



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105940157 B

(45)授权公告日 2019.02.26

(21)申请号 201580007509.1

(22)申请日 2015.02.06

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105940157 A

(43)申请公布日 2016.09.14

(30)优先权数据
20145117 2014.02.06 FI

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.08.05

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/FI2015/050075 2015.02.06

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/118227 EN 2015.08.13

(73)专利权人 凯米罗总公司
地址 芬兰赫尔辛基

(72)发明人 R.斯特伦格里 J.林德福斯
S.海维林恩 S.沃蒂

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 徐晶 杨思捷

(51)Int.Cl.
D21H 17/16(2006.01)
D21H 17/17(2006.01)
D21H 17/24(2006.01)
D21H 17/31(2006.01)
D21H 21/16(2006.01)

(56)对比文件
CN 102421842 A, 2012.04.18, 说明书第
0013-0037段.

审查员 李轲

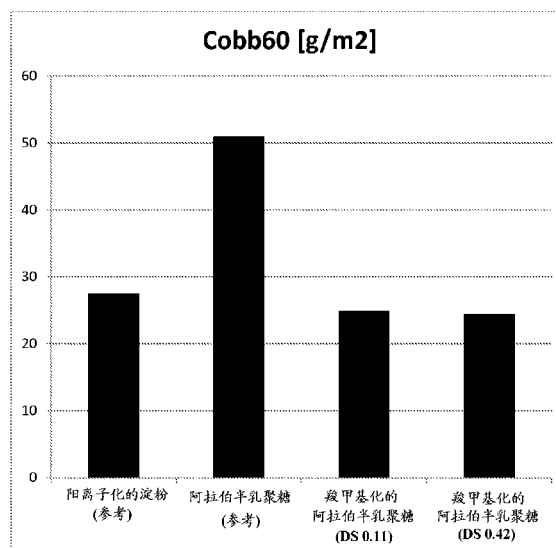
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

一种稳定化施胶制剂

(57)摘要

本发明涉及施胶剂制剂,特别涉及通过改性的非食品多糖使施胶剂稳定化。还提供了用于制备改性的非食品多糖的方法。



1. 一种稳定化施胶制剂,其包含施胶剂和非食品多糖的带阴离子电荷衍生物,所述非食品多糖包括木聚糖或阿拉伯半乳聚糖或其混合物,其中所述非食品多糖的带阴离子电荷衍生物通过用羧甲基试剂改性所述非食品多糖得到。

2. 根据权利要求1的制剂,其中所述施胶剂为AKD或ASA或其混合物。

3. 根据权利要求1的制剂,其中所述羧甲基试剂为一氯乙酸。

4. 根据权利要求3的制剂,其中所述非食品多糖的带阴离子电荷衍生物的取代度为0.03-1.0。

5. 根据权利要求1或2中任一项的制剂,其中所述非食品多糖为木聚糖或阿拉伯半乳聚糖或其混合物。

6. 根据权利要求1或2中任一项的制剂,其中所述制剂为分散体形式。

7. 根据权利要求6的制剂,其中所述制剂为乳液形式。

8. 根据权利要求1或2中任一项的制剂,其中所述非食品多糖的带阴离子电荷衍生物与施胶剂的比率为0.05:1-0.15:1。

9. 一种用于制备权利要求1的稳定化施胶制剂的方法,特征在于使所述施胶剂和所述非食品多糖的带阴离子电荷衍生物在溶液中接触,由此分散体在140巴-160巴压力下通过均质化形成,所述非食品多糖包括木聚糖或阿拉伯半乳聚糖或其混合物。

10. 根据权利要求1-8中任一项的稳定化施胶制剂用于纸和纸产品施胶的用途。

11. 根据权利要求10的用途,其中投配到纸浆中稳定化施胶制剂的剂量为0.5-3kg/t。

12. 一种用于制备权利要求1的非食品多糖的带阴离子电荷衍生物的方法,其包括通过与羧甲基试剂反应使非食品多糖官能化,特征在于所述方法包括以下步骤

i. 提供包括木聚糖或阿拉伯半乳聚糖或其混合物的非食品多糖和醇的悬浮液;

ii. 将碱性水溶液引入到步骤i的混合物中,且搅拌所得混合物;

iii. 将羧甲基试剂引入到步骤ii的混合物中,且在高温下搅拌所得混合物;和

iiii. 在回收之前洗涤和过滤非食品多糖的所得带阴离子电荷衍生物。

一种稳定化施胶制剂

发明领域

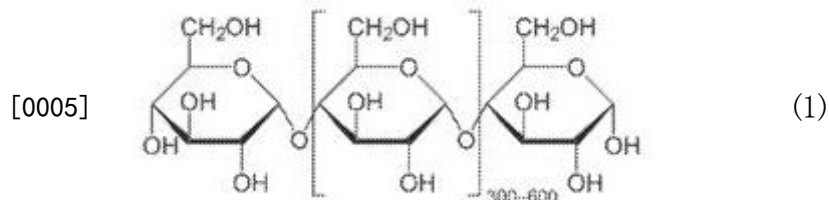
[0001] 本发明涉及造纸,且特别涉及用于纸制造的稳定化施胶制剂和纸施胶的方法。

