



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103201348 B

(45)授权公告日 2017.02.15

(21)申请号 201180053093.9

(22)申请日 2011.10.31

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103201348 A

(43)申请公布日 2013.07.10

(30)优先权数据

61/410,483 2010.11.05 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.05.03

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/058620 2011.10.31

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/061305 EN 2012.05.10

(73)专利权人 索理思科技开曼公司

地址 瑞士沙夫豪森

(72)发明人 S·伯卡尔 M·C·皮特曼

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

代理人 谭邦会

(51)Int.Cl.

G09D 133/00(2006.01)

G09D 133/14(2006.01)

G08L 3/00(2006.01)

G09D 133/26(2006.01)

(56)对比文件

US 3542707 ,1970.11.24,

CN 1300309 A,2001.06.20,

CN 1194018 A,1998.09.23,

CN 1849425 A,2006.10.18,

US 4818341 ,1989.04.04,

US 7732525 B2,2010.06.08,

审查员 姚川

权利要求书2页 说明书10页

(54)发明名称

用于改进纸张强度的聚合物的表面施用

(57)摘要

本发明公开了稳定的涂布组合物。所述组合物包含阳离子聚合物、淀粉和稳定剂的水溶液。还公开了使用所述涂布组合物来改进纸张的干强度的方法。

1. 一种用于已形成的纤维素基材的干强度改进的涂布组合物,其包含a)由0.01至100摩尔%的一种或多种阳离子单体制备的阳离子型聚合物,其中所述阳离子单体选自N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、烯丙胺、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基丙酯、丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵、丙基甲基丙烯酰胺基三甲基氯化铵、二甲基烯丙胺、二烯丙胺、乙烯胺、和任选存在的选自以下的共聚单体:丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、及它们的组合、组分b)天然或衍生的淀粉、和任选存在的组分c)粘度调节化学品;其中所述粘度调节化学品选自脂肪酸、乙氧基化烷基酚、烷基胺氧化物、磺化琥珀酸烷基酯、木质素磺酸酯、烷基硫酸酯和盐,其中所述组合物是不含沉淀物、凝结物或胶凝物的溶液,其中所述组合物在温度60℃下使用#2转子的布氏粘度小于800cP,并且其中所述组合物被施用至已形成的纤维素基材的表面。

2. 权利要求1的涂布组合物,其中组分a)与组分b)之比为1:105至1:0.5。

3. 权利要求1的涂布组合物,其中组分b)与组分c)之比为1:1至1:0.01。

4. 权利要求1的涂布组合物,其中组分a)阳离子聚合物包含4至100摩尔%的阳离子型单体。

5. 权利要求4的涂布组合物,其中组分a)阳离子聚合物包含7至100摩尔%的阳离子型单体。

6. 权利要求5的涂布组合物,其中组分a)阳离子聚合物包含15至50摩尔%的阳离子型单体。

7. 权利要求1的涂布组合物,其中组分a)的重均分子量为10,000至1,000,000道尔顿。

8. 权利要求1的涂布组合物,其中组分a)的重均分子量为50,000至600,000道尔顿。

9. 权利要求1的涂布组合物,其中组分a)的重均分子量为100,000至250,000道尔顿。

10. 权利要求1的涂布组合物,其中交联单体被结合入组分a)中,其中所述交联单体选自二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二乙二醇酯、亚甲基双丙烯酰胺、亚甲基-双-(甲基)丙烯酰胺、亚乙基-双-(甲基)丙烯酰胺和六亚甲基-双-(甲基)丙烯酰胺,并且其中所述交联单体以小于1摩尔%结合入所述聚合物中。

11. 权利要求1的涂布组合物,其中所述组分b)为未改性或改性的淀粉,并且其选自玉米淀粉、大米淀粉、马铃薯淀粉、小麦淀粉、木薯淀粉及它们的组合。

12. 权利要求1的涂布组合物,其中所述组合物的粘度在温度60℃下小于500cP。

13. 一种制造具有改进的干强度的纸张的方法,其包括在已形成的纸张上涂布权利要求1的组合物,将所述组合物施用至所述已形成的纸张。

14. 权利要求13的方法,其中以0.5g/m²至20g/m²的量将所述组合物施用至所形成的纸张。

15. 权利要求14的方法,其中以1至10g/m²的量将所述组合物施用至所形成的纸张。

16. 权利要求15的方法,其中以2至5g/m²的量将所述组合物施用至所形成的纸张。

17. 权利要求13的方法,其中组分a)与组分b)之比为1:105至1:0.5,其中组分b)与组分c)之比为1:1至1:0.01,其中组分a)阳离子聚合物包含4至100摩尔的阳离子型单体,其中组分a)由一种或多种阳离子型单体制备,并且其中至少一种阳离子型单体选自N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、烯丙胺、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、

