



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105899729 B

(45)授权公告日 2018.11.13

(21)申请号 201480073537.9

(22)申请日 2014.11.24

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105899729 A

(43)申请公布日 2016.08.24

(30)优先权数据

14/087038 2013.11.22 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.07.19

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/FI2014/050896 2014.11.24

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/075318 EN 2015.05.28

(73)专利权人 凯米罗总公司

地址 芬兰赫尔辛基

(72)发明人 C. 陸 S. 罗森克兰塞 D. 阮

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 段菊兰 李炳爱

(51)Int.Cl.

D21H 17/37(2006.01)

D21H 21/10(2006.01)

D21H 21/18(2006.01)

D21H 21/20(2006.01)

D21H 23/04(2006.01)

D21H 23/22(2006.01)

D21H 17/41(2006.01)

(56)对比文件

CN 105593434 A, 2016.05.18,

US 7828934 B2, 2010.11.09,

US 2008/0308242 A1, 2008.12.18,

US 2009/0165978 A1, 2009.07.02,

CN 103210145 A, 2013.07.17,

审查员 南松楠

权利要求书3页 说明书9页

(54)发明名称

用于提高纸强度的方法

(57)摘要

本发明提供一种用于在造纸过程中提高纸强度的方法,包括将包含阴离子聚丙烯酰胺(APAM)和高电荷阳离子乙二醛化聚丙烯酰胺(GPAM)的组合物添加到纸浆中。本发明还提供用所述方法获得的纸。

1. 一种组合物,其包含阴离子聚丙烯酰胺 (APAM) 和高电荷阳离子乙二醛化聚丙烯酰胺 (GPAM),其中所述阴离子聚丙烯酰胺与所述高电荷阳离子乙二醛化聚丙烯酰胺的比率在 0.1:1-1:0.1 范围内且所述高电荷阳离子乙二醛化聚丙烯酰胺具有 0.4meq/g 以上的阳离子电荷密度。

2. 权利要求1所述的组合物,其中所述高电荷阳离子乙二醛化聚丙烯酰胺具有 0.6meq/g 或更多的阳离子电荷密度。

3. 权利要求1所述的组合物,其中所述阴离子聚丙烯酰胺具有在 500-60000000 道尔顿范围内的分子量。

4. 权利要求1所述的组合物,其中所述阴离子聚丙烯酰胺具有在 1000-1000000 道尔顿范围内的分子量。

5. 权利要求1所述的组合物,其中所述高电荷阳离子乙二醛化聚丙烯酰胺的阳离子聚丙烯酰胺原料聚合物具有在 500-1000000 道尔顿范围内的分子量。

6. 权利要求1所述的组合物,其中所述高电荷阳离子乙二醛化聚丙烯酰胺的阳离子聚丙烯酰胺原料聚合物具有在 1000-100000 道尔顿范围内的分子量。

7. 权利要求1所述的组合物,其中所述高电荷阳离子乙二醛化聚丙烯酰胺具有在 0.4-5meq/g 范围内的阳离子电荷密度。

8. 权利要求1所述的组合物,其中所述高电荷阳离子乙二醛化聚丙烯酰胺具有在 0.6-4.0meq/g 范围内的阳离子电荷密度。

9. 权利要求1所述的组合物,其中所述高电荷阳离子乙二醛化聚丙烯酰胺包含阳离子单体二烯丙基二甲基氯化铵 (DADMAC)。

10. 权利要求1所述的组合物,其中所述高电荷阳离子乙二醛化聚丙烯酰胺包含选自 2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、2-甲基-5-乙烯基吡啶、2-乙烯基-N-甲基氯化吡啶、对乙烯基苄基三甲基氯化铵、对乙烯基苄基三甲基氯化铵、甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯、三甲基(对乙烯基苄基)氯化铵、对二甲基氨基乙基苯乙烯、二甲基氨基丙基丙烯酸酯、硫酸甲酯2-甲基丙烯酸酯氧基乙基三甲基铵、3-丙烯酰胺基-3-甲基丁基三甲基氯化铵、丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯、[2-(丙烯酰胺基)乙基]三甲基氯化铵、[2-(甲基丙烯酸酯基)乙基]三甲基氯化铵、[3-(丙烯酰胺基)丙基]三甲基氯化铵、[3-(甲基丙烯酸酯基)丙基]三甲基氯化铵、N-甲基-2-乙烯基吡啶鎓、N-甲基-4-乙烯基吡啶鎓、[2-(丙烯酰胺基)乙基]三甲基氯化铵、[2-(甲基丙烯酸酯基)乙基]三甲基氯化铵、[3-(丙烯酰胺基)丙基]三甲基氯化铵、[3-(甲基丙烯酸酯基)丙基]三甲基氯化铵及其组合的阳离子单体。

11. 权利要求1所述的组合物,其中所述阴离子聚丙烯酰胺 (APAM) 包含选自丙烯酸及其盐、甲基丙烯酸及其盐、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS)、马来酸及其盐、磺酸盐、衣康酸盐、磺丙基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或这些或其它可聚合的羧酸或磺酸的其它水溶性或水分散性形式或其组合的阴离子单体。