背景技术

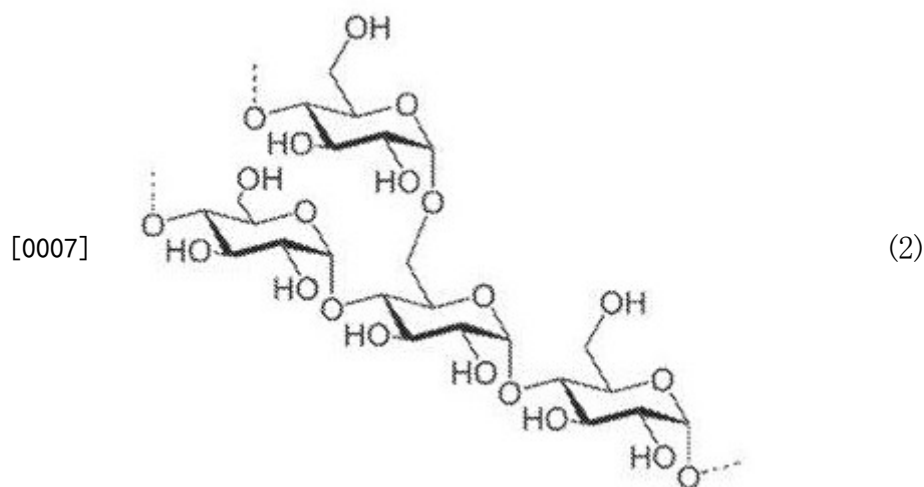
[0002] 施胶使天然纤维网络疏水,且因此避免或降低水或其它水性液体渗透进入纸中。施胶避免墨水或打印色料的扩散和穿透。造纸纤维具有与水相互作用的强倾向。这个性质对于纤维间强氢键的发展重要,特别在干燥期间,且还为当纸重新润湿时失去其强度的原因。高吸收性对于某些纸等级例如毛巾(toweling)和纸巾(tissue)是重要的。瓦楞原纸还必须能够在一定程度上吸收以在瓦楞过程中合适转化。另一方面,这种性质对于许多纸等级是不利的,例如液体包装、瓦楞板的顶层、书写和打印纸和大多数特种纸。水和液体的吸收性可以通过将施胶剂加到纸原料中和/或通过其施加到纸表面而降低。

[0003] 自从二十世纪五十年代以来,各种形式的松香胶料(糊膏、分散的增强制剂形式)、烷基烯酮二聚体(AKD)胶料、烯基琥珀酸酐(ASA)胶料和主要基于苯乙烯丙烯酸酯和苯乙烯马来酸酯的聚合物(有时称为聚合施胶剂(PSA)),业已上市。当前,除了用于纸强度改进的淀粉和用于纸涂布的聚合物粘结剂之外,施胶剂为造纸中最重要的品质改进添加剂。

[0004] 当应用于造纸时,制备施胶剂的乳液或分散体。在造纸的其它用途中,阳离子化淀粉也通常用作施胶剂乳液或分散体的稳定剂。纯淀粉是不溶于冷水或醇的白色、无味和无嗅的粉末。其由两种类型的分子组成:线形和螺旋状的直链淀粉:



[0006] 和支化的支链淀粉:

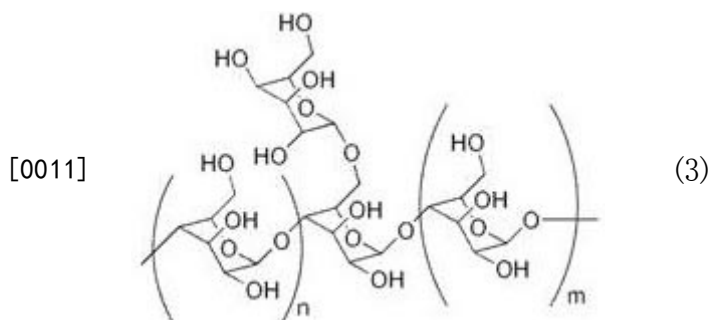


[0008] 取决于淀粉的植物来源,其一般包含20-25重量%的直链淀粉和75-80重量%的支链

淀粉。

[0009] 淀粉在用于纸和板的制造和提升的化学添加剂中起关键作用。淀粉衍生物主要用于纸和板的干强度改进,且用于作用于颜料涂布的粘结剂,且还用于干强度改进以及填料和细粉助留的改进的湿部添加,和用于表面施胶、颜料涂布和转化胶黏剂的应用。