(甲基)丙烯酸二乙基氨乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨丙酯、丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵、丙基甲基丙烯酰胺基三甲基氯化铵、二甲基烯丙胺、二烯丙胺、乙烯胺、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基苯甲酸、乙烯基磺酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸及它们的组合。

18. 权利要求17的方法, 其中组分a) 聚合物还包含选自以下的共聚单体: 丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基苯甲酸、乙烯基磺酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸及它们的组合。

19. 权利要求1的涂布组合物, 其中组分a) 聚合物还包含选自以下的共聚单体: 丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基苯甲酸、乙烯基磺酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸及它们的组合。

20. 权利要求1的涂布组合物, 其中以1至10g/m²的量将所述组合物施用至所形成的纤维素基材的表面。

21. 权利要求20的涂布组合物, 其中以2至5g/m²的量将所述组合物施用至所形成的纤维素基材的表面。

用于改进纸张强度的聚合物的表面施用

技术领域

[0001] 本发明涉及用于纸张的表面施用的强度添加剂和用于制备这些添加剂的方法。特别地,本发明涉及表面强度添加剂,其包含丙烯酰胺聚合物或其与阳离子型乙烯基单体或阳离子型烯丙基单体或乙烯基甲酰胺的共聚物,或它们的水解产物。与表面施用的淀粉一起,这些添加剂向纸张提供优异的顶破(bursting)强度、抗压强度和其它此类性质。

背景技术

[0002] 经济和环境需求推动纸张工业增加其对再生纤维的使用。使用再生纸的优点是节约成本、较少精制、容易获得和环境可持续性。然而,增加通过再生过程的次数使得再生纤维逐渐地变短并且更坚硬,导致纸浆强度以及纤维-纤维粘结强度的降低。强度是用于包装级纸张的整体性参数。恢复再生过程中的强度损失的一个方法是通过进一步精制,但在再生纤维的情况下,精制方法具有十分有限的窗口。另一个方法是在造纸过程中利用强度化学品。然而,再生添加剂的干扰、纸张的均匀形成、滤过性和生产率是需要纳入考虑的主要因素。

[0003] 可以在纸片形成之前将添加剂加入纸浆浆液以改进机器运行性、生产率和纸张性质。这些包括湿强度和干强度添加剂(如阳离子型和阴离子型聚丙烯酰胺、具有表卤醇的官能化聚酰胺、聚乙烯胺)、助留剂和助滤剂(如明矾、聚亚烷基胺)、消泡剂、控制树脂和胶粘物的填料。还可添加赋予疏水性质的各种施胶剂、烷基烯酮二聚体(AKD)和烷基琥珀酸酐(ASA)。

[0004] 用于增强成品纸片的干强度的常用湿部添加剂为淀粉或瓜尔胶。为了淀粉性能而对淀粉的改性已有详细记载。用于强度应用的淀粉的选择和类型因区域而异,并且取决于其成本和可获得性(参见“Starch and Starch Products in Paper Coating,” R.L.Kearney和H.W.Maurer,Ed.1990年)。

[0005] 已采用交联淀粉以改进其强度增强性质。例如,Huang等人描述了在造纸过程中使用含硼化合物以交联淀粉,以产生改进的物理和机械性能(W02004/027,149A1)。交联的淀粉组合物包含通过在胶凝过程中使淀粉浆液与硼酸或硼酸锌反应而形成的反应产物。

[0006] 授予Floyd等人的美国专利US6,303,000公开与乙二醛树脂交联的胶凝淀粉组合物及其在造纸中的用途。在淀粉胶凝化过程中,淀粉与封端的乙二醛反应,这产生淀粉交联,并且在纸片形成之前将该混合物加入纸浆浆液。这些特定淀粉的交联化合物的局限在于可改进耐压性,但耐穿刺性往往不佳。

[0007] 尤其在由再生纤维制成的纸张中,为了改进纸张强度而在湿部添加的强度添加剂包括基于丙烯酰胺的两性聚合物和凝聚(coacervate)技术。前者的例子描述于授予Oguni的美国专利US5,698,627中,该专利教导了基于丙烯酰胺的两性共聚物的合成,该共聚物可改进再生瓦楞基纸的游离度、驻留性和干强度。凝聚技术的实例描述于美国专利US6,294,645中。该湿部干强度体系由依次加入纸浆浆液的低电荷聚酰氨基胺-环氧氯丙烷和阴离子型聚丙烯酰胺构成。