12. 权利要求11所述的组合物,其中丙烯酸的盐是丙烯酸钠和丙烯酸铵,甲基丙烯酸盐是甲基丙烯酸钠和甲基丙烯酸铵,马来酸盐是马来酸的钠盐和铵盐,磺酸盐是 AMPS 的钠盐、乙烯基磺酸钠和苯乙烯磺酸盐。

13. 一种用于在造纸过程中提高纸张强度的方法,其包括将包含阴离子聚丙烯酰胺 (APAM) 和高电荷阳离子乙二醛化聚丙烯酰胺 (GPAM) 的组合物添加到纸浆或纸中,其中所述

阴离子聚丙烯酰胺与所述高电荷阳离子乙二醛化聚丙烯酰胺的比率在0.1:1-1:0.1范围内且所述高电荷阳离子乙二醛化聚丙烯酰胺具有0.4meq/g以上的阳离子电荷密度。

14. 权利要求13所述的方法,其中所述阴离子聚丙烯酰胺具有在500-6000000道尔顿范围内的分子量。

15. 权利要求13所述的方法,其中所述阴离子聚丙烯酰胺具有在1000-1000000道尔顿范围内的分子量。

16. 权利要求13所述的方法,其中所述高电荷阳离子乙二醛化聚丙烯酰胺的阳离子聚丙烯酰胺原料聚合物具有在500-1000000道尔顿范围内的分子量。

17. 权利要求13所述的方法,其中所述阴离子聚丙烯酰胺具有在1000-100000道尔顿范围内的分子量。

18. 权利要求13所述的方法,其中所述高电荷阳离子乙二醛化聚丙烯酰胺具有在0.4-5meq/g范围内的阳离子电荷密度。

19. 权利要求13所述的方法,其中所述高电荷阳离子乙二醛化聚丙烯酰胺具有在0.6-4.0meq/g范围内的阳离子电荷密度。

20. 权利要求13所述的方法,其中所述高电荷阳离子乙二醛化聚丙烯酰胺包含阳离子单体二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC)。

21. 权利要求13所述的方法,其中所述高电荷阳离子乙二醛化聚丙烯酰胺包含选自2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、2-甲基-5-乙烯基吡啶、2-乙烯基-N-甲基氯化吡啶、对乙烯基苯基三甲基氯化铵、对乙烯基苄基三甲基氯化铵、甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯、三甲基(对乙烯基苄基)氯化铵、对二甲基氨基乙基苯乙烯、二甲基氨基丙基丙烯酸酯、硫酸甲酯2-甲基丙烯酸酯氧基乙基三甲基铵、3-丙烯酰胺基-3-甲基丁基三甲基氯化铵、丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯、[2-(丙烯酰胺基)乙基]三甲基氯化铵、[2-(甲基丙烯酸酯基)乙基]三甲基氯化铵、[3-(丙烯酰胺基)丙基]-三甲基氯化铵、[3-(甲基丙烯酸酯基)丙基]三甲基氯化铵、N-甲基-2-乙烯基吡啶鎓、N-甲基-4-乙烯基吡啶鎓、[2-(丙烯酰胺基)乙基]三甲基氯化铵、[2-(甲基丙烯酸酯基)乙基]-三甲基氯化铵、[3-(丙烯酰胺基)丙基]三甲基氯化铵、[3-(甲基丙烯酸酯基)丙基]三甲基氯化铵及其组合的阳离子单体。

22. 权利要求13所述的方法,其中所述阴离子聚丙烯酰胺(APAM)包含选自丙烯酸及其盐、甲基丙烯酸及其盐、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、马来酸及其盐、磺酸盐、衣康酸盐、磺丙基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或这些或其它可聚合的羧酸或磺酸的其它水溶性或水分散性形式或其组合的阴离子单体。

23. 权利要求22所述的方法,其中丙烯酸的盐是丙烯酸钠和丙烯酸铵,甲基丙烯酸盐是甲基丙烯酸钠和甲基丙烯酸铵,马来酸盐是马来酸的钠盐和铵盐,磺酸盐是AMPS的钠盐、乙烯基磺酸钠和苯乙烯磺酸盐。

24. 权利要求13所述的方法,其中将所述组合物添加到具有6.5以上的pH或至少30ppm的碱浓度的纸浆悬浮液中。

25. 权利要求13所述的方法,其中在精磨所述纸浆之前或之后、在混合浆泵处、在流浆箱之前或在流浆箱处、或通过喷雾、印刷、涂布或浸渍在所形成的纸幅上将所述组合物添加到所述纸浆中。