[0010] 半乳甘露聚糖为由甘露糖主链与半乳糖侧基组成的多糖。在下文说明了显示甘露糖主链与在顶部的支化半乳糖单元的半乳甘露聚糖链段。



[0012] 非离子半乳甘露聚糖例如瓜尔胶在受控条件下用于ASA施胶剂的乳液。这些ASA-瓜尔胶乳液使用沉积转子进行各种处理。通常,在乳液中使用越多瓜尔胶,乳液越稳定。其他表面活性剂的使用导致甚至更少的沉积,和乳液的较小的平均粒径。

[0013] 在US4606773中,使用阳离子的水溶性聚合物和阳离子淀粉作为乳化剂制备烯基琥珀酸酐(ASA)型纸施胶剂的乳液。在所公开的方法中,水溶性聚合物用作乳化助剂。具有20,000-750,000范围的分子量的阳离子改性的聚合物与水溶性阳离子淀粉结合使用,其中所述阳离子淀粉与聚合物重量比为75:25-25:75。

[0014] 在阳离子化淀粉用于ASA稳定化的应用中,通常使用1:1-4:1的淀粉与ASA比率。而且,所用淀粉还为一种重要的营养来源。因此,为了未来开发更加可持续的解决方案,在造纸中开发和使用包含基于非食品的化学组分作为乳化剂的施胶剂将是非常有利的。

[0015] 发明概述

[0016] 本发明的目的在于提供一种用于纸和纸产品制造的稳定施胶剂制剂。

[0017] 本发明的另一个目的在于提供一种施胶剂制剂,所述施胶剂制剂的组分为非食品来源,因此使施胶剂制剂在使用中更加可持续。

[0018] 然而,本发明的另一个目的在于提供用于施胶制剂的更有效的稳定剂。

[0019] 本发明提供了非食品、抗营养多糖的改性衍生物。改性多糖成功地用作施胶制剂中的稳定剂,尤其适用于根据本发明的纸和纸产品制造。

[0020] 淀粉通常用作施胶剂的稳定剂。本发明提供了有吸引力更加可持续的淀粉替代物,所述替代物为非食品来源。出于技术目的,应该使用环境友好的生物聚合物而不是营养上重要的淀粉。

[0021] 用非食品抗营养的多糖替代淀粉的一个优势为使更多的淀粉可利用于营养目的。

[0022] 本发明的方法和产品的另一个优势为与其它稳定剂相比,为施胶制剂提供必要稳定化效果所需的非食品多糖的浓度显著降低,由此提供增强的稳定化效果。因此,例如与所需淀粉的量相比,需要显著较少的根据本发明的多糖。这可以进一步降低施胶剂乳液的制备成本,且最终还降低施胶剂制剂的成本。

[0023] 然而,使用较少的稳定剂提供所需稳定化效果的另一个优势为还可以降低后续加

工中所需化学组分的量。

[0024] 当淀粉用作稳定剂时,其未完全保留在纸中。未保留的材料将包含在造纸过程的洗脱液中。因此,淀粉的使用将增加造纸过程的废水的有机负载。当根据本发明使用改性的非食品多糖,木聚糖或阿拉伯半乳聚糖时,所需稳定剂的量显著较低,还降低了废水中的有机负载。

[0025] 本发明提供了用于制备改性的非食品多糖的方法,所述改性的非食品多糖在施胶制剂中提供增强的稳定化效果。

[0026] 本发明还提供了一种稳定化施胶制剂和用于制备其的方法。还描述了制剂的用途。

[0027] 附图简述

[0028] 图1显示了包含施胶剂和木聚糖的阴离子衍生物的本发明的稳定化施胶制剂的施胶结果(Cobb60)。

[0029] 图2显示了包含施胶剂和阿拉伯半乳聚糖的阴离子衍生物的本发明的稳定化施胶制剂的施胶结果(Cobb60)。

[0030] 详述

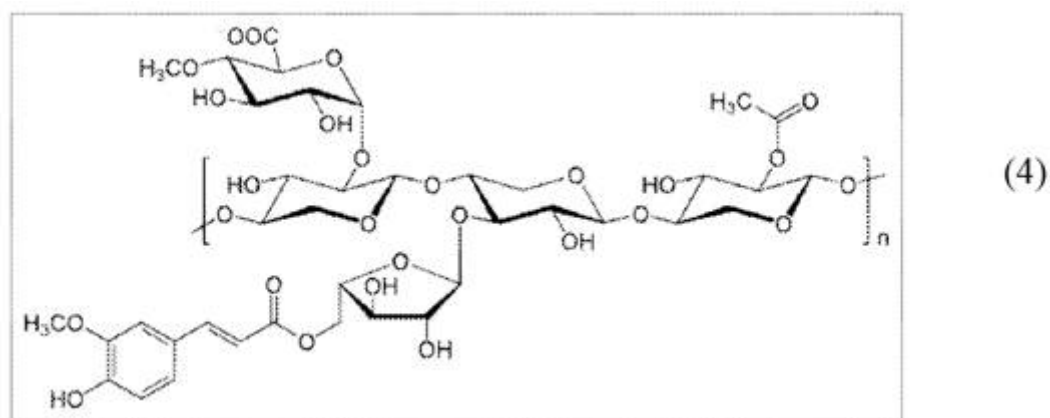
[0031] 非食品多糖表示无法提供营养膳食来源的多糖。与淀粉不同,非食品多糖不能用于营养目的。