[0008] 聚乙烯胺已被用作造纸过程中的干强度和湿强度添加剂、以及助留剂和助滤剂。由于胺官能团的高密度,该聚合物拥有较高的电荷密度,并且最终在纤维素纤维和聚合物链之间具有增强的氢键。Weisgerber等人在美国专利US2,721,140中公开了将通过聚乙烯基N-邻苯二甲基酰亚胺水解制备的聚乙烯胺用作造纸用的湿强度添加剂。Tanaka和Ödberg在J.Polym.Sci.Part A:Polymer Chemistry1989,(27)4329-4339中描述一种经由聚丙烯酰胺的Hoffman反应来制备聚乙烯胺的方法。授予Luu等人的美国专利US5,961,782公开了使用聚乙烯胺制成可交联的起绉粘合剂配制物。Niessner等人在美国专利US6,159,340中公开了将聚乙烯胺用作纸张和纸板生产中的干强度和湿强度添加剂。美国专利US4,421,602、6,616,807和6,797,785公开了将聚乙烯胺用作造纸中的助滤剂、絮凝剂和助留剂。

[0009] 来自再生工艺的过量阴离子型废物的干扰与较差的纤维质量一起需要显著增大的添加剂水平。除了高成本之外,湿部添加剂会达到平台性能,也就是说,更多的化学品也不会提供提高的性能。造纸从业者通过在纸张形成之后施用添加剂已克服了这些缺陷。所采用的技术包括计量施胶压榨、池式(puddle)施胶压榨、喷涂、辊涂机、刮刀涂布机和气刀涂布机。常用的涂布或表面施胶添加剂是聚丙烯酸乳液、各种粒径的聚(苯乙烯-丁二烯)共聚乳液、聚(乙酸乙烯酯)和聚乙烯醇。因为这些添加剂具有良好的成膜性质,所以它们通常用于向各种液体赋予一定量的耐久性。

[0010] 最常施用的表面添加剂为淀粉。淀粉的过量使用可能对其它纸张性质如折裂以及生产率如更高能量的干燥具有不利影响。因为淀粉的施胶压榨应用是机上操作,所以干扰施胶压榨操作的任何问题都有可能干扰整个造纸机操作。

[0011] 可以在纸片的施胶压榨处理中施用的淀粉的量(即纸片的湿拾取量)取决于施胶压榨条件、淀粉溶液的粘度和淀粉溶液对纸片的渗透性(授予Prior的US4,191,610)。施胶压榨淀粉的改性通常将官能团引入淀粉分子,并且可以降低其粘度。在施胶压榨处理中可以经济实用地施用的改性淀粉的最大量为约 $10\text{g}/\text{m}^2$,对于未改性或天然或高粘度淀粉的最大量为 $5\text{g}/\text{m}^2$ 。美国专利US5,242,545公开了在较高温度下进行施胶压榨处理和增加施胶压榨辊隙压力,淀粉负载量可以增加至 $17\text{--}20\text{g}/\text{m}^2$ 。此外,W02006/027,632A2教导了常规制浆过程的黑液废料流中所含的木质素磺酸盐可与淀粉混合,以降低施胶压榨溶液的粘度,并且允许在施胶压榨处理中对纸张施用较高的固体含量,从而有助于在纸片干燥过程中节省能量。

[0012] 授予Smigo等人的美国专利US5,281,307公开了使用经乙二醛交联的乙烯醇和乙烯基胺共聚物来进行干部(dry end)施用。将Whatman滤纸浸没在聚合物溶液中和后续的干燥显示出纸张性质的改进。

[0013] 在上述湿部强度添加剂中,许多可用于干部。虽然湿部强度体系的组分被依次加入纸浆浆液,其缓和各组分间的可能的不相容性,但表面施用的强度添加剂体系的各组分需要组合为单一稳定的溶液。由于淀粉几乎总是干强度体系的组分,所以当与淀粉组合时,其它组分需要具有溶液稳定性,即无沉淀、无凝胶形成或无严重的粘度增大。预期释放乙二醛的化学品和含乙二醛的聚合物是相容的,因为它们的交联活化通常需要直至造纸机的干部才能遇到的温度(美国专利US申请2005/0161182A1)。美国专利US申请2005/0287385公开苯乙烯/丁二烯胶乳涂布组合物,当施用至已形成的基本上干燥的纸张时,所述组合物提供