26. 权利要求13所述的方法,其中将所述组合物添加到预成形或干燥纸张上。

27. 用权利要求13所述的方法获得的纸或纸浆产品。

用于提高纸强度的方法

发明领域

[0001] 本发明涉及包含阴离子聚丙烯酰胺 (APAM) 和高电荷乙二醛化聚丙烯酰胺 (GPAM) 的组合物,及其在造纸过程中用于提高纸强度的用途。

[0002] 发明背景

[0003] 纸页通过使纸浆悬浮液脱水、形成均匀的纸幅并干燥纸幅来制造。在造纸过程期间,通常添加各种化学品以增加生产力并还提高纸物理性质。例如,将助留剂/助滤剂 (retention/drainage aid) 添加到纸浆悬浮液中以增加纸浆脱水速率并还使阴离子物质固定到最终的纸页上。还常引入纸强度树脂以提高纸干强度和/或湿强度。

[0004] 乙二醛化聚丙烯酰胺 (GPAM) 通常用于各种纸种以提高干强度和临时湿强度。其用于例如提高在使用中与水接触的很多家庭用纸的初始湿强度。还施用乙二醛化聚丙烯酰胺以提高很多纸板级纸产品的压缩强度和尺寸稳定性。

[0005] 阳离子乙二醛化聚丙烯酰胺是熟知的强度树脂,其常被认为是用于产生干强度的基准。聚丙烯酰胺骨架通常结合有小量的阳离子单体,如,二烯丙基二甲基氯化铵 (DADMAC),使得聚合物自保留在纤维上。GPAM是可与纤维素在脱水之后共价结合的反应性聚合物。

[0006] US8435382公开了由乙二醛和包含至少约25重量%阳离子单体的阳离子聚丙烯酰胺原料聚合物之间的反应获得的乙二醛化聚合物。US8435382还公开一种造纸方法,其包括在含水悬浮液中的纤维素造纸纤维上吸收一定量的乙二醛化聚丙烯酰胺聚合物,使所述悬浮液成形为湿法 (water-laid) 纸幅并干燥所述纸幅,其中乙二醛化聚丙烯酰胺聚合物的量有效提高选自干强度、湿强度或脱水速率中的至少一种纸性质。

[0007] US2010/0326615公开一种造纸方法,其包括将含硅微粒和包含至少约25重量%阳离子单体的乙二醛化聚丙烯酰胺聚合物添加到含有纤维素纤维的含水悬浮液中,并使所述悬浮液成形为湿法纸幅并干燥所述纸幅以形成纸。在脱水之前,用GPAM聚合物和含硅微粒的组合处理的纤维悬浮液可具有混合到该纤维悬浮液中的一种或更多种任选的额外添加剂,例如絮凝剂和凝结剂。

[0008] US2011/0056640公开用于改善造纸中的滤水的方法,其包括添加有效量的阳离子GPAM至纤维素纤维的含水悬浮液中,其中使用包含大于10摩尔%的阳离子单体的原料聚合物制备GPAM产品。

[0009] 开发一种化学程序以提高造纸留着率/滤水率及还有纸强度性质二者将是有益的。此二合一程序将显著简化化学品的管理,导致操作者错误更少。此外,此程序还将降低化学品及还有泵送设备的成本。

发明内容

[0010] 在本发明中,令人惊讶地发现当将阴离子PAM与高阳离子电荷乙二醛化聚丙烯酰胺组合时,纸强度可得到显著提高。另外,还可应用该新程序来提高生产率。

[0011] 常规的GPAM产品通常含有少于0.3 meq/g电荷。结果,仅可施用低量的APAM,导致

低纸强度及还有弱留着/滤水性能。在更高的APAM剂量下,必须施用显著更高的GPAM剂量以确保净阳离子电荷,导致高施用成本。结果,常规的GPAM产品通常与阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)絮凝剂组合施用以促进留着/滤水。

[0012] 在本发明中,开发了具有高阳离子电荷密度的GPAM产品,其通常具有0.4 meq/g以上,例如约2.3 meq/g的阳离子电荷密度。阴离子聚丙烯酰胺(APAM)和所述高电荷乙二醛化聚丙烯酰胺(GPAM)的组合提供比用于各种类型的纸浆悬浮液的现有的商业程序显著更高的留着率/滤水率。如在本发明中所显示的,该新程序还显著提高纸强度性质超过现有的商品Fennobond 3000。该结果还展示本发明对于含有高pH和高碱度的纸浆悬浮液特别有效,其中GPAM单独不提供显著的强度益处。

[0013] 本发明提供用于在造纸过程中提高纸强度的组合物,所述组合物包含阴离子聚丙烯酰胺(APAM)和高电荷乙二醛化聚丙烯酰胺(GPAM),其中所述高电荷阳离子乙二醛化聚丙烯酰胺具有0.4 meq/g以上的阳离子电荷密度。

[0014] 本发明还提供用于在造纸过程中提高纸强度的方法,其包括:将所述包含阴离子聚丙烯酰胺(APAM)和高电荷乙二醛化聚丙烯酰胺(GPAM)的组合物添加至纸浆悬浮液中,其中所述高电荷阳离子乙二醛化聚丙烯酰胺具有0.4 meq/g以上的阳离子电荷密度,和使纸浆成形为纸。

[0015] 本发明还提供用于造纸的方法,其包括将所述包含阴离子聚丙烯酰胺(APAM)和高电荷乙二醛化聚丙烯酰胺(GPAM)的组合物添加至纸浆悬浮液中,其中所述高电荷阳离子乙二醛化聚丙烯酰胺具有0.4 meq/g以上的阳离子电荷密度,和使浆料成形为纸。