[0032] 非食品多糖包括由重复葡萄糖单元的长链组成的不可消化的非淀粉多糖(NSP)。然而,与淀粉不同,非淀粉多糖中的葡萄糖单元通过 β -缩醛连接键结合。 β -缩醛连接不能被消化道中的酶分解。所述非淀粉多糖包括,例如,纤维素、半纤维素、树胶、果胶、木聚糖、甘露聚糖、葡聚糖和粘胶。发现于小麦中的典型NSP为阿拉伯木聚糖和纤维素。优选地,本发明的非食品多糖选自木聚糖、阿拉伯半乳聚糖或其混合物。

[0033] 在一个实施方案中,本发明的稳定化施胶制剂包含施胶剂和改性的非食品多糖,所述非食品多糖包括木聚糖或阿拉伯半乳聚糖或其混合物。

[0034] 木聚糖(CAS号:9014-63-5)为高度复杂多糖的一个例子,其发现于植物细胞壁和某些藻类中。木聚糖为由木糖单元制得的多糖,所述木糖为戊糖。木聚糖几乎与纤维素一样普遍存在于植物细胞壁中,且支配性包含如纤维素中所连接的 β -D-木糖单元。木聚糖的式可以如下呈现:

[0035]

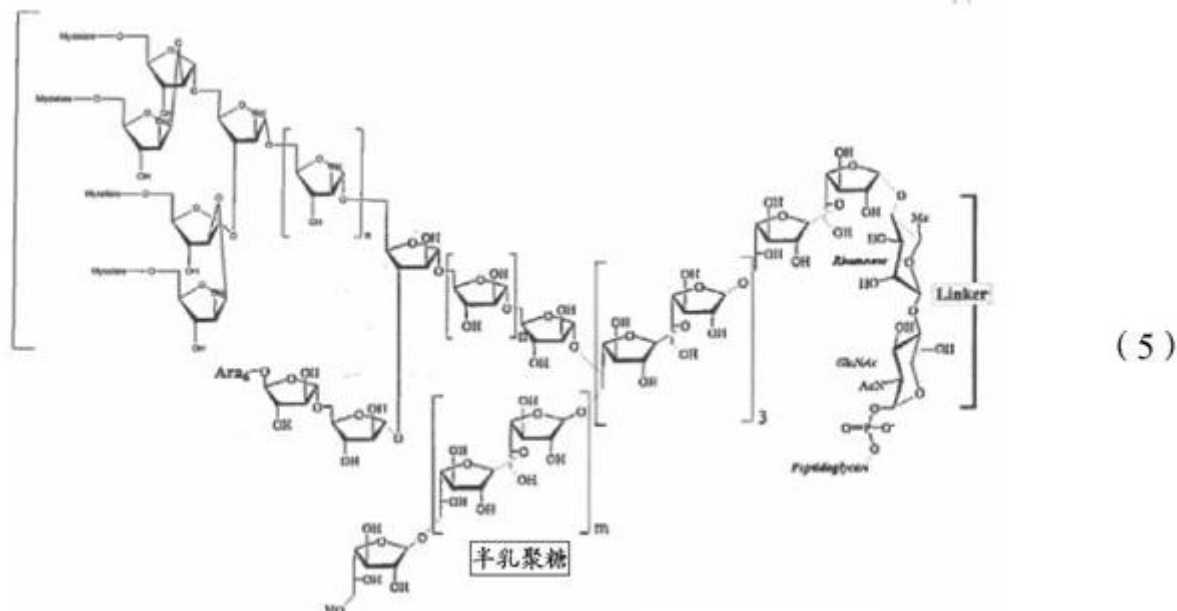


[0036] 其中n为木糖单元数目。

[0037] 非食品多糖的另一个具体例子为阿拉伯半乳聚糖。其为由阿拉伯糖和半乳糖单糖

组成的生物聚合物。在自然界中发现了两类阿拉伯半乳聚糖：植物阿拉伯半乳聚糖和微生物阿拉伯半乳聚糖。在植物中，其为包括阿拉伯树胶和印度树胶的许多树胶的主要组分。阿拉伯糖和半乳糖两者都仅存在于呋喃糖构型中。阿拉伯半乳聚糖的结构的一个例子通过下式呈现：

[0038]