增强的抗压强度。当表面施用的淀粉是阴离子型的,并且与高度阳离子型干强度试剂如聚乙烯胺组合时,可形成沉淀或凝胶。

发明内容

[0014] 本发明涉及一种稳定的干强度组合物及其对已形成的纸张基材的施用。特别地,所述组合物包含组分a)由一种或多种相容的单体制备的阳离子聚合物;组分b)天然或衍生的预煮淀粉;和任选存在的组分c)粘度调节剂。组分a)与组分b)组合并施用至已形成的纸张以提高已形成的纸张的表面干强度。组分a)可以由7-100摩尔%、优选10-80摩尔%,并且更优选20-65摩尔%的阳离子型单体制备,其余的摩尔百分比的大部分为非离子型的。少量交联剂也可以用于制备组分a)。组分a)、组分b)和任选存在的组分c)的混合物可以通过任何化学处理方法施用至已形成的纸张,所述方法包括计量施胶压榨、池式施胶压榨、喷涂、辊涂机、刮刀涂布机和气刀涂布机。不希望受理论约束,本发明提出来自聚合物的阳离子型官能团可与纸纤维和淀粉分子形成氢键而产生改进的淀粉性能。本发明允许在造纸机的干部施用该组合物,向造纸商提供所有附随的优点。

具体实施方式

[0015] 本发明提供了一种组合物,当施用至形成的纸张基材时;所述组合物可增强纸张的干强度。所述组合物包含组分a)由一种或多种阳离子型单体和丙烯酰胺型中性单体制备的均聚物或共聚物,其中a)由至少0.01至100摩尔%的阳离子型单体、优选4至100摩尔%的阳离子型单体、优选7至100摩尔%的阳离子型单体、优选7至60摩尔%的阳离子型单体,并且更优选15至50摩尔%的阳离子型单体制备,其余的摩尔百分比的大部分为中性丙烯酰胺或丙烯酸酯型单体。组分a)中可以使用少量交联剂或其它单体。特别地,所述组合物包含组分a)由一种或多种相容的末端烯烃单体制备的阳离子聚合物;组分b)天然或衍生的淀粉;和任选存在的组分c)粘度调节化学品。

[0016] 基于丙烯酰胺的均聚物和其与官能化的乙烯基单体的共聚物的制备是本领域技术人员公知的,并且在各种期刊论文、专利和书籍中有详细讨论。通过使用生成自由基的引发体系的方法使丙烯酰胺自由基聚合是公知并被记载的。两类常用的自由基聚合引发剂优选可用于制备所公开的组合物:热均裂解离引发剂和还原-氧化引发剂。前一类包括含偶氮或过氧化物的引发剂,例如2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐、2,2'-偶氮二(2-甲基丙脒)、过氧化苯甲酰、叔丁基氢过氧化物和叔丁基过氧化物。后一类包括氧化剂(过硫酸盐和过氧化物、过碳酸盐)与合适的还原剂如亚铁盐或亚硫酸盐的组合。获得分子量和多分散性适用于本发明的含丙烯酰胺的聚合物和共聚物的一种方法公开于美国专利US6,939,443中。

[0017] 适于组分a)的阳离子聚合物具有10,000至约1,000,000道尔顿,优选50,000至约600,000道尔顿的分子量范围,更优选100,000至约250,000道尔顿的范围。

[0018] 具有末端烯烃官能团的组分a)的优选单体包括但不限于(甲基)丙烯酸二甲基氨乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨乙酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨丙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨丙酯、N,N-二甲基氨丙基(甲基)丙烯酰胺、丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵、丙基甲基丙烯酰胺基三甲基氯化铵、二烷基烯丙胺、二烯丙胺和烯丙胺。

[0019] 组分a)的优选共聚单体包括但不限于丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、丙烯酸。可以在水解时提供阳离子电荷的其它单体包括N-乙基甲酰胺、N-乙基乙酰胺和乙烯基N-邻苯二甲基酰亚胺。可以在重排时提供阳离子电荷的其它聚合物可以衍生自丙烯酰胺。

[0020] 通过结合入单体,可以将交联结构引入组分a),所述单体优选自二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二乙二醇酯、亚甲基双丙烯酰胺、亚甲基-双-(甲基)丙烯酰胺、亚乙基-双-(甲基)丙烯酰胺、六亚甲基-双-(甲基)丙烯酰胺和二乙烯基苯。