[0016] 本发明还提供用于在造纸过程中提高纸强度的方法,其包括:将所述包含阴离子聚丙烯酰胺(APAM)和高电荷乙二醛化聚丙烯酰胺(GPAM, glyoxylated polyacrylamide)的组合物添加至干燥的纸页中,其中所述高电荷阳离子乙二醛化聚丙烯酰胺具有0.4 meq/g以上的阳离子电荷密度。

[0017] 本发明还提供用所述方法获得的纸或纸浆产品。

[0018] 本发明提供若干优势。在本发明中,阳离子GPAM通过静电相互作用和共价键合二者与阴离子PAM形成含水复合物。相比之下,常规凝结剂仅通过静电相互作用与阴离子絮凝剂相互作用。阳离子GPAM和阴离子PAM之间的强相互作用提供超过常规留着程序的令人惊讶地优越的留着/滤水性能。

[0019] 本发明证明优选净阳离子电荷以实现良好的留着/滤水性能。此外,若GPAM的电荷密度较高,则需要较低的GPAM剂量以实现相当的或更好的留着/滤水性能。本发明可用于大多数纸种(paper grade),例如用于薄页纸、包装和纸板、新闻纸和印刷纸/书写纸,以改善抗张强度、耐破强度和表面强度。

[0020] 本发明的另一优势是其提高纸干强度和湿强度二者。因此,本发明消除了添加另一强度树脂的需要,引起花费降低及还有操作简化。

[0021] 本发明的另一优势是其对于含有高填料含量和高碱度水平的循环配料(recycled furnishes)特别有效。

[0022] 发明详述

[0023] 通常阳离子乙二醛化聚丙烯酰胺通过使乙二醛与阳离子聚丙烯酰胺原料聚合物在略微碱性水溶液中反应并在酸性条件下稳定来制备。该方法为本领域技术人员所知并例

如在所引用的文献中解释,所述文献通过引用全部并入本文。本发明的高电荷乙二醛化聚丙烯酰胺可用所述方法来获得。

[0024] 如本文所使用的“高电荷”乙二醛化聚丙烯酰胺是指具有0.4 meq/g以上的高阳离子电荷密度的GPAM产品。在一个实施例中,所述高阳离子电荷密度在约0.4-5.0 meq/g的范围内。在一个实施例中,所述高阳离子电荷密度在约0.6-5.0 meq/g的范围内。在一个实施例中,所述高阳离子电荷密度在约0.6-4.0 meq/g的范围内。在一个实施例中,所述高阳离子电荷密度在约0.8-3.5 meq/g的范围内。在一个实施例中,所述高阳离子电荷密度在约1-3 meq/g的范围内。

[0025] 阳离子乙二醛化聚丙烯酰胺包含阳离子单体和丙烯酰胺单体。在阳离子聚丙烯酰胺原料聚合物中的阳离子单体的量可在10-90重量%范围内。在一个实施例中,阳离子聚丙烯酰胺原料聚合物含有约20-70重量%的阳离子单体。阳离子乙二醛化聚丙烯酰胺可仅包含一种类型的阳离子单体,或其可包含多于一种类型的阳离子单体。

[0026] 在阳离子GPAM中的丙烯酰胺单体的量可在20-90重量%范围内。在一个实施例中,阳离子GPAM含有约30-80重量%的丙烯酰胺单体。所述丙烯酰胺可为丙烯酰胺或另一含伯胺的单体,例如甲基丙烯酰胺、乙基丙烯酰胺、N-乙基甲基丙烯酰胺、N-丁基甲基丙烯酰胺或N-乙基甲基丙烯酰胺或其组合。

[0027] 阳离子单体可为通常用于此类阳离子乙二醛化聚丙烯酰胺的任何合适的阳离子单体。阳离子单体的一般实例包括烯丙基胺、乙烯基胺、二烷基氨基烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯及它们的季盐或酸盐,包括但不限于,丙烯酸二甲基氨基乙酯甲基氯季盐(DMAEA.MCQ)、丙烯酸二甲基氨基乙酯甲基硫酸季盐(dimethylaminoethyl acrylate methyl sulfate quaternary salt)、丙烯酸二甲基氨基乙酯苄基氯季盐、丙烯酸二甲基氨基乙酯硫酸盐、丙烯酸二甲基氨基乙酯盐酸盐、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯甲基氯季盐、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯甲基硫酸季盐、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯苄基氯季盐、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯硫酸盐、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯盐酸盐、二烷基氨基烷基丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺和它们的季盐或酸盐,例如丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵、二甲基氨基丙基丙烯酰胺甲基硫酸季盐、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、甲基丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵、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、丙烯酸二乙基氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯、二烯丙基二乙基氯化铵。烷基可为C₁₋₄烷基。