[0039] 一种来自落叶松树(美洲落叶松)的木头的阿拉伯半乳聚糖由d-半乳糖和1-阿拉伯糖以6:1摩尔比伴随有少量的d-葡萄糖醛酸构成。阿拉伯半乳聚糖发现于各种植物中,但在美国西部落叶松(西部落叶松)中更充足。

[0040] 在本发明的一方面中,提供了用于制备改性的非食品多糖的方法。非食品多糖的性质可以通过用变化的化学组分官能化或衍生化改性。改性多糖的性质(例如疏水性和/或增塑性)可以进一步通过将其改性使酯和/或醚基进入半纤维素主链中来增强。取决于取代基的品质,取代度、主链的类型、剩余主链的分子量、溶解度和热性质可以显著变化且分散性质甚至进一步增强。

[0041] 所公开的方法包括通过使用官能化试剂官能化来改性非食品多糖,所述官能化试剂能够使非食品多糖带电荷。所述非食品多糖可以改性以呈现阳离子或阴离子的性质。存在可利用于进行这种带电荷的几种方法。

[0042] 本发明的非食品多糖通过用合适的阴离子化试剂使其阴离子化而带电荷。使所述非食品多糖带阴离子电荷的这种方法包括以下步骤:

[0043] i. 提供非食品多糖和醇的悬浮液;

[0044] ii. 将碱性水溶液引入到步骤i的混合物中,且在室温下搅拌所得混合物;

[0045] iii. 将阴离子化试剂,例如羧甲基试剂引入到步骤ii的混合物中,且在高温下搅拌所得的混合物;和

[0046] iv. 在回收之前洗涤和过滤非食品多糖的所得带阴离子电荷的衍生物。

[0047] 在本发明的一个实施方案中,阴离子的非食品多糖衍生物优选包含具有高取代度的羧甲基基团。非食品多糖的这些带阴离子电荷的衍生物通过非食品多糖优选与一氯乙酸

在变化的反应介质中反应制备。一氯乙酸与非食品多糖的反应在较高温度下比在室温下进行得更快。

[0048] 在根据本发明在一个优选的反应方法中,非食品多糖的带阴离子电荷的衍生物通过使非食品多糖与羧甲基试剂反应制备。使非食品多糖悬浮在醇、优选乙醇中。将碱性水溶液引入到悬浮液中,且所得混合物优选在室温下剧烈搅拌优选至少1小时。向该混合物中引入羧甲基试剂,且所得混合物在高温下搅拌优选至少2小时。将所得产物倒到过量的水中,中和且通过过滤、优选超滤(CutOff 1000)纯化。

[0049] 在一个实施方案中,所述非食品多糖包括木聚糖或阿拉伯半乳聚糖或其混合物。

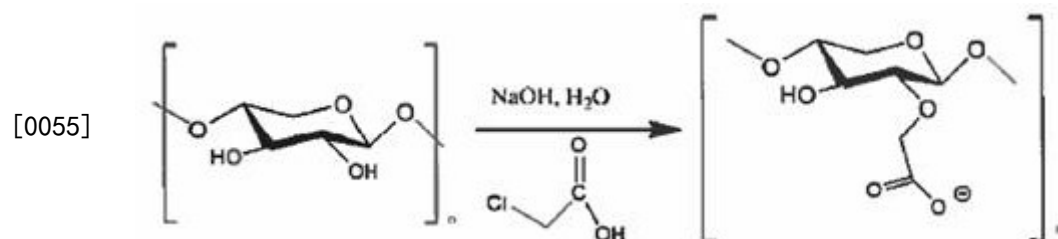
[0050] 优选地,碱为金属氢氧化物,更优选NaOH或KOH,甚至更优选NaOH,且最优选50% NaOH水溶液。羧甲基试剂优选为一氯乙酸。优选地,高温为35-65℃,更优选45-55℃,例如约50℃。

[0051] 本发明中待阴离子化的优选的非食品多糖为木聚糖和阿拉伯半乳聚糖或其混合物。

[0052] 阴离子化试剂可以选自市售试剂。

[0053] 在一个实施方案中,木聚糖使用一氯乙酸作为阴离子化试剂来阴离子化。使木聚糖悬浮在乙醇中。将50% NaOH水溶液加到该悬浮液中,且所得混合物在室温下剧烈搅拌1小时。将一氯乙酸加到该混合物中,且在50℃下搅拌2小时。将所得产物倒到过量的水中,中和且通过过滤纯化。

[0054] 反应机理如下:



[0056] 在另一个实施方案中,阿拉伯半乳聚糖使用一氯乙酸作为阴离子化试剂来阴离子化。使阿拉伯半乳聚糖悬浮在乙醇中。将50% NaOH水溶液加到该悬浮液中,且所得混合物在室温下剧烈搅拌1小时。将一氯乙酸加到该混合物中,且在50℃下搅拌2小时。将所得产物倒到过量的水中,中和且通过过滤提纯。