[0021] 组分a)聚合物包含0.01至100摩尔%的阳离子型单体,优选4-100摩尔%的阳离子型单体,优选7-100摩尔%的阳离子型单体,优选7-60摩尔%的阳离子型单体,并且更优选15-50摩尔%阳离子型单体。

[0022] 在一个优选的实施方案中,组分a)含有至少7-至多100摩尔%的阳离子型单体、0-1摩尔%的交联单体,其余是来自上述中性丙烯酰胺或丙烯酸酯型单体之一。

[0023] 来自包括但不限于玉米、大米、马铃薯、小麦和木薯的易得植物源的各种淀粉的任一种可以用于本发明的组分b)。可以按包括氧化、葡聚糖水解酶降解和阳离子化的任何常用方式使淀粉改性。本发明的优选淀粉类型为氧化的木薯淀粉。

[0024] 组分c)可以选自可稳定聚合物溶液并降低粘度积累的化合物种类。可用的材料为阴离子型、阳离子型或中性表面活性剂,例如脂肪酸、乙氧基化烷基酚、烷基胺氧化物、磺化琥珀酸烷基酯、木质素磺酸酯、烷基硫酸酯和盐。

[0025] 优选将组分a)和组分c)加入预煮淀粉浆液,或可选地在胶凝化过程之前添加。

[0026] 本发明涉及制造干强度改进的纸张的方法。所述方法包括将本发明组合物施用至已形成的纸张。所述组合物包含组分a)阳离子聚合物、组分b)淀粉和任选存在的组分c)。

[0027] 所述组合物一般在造纸机的干部处施用。

[0028] 本发明可以应用于得益于干强度增强的各等级纸张中的任一种,包括袋子、盒板、复印纸、容器板、瓦楞原纸(corrugating medium)、文件夹、新闻纸、纸板、包装板、印刷纸和书写纸以及出版纸。这些纸张等级可以包含任何常规的纸浆纤维,其包括碎木纸浆纤维、牛皮纸浆纤维、硫酸盐纸浆纤维、机械纸浆纤维和再生纸浆纤维。本发明可以通过任何化学处理方法施用至已形成的纸张,所述方法包括计量施胶压榨、池式施胶压榨、喷涂、辊涂机、刮刀涂布机和气刀涂布机。本发明的施用点处的温度为室温至80℃、优选40℃至70℃,并且更优选50℃至65℃。

[0029] 在本发明的一个优选实施方案中,所用组分a)至组分c)中每个组分的量应通过充分考虑所得纸张涂布组合物的性能和溶液稳定性来确定。

[0030] 对本发明的功能非常重要是其溶液的稳定性,这是指不存在在使用过程中可导致在造纸机上沉积的沉淀物、凝结物或胶凝物。另外,所述涂布组合物需要使其可以被泵送至造纸机,并铺展在基材表面上的粘度。在使用的条件下,所述组合物的优选粘度小于1000cP,优选小于800cP,优选在10至500cP之间,并且更优选在10至200cP之间。在施用点处,在温度为60℃或小于60℃下,组合物粘度为5至1000cP,优选在10至800cP之间,优选在10至600cP之间,并且更优选在10至100cP之间。优选地,该粘度在60℃下小于1000cP,优选在60℃下小于800cP,优选在60℃下小于500cP。

[0031] 组分a)和组分b)之比可以为1:105至1:0.5,优选1:52至1:1,并且更优选为1:20至1:5。如果必要,可以添加任选组分c),组分b)和组分c)之比可以为1:1至1:0.01,优选1:0.5至1:0.05,并且更优选为1:0.3至1:0.07。

[0032] 或者,为了提高组分a)的性能,可以添加额外量的高度阳离子的聚合物聚乙烯胺、聚烯丙胺或它们的官能化产物。在这种情况下,这两种聚合物,即组分a)和具有侧端伯胺官能团的阳离子聚合物在加入组分b),即经烧煮的稀释淀粉溶液之前充分混合到一起。为了适应造纸系统,所述纸张涂布组合物可以具有经调节的pH。这可以用任何以下非限制性的化合物来实施:盐酸、硫酸、乙酸、柠檬酸、氢氧化铵、碳酸氢钠、氢氧化钠或氢氧化钾。

[0033] 可以以0.5g/m²至约20g/m²,优选1至10g/m²,并且更优选2至5g/m²的量将本发明组合物施用至已形成的纸张。

[0034] 以下实施例进一步解释本发明,并证实当施用至纸张基材时上述组合物的添加提供显著的干强度改进。下文所示的实施例和数据更好地说明所述发明的有益效果,并且不表示是限制性的。

