分子量将典型为约 121,000, 并且 a、c1、c2 和 d 将典型分别介于约 9% 和约 11% 之间, 约 2% 和约 4% 之间, 约 76% 和约 78% 之间, 约 9% 和约 11% 之间。此聚合物的 Tg 将典型为约 67°C。

### 测试方法

#### 衰减百分比测试方法

##### b. 样品制备 - 手抄纸

如果样品纤维结构不存在, 那么可制备样品手抄纸以测试衰减百分比。手抄纸可由 100% 非精制北方软木牛皮纸浆 (NSK)、NSK 和 桉树的混合物, 或由需要的其它纤维制成。将 NSK 或其它纤维分散在水中后, 将暂时性湿强度树脂加入分解纸浆中, 然后搅拌该纸浆 1 至 60 分钟的



固定时间。基本按照 TAPPI 标准 T205 来制备手抄纸，同时有以下例外：

- (1) 所述纸片在聚酯线上形成，然后通过吸而不是压来脱水；
- (2) 然后通过真空将胚网转移至聚酯造纸织物；
- (3) 然后用旋转转筒干燥器上的蒸气干燥。

#### b. 测试

1. 制备待测试的 11.33cm (4.5 英寸) 宽，10.16cm (4 英寸) 长的纤维结构或薄页卫生纸制品条。从纤维结构或薄页卫生纸制品上切下 2.54cm (1 英寸) 宽的样品条。

2. 在温度为  $23\pm 3^{\circ}\text{C}$  ( $73\pm 4^{\circ}\text{F}$ ) 和相对湿度为  $50\pm 10\%$  的空调房间内，将样品条 [2.54cm (1 英寸) 宽] 固定在电子张力检验器上，EJA 张力检验器，型号为 1376-18，购自 Thwing Albert Instrument Company。该张力检验器以 2.54cm/min (1in./min) 的十字头速度下操作。将张力装置在张力检验器的下部夹具中扣紧，使得水平杆平行于夹具，另外相对于夹具对称地放置。调节下部夹具的位置使得杆的水平轴在上部夹具以下正好 2.54cm (1")。

3. 液体容器填充至距离装有标准自来水的容器顶部 0.3175cm (1/8")，所述标准自来水包含 23ppm 钙离子、7ppm 镁离子和 67ppm 碳酸氢钠。将要测量的样品条从湿张力装置中的杆下穿过。将样品条的末端放置在一起，除去松弛部分，然后扣紧上部夹具。样品条相对于水平杆和上部夹具居中放置。升高液体容器，浸过样品条的环状末端至至少 1.9cm (3/4") 的深度。流体容器升高到适当位置并将液体容器停留在适当位置整 5 秒种后，使用张力检验器。记录载荷。湿张力以 g/2.54cm (g/in) 单位表示。

$$\text{平均湿张力 (g/in)} = \frac{\text{试验运行时最大载荷的总和}}{2 \times \text{测试的张力条数目}}$$

计算纵向 (MD) 和横向 (CD) 的湿张力。

$$\text{总湿张力 (TWT)} = \text{平均湿张力 (MD)} + \text{平均湿张力 (CD)}$$

4. 然后，将样品条夹在以上步骤 3 中所述的 Intellect 500 上。将液体容器升高至其最高位置，在标准自来水中浸过样品的环状末端至少

1.9cm (3/4") 的深度。当液体容器升高至适当位置后 5 分钟, 再次读取湿张力载荷。

$$\text{衰减百分比} = \frac{(\text{TWT 5秒浸泡} - \text{TWT 5分钟浸泡})}{\text{TWT 5秒浸泡}} \times 100$$

5. 重复步骤 4, 不同的是将样品条浸没在标准选自来水中 30 分钟而不是 5 分钟。如下计算衰减百分比:

$$\text{衰减百分比} = \frac{(\text{TWT 5秒浸泡} - \text{TWT 30分钟浸泡})}{\text{TWT 5秒浸泡}} \times 100$$

为了说明本发明的非限制性实施方案, 包含实施例 I-V 的暂时性湿强度树脂和现有技术暂时性湿强度添加剂, Parez<sup>®</sup> (Bayer Chemicals) 的手抄纸如本文所述制备, 并且如衰减测试方法中所述测试初始湿张力和衰减百分比。结果列于下面:

湿强度添加剂	使用率 kg/ton (lbs./ton)	初始湿张力 g/cm (g/in)	湿张力衰减 (%)	
			5 分钟	30 分钟
Parez <sup>®</sup>	3 (7)	28 (71)	38	67
实施例 I	0.9 (2)	42 (107)	60	84
实施例 II	1.8 (4)	38.6 (98)	60	78
实施例 III	0.9 (2)	31.5 (80)	63	81
实施例 IV	0.9 (2)	32.7 (83)	67	85
实施例 V	0.9 (2)	28 (71)	44	68
实施例 VI	2.3 (5)	52 (132)	74	87