[0057] 非食品多糖的带阴离子电荷的衍生物的取代度(DS)取决于试剂、试剂比率和反应条件。取代度可以通过技术人员已知的电位滴定测定。

[0058] 非食品多糖的带阴离子电荷的衍生物的取代度优选为0.03-1.0。一氯乙酸带电荷的木聚糖中的取代度优选为0.03-0.60,且更优选0.06-0.31,然而对于一氯乙酸带电荷的阿拉伯半乳聚糖,优选为0.03-0.60,且最优选0.11-0.42。

[0059] 在本发明的另一方面中,提供了包含施胶剂和带阴离子电荷的非食品多糖的稳定化施胶制剂。

[0060] 该制剂的施胶剂优选为烷基烯酮二聚体(AKD)、烯基琥珀酸酐(ASA)或其混合物。该制剂中ASA的量为制剂的0.5-5.0重量%,优选1.0-3.0重量%,更优选1.0-2.0重量%,甚至更优选1.0-1.50重量%,且最优选1.24-1.26重量%。

[0061] 在一个实施方案中,该稳定化施胶制剂包含ASA或AKD,和阴离子化的木聚糖。该多

糖使用羧甲基试剂(例如一氯乙酸)最有利地阴离子化,且取代度优选小于1.0,更优选0.03-0.60,且最优选0.06-0.31。

[0062] 在另一个优选的实施方案中,该稳定化施胶制剂包含ASA或AKD,和阴离子化的阿拉伯半乳聚糖。该多糖使用羧甲基试剂(例如一氯乙酸)最有利地阴离子化,且取代度优选小于1.0,更优选0.03-0.60,且最优选0.11-0.42。

[0063] 稳定化施胶制剂中带电荷的官能化的非食品多糖与施胶剂的量为0.05:1-0.15:1,优选0.07:1-0.13:1,更优选0.09:1-0.11:1。这些量显著小于作为参考需要和试验的淀粉的对应量。提供相同稳定化效果的所需的淀粉量约为20倍以上。

[0064] 根据本发明的稳定化施胶制剂优选为分散体形式,更优选为乳液形式。

[0065] 在一个实施方案中,施胶乳液制剂中的ASA的量为1.25重量%,且用羧甲基试剂(优选为一氯乙酸)阴离子化改性的木聚糖与ASA的量约为0.1:1。

[0066] 在另一个实施方案中,施胶乳液制剂中的ASA的量为1.25%,且用羧甲基试剂(优选为一氯乙酸)阴离子化改性的阿拉伯半乳聚糖与ASA的量为0.1:1。

[0067] 根据本发明的制剂还可以包含通常使用的或容易市售的乳化剂或助留助剂,例如Fennopol K 3400R。

[0068] 当该制剂包含带电荷的非食品多糖稳定剂时,根据本发明投配到纸浆中的施胶制剂的剂量优选为0.05-3kg/t。

[0069] 在本发明的另一方面中,提供了用于制备稳定化施胶制剂的方法。使施胶剂和带电荷的非食品多糖在水溶液内接触,由此形成分散体。

[0070] 在一个实施方案中,阳离子的非食品多糖首先溶解在水或水性溶剂中,随后将施胶剂引入其中。随后使混合物均质化。施胶剂优选与带电荷的非食品多糖的水溶液混合以确保有效混合。

[0071] 优选地,施胶制剂通过使水性混合物均质化形成。所述均质化可以在高压下、优选在140-160巴的压力下进行。

[0072] 在本发明的又一方面中,提供了如上描述的稳定化施胶制剂用于纸和纸产品施胶的用途。施胶制剂投配到纸浆供应中的优选剂量为0.5-3kg/t。

[0073] 施胶制剂的施胶效率可以通过制备手抄片且测量由利用施胶制剂的制造方法产生的纸产品的Cobb值来评估。根据ISO 535:1991 (E) 标准,该Cobb60值确定施胶纸的吸水性。

[0074] 使用根据本发明的稳定化施胶制剂,Cobb60值低于当使用淀粉作为稳定剂时得到的值。因此,用包含非食品多糖的制剂代替淀粉稳定化的施胶制剂而不牺牲最终纸产品的稳定化能力或品质是可能的。

[0075] 还应当注意的是带电荷的改性非食品多糖的量可以明显小于达到相等结果所需的淀粉量,可能小1/10或甚至1/20。施胶制剂的乳液中的稳定剂的量可以显著较低,例如与作为稳定剂的淀粉相比低1/20。这对于洗脱水化学负载和洗脱液的后加工和回收有特别的影响。