[0028] 在一个实施例中,单体选自二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC)、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、2-甲基-5-乙烯基吡啶、2-乙烯基-N-甲基氯化吡啶、对乙烯基苄基三甲基氯化铵、对乙烯基苄基三甲基氯化铵、甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯、三甲基(对乙烯基苄基)氯化铵、对二甲基氨基乙基苯乙烯、二甲基氨基丙基丙烯酰胺、硫酸甲酯2-甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵(methylacroyloxyethyltrimethyl ammonium methylsulfate)、3-丙烯酰胺基-3-甲基丁基三甲基氯化铵、丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯、[2-(丙烯酰胺基)乙基]三甲基氯化铵、[2-(甲基丙烯酰胺基)乙基]三甲基氯化铵、[3-(丙烯酰胺基)丙基]三甲基氯化铵、[3-(甲基丙烯酰胺基)丙基]三甲基氯化铵、N-甲基-2-乙烯基吡啶盐、N-甲基-4-乙烯基吡啶盐、[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]-三甲基氯化铵、[3-(丙烯酰氧基)丙基]三甲基氯化铵、[3-(甲基丙烯酰氧基)丙基]三甲基氯化铵及其组

合。在一个具体实施例中,单体是二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC)。

[0029] 若阳离子聚丙烯酰胺的分子量过高或过低,则纸强度倾向于降低。在一个实施例中,高电荷乙二醛化聚丙烯酰胺的阳离子聚丙烯酰胺原料聚合物具有在500-1 000 000道尔顿范围内的分子量。在一个实施例中,高电荷乙二醛化聚丙烯酰胺的阳离子聚丙烯酰胺原料聚合物具有在1000-100 000道尔顿范围内的分子量。在一个实施例中,高电荷乙二醛化聚丙烯酰胺的阳离子聚丙烯酰胺原料聚合物具有在2000-30 000道尔顿范围内的分子量。在一个实施例中,高电荷乙二醛化聚丙烯酰胺的阳离子聚丙烯酰胺原料聚合物具有在3000-20 000道尔顿范围内的分子量。在一个实施例中,高电荷乙二醛化聚丙烯酰胺的阳离子聚丙烯酰胺原料聚合物具有在5000-15 000道尔顿范围内的分子量。

[0030] 在一个实施例中,GPAM可以干纸浆的0.01-2重量%的量存在。在一个实施例中,APAM可以干纸浆的0.01-1重量%的量存在。GPAM与APAM的比率可在0.01:1-1:0.01的范围内。在一个实施例中,GPAM与APAM的比率在0.1:1-1:0.1的范围内。在一个实施例中,GPAM与APAM的比率约为1:1。

[0031] 阴离子聚丙烯酰胺(APAM)是丙烯酰胺和阴离子单体的共聚物。阴离子单体的实例包括丙烯酸及其盐,例如丙烯酸钠和丙烯酸铵、甲基丙烯酸及其盐,例如甲基丙烯酸钠和甲基丙烯酸铵、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、AMPS的钠盐、乙烯基磺酸钠、苯乙烯磺酸盐、马来酸及其盐,例如钠盐和铵盐、磺酸盐、衣康酸盐、磺丙基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或这些或其它可聚合的羧酸或磺酸的其它水溶性或水分散性形式或其组合。

[0032] 在一个实施例中,阴离子聚丙烯酰胺具有在500-60 000 000道尔顿范围内的分子量。在一个实施例中,阴离子聚丙烯酰胺具有在500-30 000 000道尔顿范围内的分子量。在一个实施例中,阴离子聚丙烯酰胺具有在1000-1 000 000道尔顿范围内的分子量。在一个实施例中,阴离子聚丙烯酰胺具有100 000-500 000道尔顿范围内的分子量。在一个实施例中,阴离子聚丙烯酰胺具有约300 000道尔顿的分子量。阴离子聚丙烯酰胺可具有在约-1--2 meq/g范围内,诸如例如约-1.3 meq/g的电荷密度。

[0033] 所述组合物通常作为水溶液存在,所述水溶液可含有至少10% (w/w)的包含APAM和GPAM的组合物。在一个实施例中,所述水溶液含有至少25% (w/w)的包含APAM和GPAM的组合物。因为APAM和GPAM在混合之后即刻反应,并且所形成的组合物可能不稳定,所以通常在使用之前即时制备所述组合物。在一个实施例中,原位制备所述组合物。在另一实施例中,现场制备所述组合物。“现场”意指与组合物的目标施用分开进行制备,并且在制备之后将使所获得的组合物立即用于目标。原位意指“在反应混合物中”,例如在处理过程中。

[0034] 在一个具体实施例中,在水溶液中,所述组合物不含除了所述APAM和所述GPAM之外的其它组分,即,在水溶液中,所述组合物由所述APAM和所述GPAM组成。

[0035] 本发明对于含有高pH和高碱度的纸浆悬浮液特别有效。所述高pH是指6.5以上的pH,例如至少7.0、或至少7.5的pH。所述高碱度是指至少30 ppm、例如60 ppm以上、例如至少90 ppm以上的碱浓度。