[0035] 试验

[0036] 纸张处理的一般程序

[0037] 将由经烧煮(90℃,40分钟)的改性木薯淀粉和干强度产品组成的溶液加入在40psi下挤压在一起的单个丁基橡胶辊和单个钢轧辊之间的辊隙。使纸片通过水池(puddle)以提供均匀涂层。将具有较高定量的纸片通过施胶压榨辊两次以确保纸片的均匀润湿,并实现理想的淀粉和添加剂负载。将试验样品在提供4至7%之间的最终纸片水分含量的条件下,在转鼓型干燥器的毡和钢之间立即干燥。改变淀粉和干强度添加剂的浓度,以获得纸张的各目标重量的附胶水平。然后调理(70°F、50%湿度、至少24小时)处理过的纸张样品并测试。

[0038] 纸张测试

[0039] Mullen顶破强度(Mullen)(TAPPI T-403)

[0040] 本试验用于测量纸张样品的顶破强度或耐穿刺性。将预调节的试验样品牢固地夹在完全包覆有橡胶隔膜的B.F.Perkins Model C Mullen Tester的两个金属环之间。将离合杆置于向前的位置以施用流体静压力,扩张橡胶隔膜直至纸张样品破裂为止。当试样破裂时,离合杆移动至相反位置,并以lb/in²记录顶破强度。

[0041] 环压试验(RCT)(TAPPI T-822)

[0042] 该试验用于测量纸张样品的抗压强度。使用Lorentzen&Wettre Crush Tester进行该试验。使用模头从处理过的样品上切割152.4mm×12.7mm的条带。将条带滑入保持样品呈环状的样品夹持器。将样品夹持器置于较低的压板上。以12.5mm/min的匀速施加负载,直至该样品破坏,并以lbf/6in记录该负载。进行5次重复,每次在横向和纵向上进行。最终记录值为横向和纵向值的几何平均值。

[0043] 除非另外说明,在25℃下测量布氏(Brookfield)粘度。

[0044] 实施例1

[0045] 如上所述地制备一系列丙烯酰胺与N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酯(DMAPMA)或N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯(DMAEMA)的共聚物。向配有机械搅拌器、水套冷凝器、氮气入口、热电偶和两个添加端口的经氮气吹扫的夹套树脂釜加入330g的去离子水和1重量%的

硫酸铜去离子水溶液(调节聚合物溶液中的硫酸铜的量,以具有基于丙烯酰胺的30ppm的铜)、60g的50%丙烯酰胺溶液、73.18g的N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺(DMAPMA),并使用30重量%的盐酸溶液将pH调节至6。用氮气将溶液脱气1小时。使该釜处于40℃下,经30分钟的时间同时将25gm的2重量%的过硫酸铵溶液和20.9g的2重量%焦亚硫酸钠溶液加入该釜。[在实施例1-3的情况下:采用2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐(V-50,来自Wako Chemicals USA, Inc.)作为引发剂]。在添加的过程中观察到放热,并且将温度维持在小于70℃下。在完全添加之后,将温度升至65℃,并维持额外的三个小时。通过将该釜冷却至25℃停止聚合。布氏粘度为153cP(LV单元、#2转子、60rpm、25℃、使用4盎司广口瓶),降低的比粘度(NH₄Cl中1重量%)为0.65dL/g,并且分子量(GPC)为114000道尔顿。合成的其它聚(丙烯酰胺-共聚-DMAPMA)和聚(丙烯酰胺-共聚-DMAEMA)材料描述于表1中。

[0046] 表1:阳离子型聚丙烯酰胺的合成和其性质

[0047]

实 施 例	DMAPMA (摩尔%)	DMAEMA (摩尔%)	MBA (摩尔%)	布氏 粘度 (cP)	降低的 比粘度 (dL/g)	活性 物%	SEC M_w (道尔顿)
1-1	50	-	-	153	0.650	18.40	114000
1-2	50	-	0.07	273	0.828	18.10	232000
1-3	20	-	0.04	13877	2.656	13.30	-
1-4	5	-	0.03	836	0.983	18.45	13100
1-5	-	50	-	322	0.786	18.42	140000
1-6	-	50	0.05	1145	1.49	18.48	342000