[0076] 在下文,更详细和具体地描述本发明的实施例,这些实施例并不旨在限制本发明。

实施例

[0077] 通过使木聚糖羧甲基化制备阴离子的木聚糖

[0078] 由非食品多糖木聚糖制备三个具有变化的取代度的样品。

[0079] 使木聚糖悬浮在乙醇中。将50% NaOH水溶液加到该悬浮液中,且反应混合物在室温下剧烈搅拌1小时。将80%一氯乙酸(MCAOH)加到该反应混合物中,且将反应浴的温度升高到50℃。在2小时之后,所得产物从水中沉淀,过滤和用水性乙醇(70%)洗涤,且最后在干燥前用纯乙醇洗涤。

[0080] 对于试剂的具体量,参见表1的细节。所有的试剂都是市售的。

[0081] 通过使阿拉伯半乳聚糖羧甲基化制备阴离子的阿拉伯半乳聚糖

[0082] 由非食品多糖阿拉伯半乳聚糖制备两个具有变化的取代度的样品。

[0083] 使阿拉伯半乳聚糖悬浮在乙醇中。将50% NaOH水溶液加到该悬浮液中,且反应混合物在室温下剧烈搅拌1小时。将80%一氯乙酸(MCAOH)加到该反应混合物中,且将反应浴的温度升高到50℃。在2小时之后,将所得产物倒到过量的水中,中和且通过超滤(CutOff 1000)纯化。

[0084] 对于试剂的具体量,参见表1的细节。所有的试剂都是市售的。

[0085] 分析合成的阴离子的木聚糖和阴离子的阿拉伯半乳聚糖

[0086] 通过电位滴定测量合成的阴离子的木聚糖和阿拉伯半乳聚糖的取代度(DS)。还测量了样品的分解温度(T_{10%})。

[0087] 合成的阴离子的木聚糖和阴离子的阿拉伯半乳聚糖的取代度和分解温度呈现在表1中。

[0088] 表1.

样品代码	非食品多糖(g)	MCAOH (g)	NaOH (g)	乙醇 (g)	DS (电位滴定)	分解温度 (°C)
CM_X311	木聚糖 (30 g)	4.5	7	120	0.12	257
CM_X411	木聚糖 (30 g)	3.0	5	120	0.06	255
CM_X711	木聚糖 (30 g)	7.5	10	120	0.31	259
CM_Ag111	阿拉伯半乳聚糖 (30 g)	7.5	10	120	0.42	228
CM_Ag211	阿拉伯半乳聚糖 (30 g)	2.0	3	120	0.11	213

[0090] 制备稳定化施胶制剂

[0091] 使用厨房共混器且混合两分钟制备ASA乳液,其后在150巴压力下使它们经过均质器。

[0092] 首先,由1.25% ASA乳液使用与ASA比率为0.1:1的来自表1的阴离子化的木聚糖作为稳定剂制备施胶乳液。

[0093] 其次,由1.25% ASA乳液使用与ASA比率为0.1:1的来自表1的阴离子化的阿拉伯半乳聚糖作为稳定剂制备施胶乳液。

[0094] 作为参考,还由淀粉(Raisamyl 50021)和1.25% ASA乳液使用与ASA比率为2:1的淀粉作为稳定剂制备施胶乳液。由1.25% ASA乳液使用未阴离子化的木聚糖和阿拉伯半乳聚糖作为稳定剂以0.1:1的比率制备其他参考样品。

[0095] 实验室手抄片的制备和施胶结果

[0096] 通过将上述实施例中制备的稳定化施胶制剂引入到具有PH 8.5的50/50硬木/软

木Kraft纸浆供应中制备80g/m²的实验室手抄片。在所得纸加工中未使用填料,且湿部淀粉量为5kg/t。稳定化施胶剂剂量为0.75kg/t。K 3400R (200g/t) 用作助留助剂。