[0036] 可在任何合适的位置处(例如在任何合适的湿部位置处)将所述包含APAM和GPAM的组合物添加至纸浆或纸中,例如添加至纸浆悬浮液中,以生产强度提高的纸或纸浆产品。所述纸浆悬浮液还可称为液体浆。可在通常添加此类强度添加剂的任何点将组合物添加至造纸过程中。优选将组合物作为水溶液添加。可在形成纸之前、期间或之后的任何

时间添加组合物。此类时间点或位置的实例包括在精磨纸浆之前或之后、在混合浆泵处、在流浆箱之前或在流浆箱处、或通过喷雾、印刷、涂布或浸渍在纸幅上、或例如通过槽法施胶至预成形纸、或例如通过喷雾在干燥的纸页上。如本文使用的“强度体系”通常是指所述组合物及其变体。

[0037] 在示例性实施方式中,所述方法包括将组合物添加至液体浆或纸浆悬浮液中,其可用于生产纸产品。结果,所述强度体系分散于整个所得的纸产品。

[0038] 在示例性实施方式中,所述方法包括以下步骤:形成纤维素纤维的含水悬浮液,例如纸浆,将一定量的组合物添加至所述悬浮液中,使纤维素纤维成形为纸页并干燥纸页以生产纸页。

[0039] 在示例性实施方式中,所述方法包括将所述组合物添加或施用至预成形纸页或干燥纸页上。

[0040] 在包括GPAM和APAM的强度体系的示例性实施方式中,可首先将各组分组合,并随后施用至纸幅或纤维上,或可同时或以任一次序按顺序施用两种组分。在已将两种组分施用至纸幅之后,干燥纸幅或纤维并将其充分加热以实现两种化合物之间所需的相互作用。

[0041] 仅举例而言,强度体系(或其组分)的施用可通过以下方法中的任一种或其组合来施用。在示例性实施方式中,所述方法可包括例如通过在进入流浆箱之前将化合物注射到纸浆中来将强度体系(或其组分)直接添加到纤维质纸浆中。在示例性实施方式中,所述纸浆可为约0.1重量%至约50重量%、约0.2%至10%、约0.3%至约5%、或约0.4%至约4%。

[0042] 在示例性实施方式中,所述方法可包括将强度体系(或其组分)喷雾至纤维质纸幅上。例如,可将喷嘴安装在移动纸幅上方以向可为潮湿或基本上干的纸幅施用所需剂量的溶液。

[0043] 在示例性实施方式中,所述方法可包括通过喷雾或其它方式向移动的带或织物施用强度体系(或其组分),其反过来接触薄页纸幅以向该纸幅施用化学品,例如在WO 01/49937中所公开的。

[0044] 在示例性实施方式中,所述方法可包括例如通过胶版印刷、凹版印刷、柔性版印刷、喷墨印刷、任何种类的数字式印刷等等将强度体系(或其组分)印刷到纸幅上。

[0045] 在示例性实施方式中,所述方法可包括例如通过刮涂、气刀涂布、短驻留涂布、铸涂等等将强度体系(或其组分)涂布到纸幅的一个或两个表面上。

[0046] 在示例性实施方式中,所述方法可包括从模头(die head)挤出溶液、分散液或乳液、或粘性混合物形式的强度体系(或其组分)。

[0047] 在示例性实施方式中,所述方法可包括将强度体系(或其组分)施用至个体化纤维上。例如,可将粉碎或急骤干燥的纤维夹带在与所述化合物的气溶胶或喷雾组合的空气流中,以在结合到纸幅或其它纤维质产品中之前处理各纤维。

[0048] 在示例性实施方式中,所述方法可包括用强度体系(或其组分)的溶液或浆料浸渍湿纸幅或干纸幅,其中所述强度体系(或其组分)渗透显著的距离进入纸幅厚度,例如约20%或更多的纸幅厚度、约30%或更多、和约70%或更多的纸幅厚度,包括在整个其厚度的全部范围完全渗透纸幅。

[0049] 在示例性实施方式中,用于浸渍潮湿纸幅的方法可包括使用由Black Clawson Corp., Watertown, N.Y.生产的Hydra-Sizer®系统,如在“New Technology to Apply

Starch and Other Additives,” Pulp and Paper Canada, 100 (2): T42-T44 (1999年2月)中所描述。该系统包括模具、可调节的支撑结构、捕集槽和添加剂供应系统。产生一薄幕状下行的液体或浆料,其接触在其之下的移动纸幅。据说可实现宽范围的涂布材料施用剂量,伴随良好的流动性。所述系统还可应用于幕涂相对干的纸幅,例如恰好在起皱之前或在起皱之后的纸幅。

[0050] 在示例性实施方式中,所述方法可包括将强度体系(或其组分)泡沫施用至纤维质纸幅上(如泡沫整饰),用于局部施用或用于在压差的影响下使添加剂浸渍进入纸幅中(如泡沫的真空辅助浸渍)。添加剂(例如粘合剂)的泡沫施用的原理描述于以下出版物:F. Clifford, “Foam Finishing Technology: The Controlled Application of Chemicals to a Moving Substrate,” *Textile Chemist and Colorist*, 第10卷, 第12期, 1978, 第37-40页;C. W. Aurich, “Uniqueness in Foam Application” Proc. 1992 *Tappi Nonwovens Conference*, Tappi Press, Atlanta, Georgia, 1992, 第15-19页;W. Hartmann, “Application Techniques for Foam Dyeing & Finishing”, *Canadian Textile Journal*, 1980年4月, 第55页;美国专利第4297860号和美国专利第4773110号,其各自通过引用并入本文。

