



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101864690 A

(43) 申请公布日 2010.10.20

(21) 申请号 201010156461.X

D21H 19/12(2006.01)

(22) 申请日 2003.10.24

D21H 21/16(2006.01)

D21H 23/28(2006.01)

(30) 优先权数据

60/420,728 2002.10.24 US

10/691,700 2003.10.24 US

(62) 分案原申请数据

200380102021.4 2003.10.24

(71) 申请人 斯派克特拉-科特公司

地址 美国宾夕法尼亚

(72) 发明人 小查尔斯·普罗普斯特

詹姆斯·C·琼斯

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 过晓东

(51) Int. Cl.

D21H 11/20(2006.01)

D21H 17/17(2006.01)

D21H 17/29(2006.01)

D21H 17/37(2006.01)

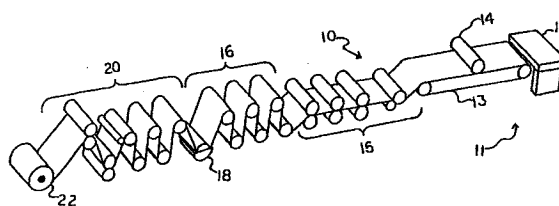
权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 1 页

(54) 发明名称

用于造纸的包括烷基乙烯酮二聚物和烷基琥珀酸酐的涂料组合物

(57) 摘要

本发明公开了一种造纸添加剂。具体而言,所述添加剂是传统涂料的无蜡替换物,其包括 ASA、AKD 和任选的含丙烯酸组分。在所述涂料中可以包括其它添加剂,例如阳离子颗粒或组合物。该涂料可以在造纸工艺的多个位置,包括在研光机组上和湿端中使用。



1. 一种造纸方法,其中在丝线上沉积配料并脱水以形成纸,随后挤压脱水的纸,以进一步降低纸的含水量,并且随后研光,该方法包括在挤压和研光步骤之间,向纸的至少一面上引入混合物,该混合物包括有效量的组合物,所述组合物包括至少一种选自以下的成分:烷基或烯基的乙烯酮二聚物(AKD),和烷基或烯基的琥珀酸酐(ASA);以及交联剂,其量足以交联含丙烯酸酯的组合物,所述交联剂选自以下组中:氧化铵、氧化钙、异硬脂酸盐、氧化亚锡、氧化钨、二氧化钛、氧化铝、脂肪酸的锌盐、氧化锆、脂肪酸的钙盐、和脂肪酸的镁盐。

2. 权利要求1的方法,其中混合物进一步包括含丙烯酸的组合物。

3. 权利要求1的方法,其中混合物进一步包括有效交联含丙烯酸的组合物的量的交联剂。

4. 权利要求1的方法,其中混合物被引入纸的两面上。

5. 权利要求1的方法,其中混合物包括可聚合的阳离子组合物。

6. 一种制造涂布纸或牛皮纸原料的方法,其包括以下步骤:

提供纸或牛皮纸原料;

向所述纸或原料中施加用量超过所需涂料量的含水树脂涂料组合物作为涂料,所述含水树脂涂料组合物包括至少一种选自以下的成分:烷基或烯基的乙烯酮二聚物(AKD),和烷基或烯基的琥珀酸酐(ASA);以及交联剂,其量足以交联含丙烯酸的组合物,所述交联剂选自以下组中:氧化铵、氧化钙、异硬脂酸盐、氧化亚锡、氧化钨、二氧化钛、氧化铝、脂肪酸的锌盐、氧化锆、脂肪酸的钙盐、和脂肪酸的镁盐;

计量并通过向所述涂料导向液流而从用所述过量涂布材料涂布的所述纸或原料中除去不需要的涂布材料;

在所述纸或原料上固化涂料;及

获得涂布的纸或牛皮纸原料。

7. 权利要求6的方法,其中含水涂料组合物进一步包括含淀粉的组合物。

8. 权利要求6的方法,其中所述含水组合物包括含丙烯酸的组合物。

9. 权利要求6的方法,其中所述流体是导向的空气流。

10. 权利要求6的方法,其中不需要的涂布材料被回收,并且至少一些回收的材料被重新混合并施加到所述纸或原料中。

11. 权利要求6的方法,其中涂料包括可聚合的阳离子组合物。

用于造纸的包括烷基乙烯酮二聚物和烷基琥珀酸酐的涂料组合物

[0001] 本申请是 2005 年 4 月 25 日提交的名称为“用于造纸的包括烷基乙烯酮二聚物和烷基琥珀酸酐的涂料组合物”的 200380102021.4 号申请的分案申请。