[0048] 实施例2

[0049] 美国专利US6,303,723教导了用于烯丙胺盐酸盐与丙烯酰胺聚合的步骤,其中将引发剂溶液加入所述两种单体的混合物中。然而,考虑到丙烯酰胺和烯丙胺盐酸盐的反应竞聚率间的巨大差异,在其与丙烯酰胺的共聚中很难实现烯丙胺盐酸盐的定量转化。这导致烯丙胺盐酸盐较少结合入聚合物,并且过量的残余单体需要被移除掉。下述方法使得丙烯酰胺与烯丙胺盐酸盐能够有效共聚,以实现具有受控的聚合物性质的近似定量转化。

[0050] 向配有机机械搅拌器、水套冷凝器、氮气入口、热电偶和两个添加端口的经氮气吹扫的四颈1升圆底烧瓶加入100g的去离子水、6.02g的烯丙胺,随后缓慢添加11g的37重量%的盐酸溶液,以将pH调节至3,并用氮气脱气1小时。在连续的氮气吹扫下将烧瓶浸入80℃的预热油浴中。同时通过不同端口,经6小时向反应容器添加28.75g的V-50引发剂的5重量%的水溶液和60g的50%丙烯酰胺溶液。在添加过程中,温度维持在80℃,并且在加入之后使反应保持15小时。通过将烧瓶冷却到25℃停止聚合。布氏粘度为489cP(LV单元、#2转子、60rpm、25℃、使用4盎司广口瓶),降低的比粘度(NH₄Cl中1重量%)为0.28dL/g。合成的聚(丙烯酰胺-共聚-烯丙胺)材料描述于表2中。

[0051] 表2:丙烯酰胺与烯丙胺的共聚及其性质

[0052]

实施例	MBA (摩尔%)	布氏粘度 (cP)	降低的比粘度 (dL/g)	活性物 %	SEC M_w (道尔顿)
2-1	-	489	0.28	17.51	24100
2-2	0.04	1264	0.70	17.18	21100

[0053] 实施例3

[0054] 通过下述方法制备丙烯酰胺与N-乙烯基甲酰胺的共聚物。向配有真空端口、机械搅拌器、氮气入口、热电偶、添加端口的经氮气吹扫的夹套树脂釜加入523.6g的去离子水、1.78g的75重量%的磷酸和2.61g的25重量%的氢氧化钠水溶液,产生6.5的溶液pH。在搅拌下将该釜加热到80℃。将釜中压力缓慢降低至320托。制备摩尔比为80:20摩尔%的丙烯酰胺(50重量%溶液)和N-乙烯基甲酰胺的储备溶液(stock solution),并用苛性碱调节至pH6.5。经90分钟添加297.2g的上述储备溶液。在同步加入时间下,经170分钟的时间添加40.44gm的6重量%的V-50。在添加过程中维持聚合温度(78-79.5℃)和真空(320托)。在V-50加料完成之后,将真空降低到约350托,并使反应继续进行额外的260分钟。释放真空以移除等分试样,名为3-1。向反应本体添加8.76g的20%的亚硫酸氢钠溶液。在搅拌5分钟之后,经15分钟添加53.5g的25重量%的苛性碱溶液,并且反应在80℃下继续额外3小时。取出在1小时(名为3-2)和2小时(名为3-3)时间间隔之后的等分试样,随后冷却至环境温度,并用盐酸调节至pH8。在3小时的水解之后,通过将该釜冷却至40℃而骤冷剩余产物,并将pH调节至8(名为3-4)。通过所得产物的NMR分析测定的组成在表3中给出。

[0055] 表3:丙烯酰胺与N-乙烯基甲酰胺的共聚及其后续水解产物的性质

[0056]

实施例	布氏 粘度 (cP)	水解时间	水解的摩尔% (经 NMR 分析测定)	
		分钟	丙烯酰胺	甲酰胺
3-1	5559	0	0	0
3-2	1722	60	30	50
3-3	1755	120	34	73
3-4	1662	180	34	73

[0057] 实施例4

[0058] 通过混合两种聚合物溶液,制备阳离子型聚丙烯酰胺和聚乙烯胺或改性聚乙烯胺(Hercobond®6000纸张性能添加剂,得自Ashland Incorporated)的混合物。在常规实验中,向4盎司广口瓶加入按照实施例1方案制备的100g的阳离子型聚丙烯酰胺(PAM)溶液,向其添加5重量%的Hercobond®6000产品(以总固体计)。将聚合物混合物在Lab Line®Orbit Environ Shaker上在25℃下震荡1小时。

[0059] 表4:阳离子型聚丙烯酰胺与聚乙烯胺的共混物

[0060]

实施例	PAM 名	聚乙烯胺
4-1	实施例 1-4	2.5 重量% Hercobond® 6350
4-2	实施例 1-4	5.0 重量% Hercobond® 6350