[0051] 在示例性实施方式中,所述方法可包括将含有强度体系(或其组分)的溶液填塞进入现有的纤维质纸幅中。

[0052] 在示例性实施方式中,所述方法可包括强度体系(或其组分)的溶液的辊流体喂料用于施用至纸幅。

[0053] 当施用至纸幅的表面时,本公开的示例性实施方式可包括纸强度体系(如PAE聚合物和,任选地,醛官能化的聚合物树脂)的局部施用,其可在杨克式干燥之前或在干燥期间,和任选地在最终真空脱水已被实施之后在初期纸幅(embryonic web)上发生。

[0054] 本发明的方法可应用至任何种类的造纸过程。包括所有合适种类和等级的纸,例如牛皮纸、亚硫酸盐浆纸、半化学纸等等,包括使用漂白纸浆、未漂纸浆或其组合生产的纸。

[0055] 同样,可使用本发明的方法处理任何合适种类的纸浆。这些包括例如原浆和/或回收的纸浆,例如亚硫酸盐原浆、损纸浆(broke pulp)、硬木牛皮纸浆、针叶木牛皮纸浆、旧瓦楞纸箱(OCC)、此类纸浆的混合物等等。还可应用任何机械制浆方法,例如热法机械浆(TMP)、磨石磨(SOW)木浆、或预热法木片化学机械浆(CTMP)。不同类型的纸浆要求不同类型的纸,尽管很多纸可使用数种不同类型的纸浆和回收(recycled/recovered)纸的组合或“共混”。通常纸浆是指含有纤维素纤维的含水悬浮液。

[0056] 本发明还提供用本文描述的方法获得的纸或纸浆产品。所述产品可为例如纸页、纸板、薄页纸或墙壁纸板。纸产品包括例如所有等级的纸、新闻纸、挂面纸板、瓦楞原纸和牛皮纸,以及其它纸材料。薄页纸的具体实例包括卫生纸(hygienic tissue paper)、化妆纸、毛巾纸、包装纸、薄卫生纸(toilet tissue)、餐巾纸等等。通过分析产品中的APAM和GPAM的含量,用本发明的方法获得的纸或纸浆产品可区别于任何其它纸或纸浆产品。

[0057] 接下来通过以下实施例来例示本发明,其中二烯丙基二甲基氯化铵用作GPAM的阳离子单体,且Fennobond 85用作APAM。在实施例中解释的一般概念也可应用于其它类型的GPAM和APAM。

实施例

[0058] 乙二醛化聚丙烯酰胺样品

[0059] 如在美国专利3556932、4605702和8435382以及美国专利申请20090071618中所讨论的,通过丙烯酰胺-二甲基二烯丙基氯化铵共聚物原料聚合物和乙二醛之间的交联反应制备高电荷乙二醛化聚丙烯酰胺 (GPAM) 样品。表1显示GPAM样品的性质。

[0060] 表1. GPAM性质

[0061]

样品	原料聚合物 Mw (Da)	原料聚合物 DADMAC 含量 (wt%)	GPAM 活性物质含量 (wt%)	GPAM 粘度 (cps)	GPAM 电荷密度 (meq/g)
样品 1 Fennobond 3000	NA	10	7	20	+0.3
GPAM 样品 2	10000	58	14	22	+2.3

[0062] 阴离子聚丙烯酰胺

[0063] FENNOBOND 85是具有约300 000道尔顿的分子量和大约-1.3 meq/g的电荷密度的商业阴离子聚丙烯酰胺。

[0064] 电荷滴定

[0065] 首先使用去离子水将所有强度树脂稀释至1.0 重量%,并使用稀HCl或NaOH将pH调节至7.0。然后,将0.5 g的经稀释的强度树脂和9.5 g的DI水添加至Mutek电荷滴定仪中。0.001 meq PVSK溶液用作阳离子强度树脂的滴定剂,并且0.001 meq 聚DADMAC溶液用作阴离子强度树脂的滴定剂。记录用于将溶液电荷转化成中性的滴定剂的量。相应地计算产物的电荷密度,并且结果在表1中给出。

[0066] 手工纸制备

[0067] 使用漂白硬木和漂白针叶木的纸浆混合物制备手工纸。去离子水用于配料制备,并添加额外150 ppm的硫酸钠和35 ppm的氯化钙。在用悬空 (overhead) 搅拌器混合时,用经去离子水稀释至1%重量%的各种强度试剂样品 (下述) 处理含有8.7 g的纤维素纤维的一批0.6%固体。在添加强度试剂之后,将液体浆混合30秒。随后,使用标准(8" x 8") Nobel & Woods手工纸模具形成4张3 g纸页,以52 lbs/3000 ft² (0.51 Pa) 的定量为目标。将手工纸在约15 psig下在气动辊式挤浆机 (pneumatic roll press) 的压区中的毛毯之间挤压,并于110°C在回转式干燥器上干燥。将纸样品在110°C的温度下用烘箱熟化10分钟,随后在标准TAPPI控制室中过夜进行调整处理。