[0002] 原申请要求 2002 年 10 月 24 日递交的美国临时申请第 60/420,728 号的优先权，其被整体引入本文作参考。

技术领域

[0003] 本发明旨向一种造纸技术，更具体地说旨向一种具有改善的抗油性和抗水性及增加的拉伸强度、而且便于回收利用纸的造纸方法。这种纸（在本说明书和权利要求中“纸”包括新纸和再循环的纸、牛皮纸纸料和相似的材料）在所述改善的性质对其有利的纸箱（container）制造技术中具有特别的应用。特别是在波纹纸箱，可褶皱板纸盒，以及托盘和纸箱工业领域中，纸箱制造技术消耗了大量的自然界木材资源。因此，发明新的方法来形成具有抗油和水性质、以及拉伸强度增加和湿强度提高、并且可以再浆化并因此是可再循环的纸是有利的。

背景技术

[0004] “造纸”技术是一种在公元前由中国人发明的古老技术。

[0005] 远在需要容器以前，木材的使用已经是非常流行的，并且具有很长的历史。桶和板条箱形状的容器传统上已经用来装运和 / 或储存许多不同种类的材料，包括湿产品，例如农产品、鱼类、肉类和家禽。当然这并不局限于包装湿或冷冻产品的需求，因为有许多更湿的包装产品，其包含水和冰或者冰箱冷凝物，从而延迟熟化过程或者在宽的地理区域内配送时维持产品新鲜度。

[0006] 为了降低成本，尽可能多次再循环木制的板条箱。对于某些产品，这样会引起健康问题，因为细菌经常在木材的表面上或者木材的裂纹中生长。结果，当不经常实施得当的清洁时，细菌或病毒，例如沙门氏菌从一个板条箱到另一个板条箱的交叉污染是常见。

[0007] 在二十世纪三十和四十年代，波纹纸开始成熟地用作轻重量物品的容器选择。随着技术的发展并且能够从更重或者更厚的纸（或者衬里）制造波纹纸箱，波纹纸箱的强度增加。纸的波纹强度正表现出木材板条箱生产者意想不到的强度。随着波纹纸工业中创新的思想，波纹纸供应者们引出一个认为可能将湿容器市场渗入木制板条箱的新概念。这就是蜡涂布的波纹纸箱的引入。如果可以设计用蜡涂布的波纹纸箱来安全地保存产品并且纵向叠加的应力可以超过 250lbs，也许蜡将保持纸 / 衬里干燥，这反过来会保持纸箱与干燥环境中一样高的刚性和强度，并且因此可以代替木制板条箱。但是，为了增加传统波纹纸箱的强度，需要使用更重和更厚的纸。

[0008] 作为波纹纸箱优越性质的结果，木制板条箱慢慢停止生产。木制板条箱退出波纹纸箱适于使用的每个市场。自从二十世纪四十年代，蜡涂布的纸箱已经在使用纸箱来储存例如农产品、鱼类、肉类和家禽的物品中起了优异的作用。

[0009] 更现代的发展导致广泛接受的福德林尼尔 (Fourdrinier) 造纸工艺 (通常参阅 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第三版, 第 9 卷, 第 846-7 页, John Wiley & Sons, New York 1980, 该文献被引入本文作参考), 其中“配料”(“配料”主要是水, 例如 99.5% 重量的水和 0.5% 的“原料”, 即纯的、再循环的或者混合的纯的和再循环木纤维纸浆、填料、施胶和 / 或染料) 被从压头箱 (headbox) 中沉积到用作形成纸的工作台的“丝线 (wire)” (快速移动的多孔运输带或筛网) 上。随着配料移动, 重力和丝线下的吸水箱将水吸出。材料的体积和密度及其流到丝线上的速度决定了纸最后的重量。

[0010] 典型地, 在纸离开造纸机械的“湿端”后, 它仍含有主要量的水。因此, 纸进入通常包括一系列重旋转筒的挤压部分, 其将水从纸中压出, 进一步压缩并降低其含水量, 典型地降至 70% 重量。

[0011] 此后, 纸进入干燥部分。典型地, 干燥部分是造纸机最长的部分。举例来说, 热空气或者蒸汽加热的圆筒可以接触纸的两面, 蒸发水至较低的水平, 例如不高于纸的 10%, 典型地 2-8% 并且优选 5% 重量。

[0012] 在干燥部分后, 纸任选通过施胶液体, 使其多孔性降低并且有助于印刷油墨保持在表面上而不是渗入纸中。纸可以通过附加的干燥设备, 蒸发施胶和涂料中的任何液体。研光机和抛光钢辊使纸更加平滑并且更密实。当大多数研光机增加光泽度时, 一些研光机用来产生无光泽或无光的饰面。

[0013] 纸被缠绕到“母”轴上并且从造纸机上取下。

[0014] 母轴上的纸可以被进一步加工, 例如在切刀 / 分卷机上加工成更小的尺寸或者装入切片机中, 例如对开纸或者切割施胶切片机 (cut-size sheeter) 中, 用于印刷端用途或者甚至办公应用。