[0097] 在图1中描述了阴离子的木聚糖稳定化施胶剂制剂的Cobb60试验结果,且还描述了阳离子的淀粉和木聚糖的参考样品结果。

[0098] 在图2中描述了阴离子的阿拉伯半乳聚糖稳定化施胶剂制剂的Cobb60试验结果,还描述了阳离子的淀粉和阿拉伯半乳聚糖的参考样品结果。

[0099] Cobb60数值越小,施胶越好,即纸产品更疏水且吸收更少的水。

[0100] 图1显示了其中使用阴离子化的木聚糖的纸片比基于阳离子淀粉的的施胶剂更疏水。

[0101] 图2显示了其中使用阴离子化的阿拉伯半乳聚糖的纸片比基于阳离子淀粉的施胶剂更疏水。

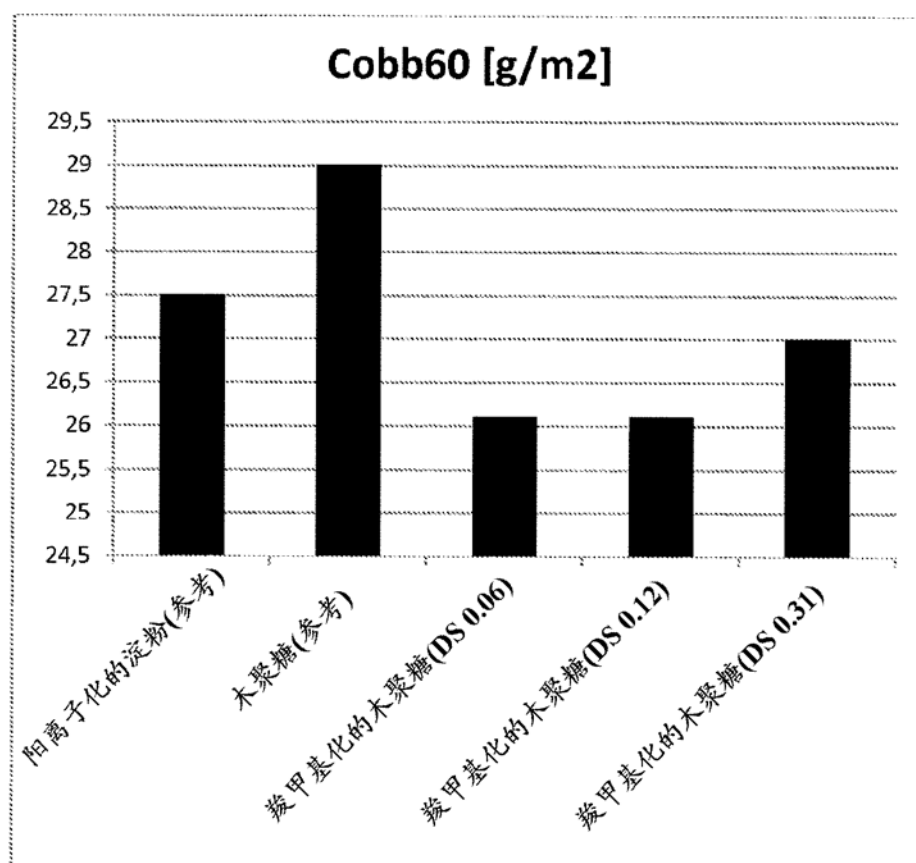


图 1

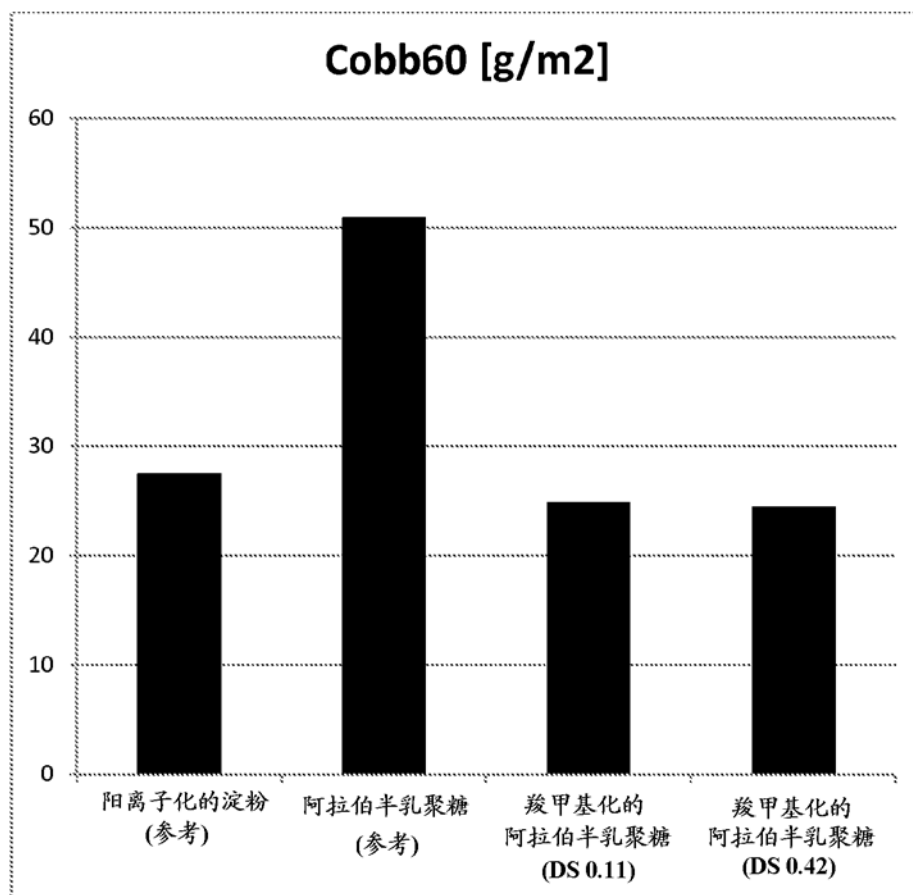


图 2