[0068] 干抗张强度试验

[0069] 通过向样品施加恒速拉伸并记录断裂样本所需的每单位宽度的力来测量抗张强度。该步骤参考TAPPI试验方法T494 (2001),其通过引用并入本文,并如所述进行改进。

[0070] 初始湿抗张强度试验

[0071] 该试验方法用于测定已与水接触2秒的纸或纸板的初始湿抗张强度。将1英寸宽的纸条样品置于拉力试验机中,并用蒸馏水通过漆刷润湿试条两侧。在2秒的接触时间之后,如在TAPPI试验方法494 (2001) 的6.8-6.10中所阐述拉伸试条。初始湿抗张强度可用于评估薄纸产品、毛巾纸和其它在加工或使用期间经受应力同时立即润湿的纸的性能特征。该方法参考美国专利4233411,其通过引用并入本文,并如所述进行改进。

[0072] 永久湿抗张强度试验

[0073] 该试验方法用于测定已与水接触30分钟的延长期的纸或纸板的湿抗张强度。将1英寸宽的纸条样品浸入水中30分钟并置于拉力试验机上。如在TAPPI试验方法494 (2001) 的6.8-6.10中所阐述拉伸试条。低永久湿抗张强度指示纸产品可在没有大量机械能的情况下在水中再制浆,或容易分散在水中而不堵塞污水系统。

[0074] 结果和讨论

[0075] 已广泛接受GPAM性能取决于纸浆悬浮液中的碱度水平。增加碱度水平通常降低自GPAM产品的纸强度提高。如在表3中所显示,在pH 7.5下具有100 ppm碱度的情况下,9 lb/ton FENNOBOND 3000不提供任何强度提高。相比之下,FENNOBOND 85和实施例2的组合导致高的干抗张强度提高和高的湿抗张强度提高二者。此外,强度提高取决于GPAM与FENNOBOND 85的重量比。在1:1的比率下,纸产品显示最高的干抗张强度及还有最高的湿抗张强度。GPAM产品含有醛官能团,其可与APAM丙烯酰胺官能团共价反应。在混合之后,阳离子GPAM和APAM经由静电相互作用及还有共价相互作用二者形成强复合物。如在表3中所展示,在最佳GPAM/APAM比率下该强复合物形成提供最高的强度提高。

[0076] 在较低比率下,不存在足够的醛基以提高纸强度。在较高比率下,不存在足够的APAM以与GPAM形成复合物。对于工业应用,常规的GPAM产品通常应用于生产包装和纸板(P&B)纸种。这些等级的纤维资源通常为回收的旧瓦楞纸箱纸板(OCC),其含有高填料含量和高碱度水平。高电荷GPAM和APAM的组合可应用于该应用以进一步提高纸强度。另外,该新程序还可应用于增加生产率、节约单独的留着/滤水程序和相关的泵送设备的成本。

[0077] 聚酰胺型胺表氯醇(Polyamidoamine ephichlorohydrin, PAE)树脂通常用于提高纸湿强度。但是,大多数商业PAE树脂含有被认为是致癌物质的可吸收的有机-卤素化合物(AOX)。造纸工业中一直在致力于开发非PAE纸湿强度树脂。本发明中的高电荷GPAM和APAM的组合提供提高纸湿强度的备选的途径,特别用于使用含有高碱度水平的回收配料的造纸厂。

[0078] 表2. 强度产品的电荷密度

[0079]

产品	电荷密度 (meq/g)
Fennobond 85	-1.29
Fennobond 3000	+0.29
样品2	+2.25

[0080] 表3. 在高碱度下的纸强度. 碱度 = 100 ppm, 50% 硬木 + 50% 针叶木, 加拿大标准游离度 = 450 ml, pH = 7.5。

[0081]

样品	强度树脂 的电荷密 度 (meq/g)	干抗张强 度 (lb/in)	干抗张强 度提高 (%)	初始湿抗张 强度 (lb/in)	永久湿抗张 强度 (lb/in)
空白		20.1±0.8	NA	0.9±0.1	0.3±0.1
9 lb/ton Fennobond 3000	+0.29	19.3±0.5	0	0.8±0.1	0.5±0.1
6.8 lb/ton 实施例 2 – 2.2 lb/ton Fennobond 85	+1.38	24.1±0.9	19.9	1.5±0.6	1.4±0.1
4.5 lb/ton 实施例 2 – 4.5 lb/ton Fennobond 85	+0.48	24.5±0.5	21.9	1.9±0.1	1.7±0.1
3.2 lb/ton 实施例 2 – 5.8 lb/ton Fennobond 85	0	23.4±0.5	16.4%	1.0±0.1	0.5±0.1