[0061] 实施例5

[0062] 利用上述纸张施用方法评估阳离子型聚丙烯酰胺对纸片强度的影响。除了5-1之外的所有轮次在施胶压榨溶液中均含有3重量%的ExcelSize15。当施用至再生的挂面纸板基片的表面时,含有二烯丙胺或二甲基氨丙基丙烯酰胺的共聚物提供了改进的强度。下列的添加剂浓度为基于纸张的干重。(干添加剂与纸张干重之比,“d/d”)

[0063] 表5:基于丙烯酰胺添加剂对再生挂面纸板干强度的影响。使用中国旧瓦楞纸板制作的基片,定量=100g/m²,纸厚=7.4mil,ExcelSize15=氧化的木薯淀粉

[0064]

实施例	添加剂	添加剂% (d/d)	强度数据	
			Mullen (lb/in ²)	RCT (lbf/6 in.)
5-1	无淀粉	-	19.0	21.3
5-2	仅淀粉	-	24.2	29.1
5-3	2-2	0.50	28.2	30.3
5-4	2-2	1.00	33.0	35.5
5-5	1-1	0.50	26.6	28.6
5-6	1-1	1.00	32.0	36.4
5-7	1-3	0.30	27.6	34.7

[0065] 实施例6

[0066] 利用上述纸张施用方法评估阳离子型聚丙烯酰胺对纸片强度的影响。除了6-1之外的所有轮次在施胶压榨溶液中都含有2重量%的ExcelSize C155。相比含有二烯丙胺或二甲基氨丙基丙烯酰胺的共聚物,含有N,N-二甲基氨乙基甲基丙烯酸酯的共聚物证实其有效的强度改进有些低。在(丙烯酰胺-乙烯基甲酰胺)共聚物的情况下,因为聚合物更多地水解,所以效率改善。下列的添加剂浓度基于纸张的干重(干添加剂与纸张干重之比)。

[0067] 表6:基于丙烯酰胺的添加剂对再生挂面纸板干强度的影响。使用美国旧瓦楞纸板制作的基纸片,定量=198g/m²,纸厚=11.5mil,ExcelSize C155=略微阳离子型且经氧化的木薯淀粉。

[0068]

实施例	添加剂	添加剂% (d/d)	强度数据	
			Mullen (lb/in ²)	RCT (lbf/6 in.)
6-1	无淀粉	-	58.1	84.4
6-2	仅淀粉	-	69.8	98.7
6-3	1-1	0.5	77.6	105.8
6-4	1-1	1.0	81.6	115.4
6-5	1-5	0.5	68.4	106.9
6-6	1-5	1.0	73.4	109.2
6-7	1-6	0.5	74.6	107.4
6-8	1-6	1.0	74.0	112.6
6-9	2-1	0.5	73.6	107.1
6-10	2-1	1.0	80.4	108.6
对比例 6-11	3-1	0.5	66.0	98.0
对比例 6-12	3-1	1.0	72.4	106.3
6-13	3-2	0.5	71.6	105.9
6-14	3-2	1.0	71.1	109.4
6-15	3-3	0.5	73.7	105.2
6-16	3-3	1.0	76.0	107.9
6-17	3-4	0.5	73.4	109.6
6-18	3-4	1.0	77.9	109.0

[0069] 实施例7

[0070] 利用上述纸张施用方法,用美国旧瓦楞纸板(一种牢固的基纸片)评估阳离子型聚丙烯酰胺对纸片强度的影响。除了7-1之外的所有轮次在施胶压榨溶液中均含有2重量%的ExcelSize15淀粉。阳离子型添加剂的使用显示出强度改进,然而相比对中国旧瓦楞纸板的观察,观察到的总强度改进更小。以下列出的添加剂浓度基于纸张的干重。

[0071] 表7:基于聚丙烯酰胺的添加剂对再生挂面纸板干强度的影响。使用美国旧瓦楞纸板制作的基纸片,定量=198g/m²,纸厚=11.5mil,ExcelSize15=氧化的木薯淀粉

[0072]

实施例	添加剂	添加剂% (d/d)	强度数据	
			Mullen (lb/in ²)	RCT (lbf/6 in.)
7-1	无淀粉	-	58.1	97.8
7-2	仅淀粉	-	76.1	123.3
7-3	2-2	0.5	84.4	119.9
7-4	2-2	1.0	82.4	125.4
7-5	1-6	1.0	76.6	126.8
7-6	1-1	0.25	78.0	131.3
7-7	1-1	0.5	81.8	126.6