[0015] 为了制造常规的容器, 由切刀 / 分卷机 (例如衬里的纸和牛皮纸级) 形成的辊被松开并且用蜡涂布。使用蜡来赋予衬里抗水性和湿强度, 但是阻止, 或者抑制了与它们结合的用过的容器的再循环。另外, 必须用热熔化的粘合剂粘合常规蜡涂布的衬里与容器的其它组件。大多数热熔化的粘合剂都会进一步妨碍所形成容器的再循环, 因为它们使用含蜡的组分。因此, 仍然需要制造具有优越的湿和拉伸强度, 以及抗水和油性质但便于再浆化和再循环的纸。

[0016] 通常使用两种方法来用例如蜡的液体添加剂涂布纸箱或者其它纸产品。第一种称作幕涂方法。该设计结合用热蜡浸渍的纸板芯层, 然后变成波纹纸箱。完成的 (即结合的) 纸板在造纸技术中常称作“幕涂”的程序中被通过热蜡的幕帘。首先用热蜡涂布一面, 然后涂布另一面。但是由于实施幕涂方法所需的条件, 火成为重要的危险。

[0017] 另一种常规的纸涂布方法是“级联法”。级联法蜡程序与幕涂程序不同, 因为任何形状或大小的波纹箱可以在一端站立, 以至于波纹凹槽是垂直的, 从而允许热蜡渗入整个结构中, 蜡在易于堆叠装运的平坦位置中围绕着容器并通过容器来喷涂。与幕涂方法相比, 级联方法需要在施用蜡或者其它液体添加剂之前完全形成箱形。这被认为在两种所述实施蜡的纸箱中是更好的。

[0018] 可选的涂布程序在本领域中也是公知的, 例如在美国专利第 5, 858, 173、5, 531, 863、5, 429, 294 及 5, 393, 566 号所述, 每篇专利被引入本文作参考, 举例来说表面涂布来保护模拟接受幕涂程序的纸箱的两面上衬里的外面。

[0019] 另外,已经开发了蜡涂层的替代物。举例来说,美国专利第 5,393,566 号公开了在造纸机上使用丙烯酸来产生防潮层。甚至在用设计中包括的纸板芯层涂布一面衬里的情况下,此处所述的丙烯酸涂布的纸箱具有与借助喷涂方法涂布的传统蜡涂布纸箱相等的性能。

[0020] 传统蜡纸箱的终端用户通常面临着用于清理费的过高费用,其通常超过每吨纸箱废物 80 美元。因为本发明的涂料可以在任何现在的造纸厂中使用,这种成本可以被一度降低至 \$70/吨,在当前价格下总的成本节约 \$150/吨,这对于国营食品商是重要的。正是这种产业驱动了对已经提供了约 60 年可靠服务的蜡纸箱的解决方案的需求。

发明内容

[0021] 本发明人已经发现单独或者与其它已知添加剂组合作为添加剂的 AKD 或 ASA 的量可以产生未来的无蜡技术。

[0022] 为了克服与传统纸涂布相关的问题,同时仍维持防潮性,举例来说,在施胶挤压(size press)或研光机组并且最经常在湿端中,本发明包括添加至少一种烃二聚物,例如烷基乙烯酮二聚物(AKD)和/或烷基琥珀酸酐(ASA)。因此,产生在实验室试验中对于燃烧和撕裂强度及抗水性优于上蜡纸板芯层(media)的纸板芯层。此处所用的“AKD”除了上述的烷基乙烯酮二聚物外还可以是烯基乙烯酮二聚物。

[0023] 本发明的特殊涂层等于或者超过举例来说用于冰箱或例如家禽包装的其它湿强度环境的传统蜡纸箱。通常,传统的上蜡纸箱在例如重冰包装的湿环境中能持续大约 6-9 天,因为即使蜡作为防水层,衬里随着时间仍会变湿。但是,在造纸工艺的湿端中施用包括 AKD 和/或 ASA 的涂料组合物提供了能满足或者超过上蜡纸箱的可用寿命。另外,本发明的纸箱例如在冷冻条件,如 34 °F 和高温度且无冰的情况下可以长期储存 1-2 个月。

[0024] 这种成功促进了本发明人在衬里造纸机下考虑相同的配方。这将会对整个成本结构的效率和经济带来革命性剧变,并且使蜡替代技术做出明白无误的性能、成本和环境选择。

[0025] 因为典型的工厂工程师将试验衬里或纸板芯层的水滴,并且假定在这种抗水性下,当肯定首先已经与两层衬里和纸板芯层结合的纸板与任何水基玉米淀粉结合时,不会使纸板起皱,所以之前没有人考虑到这种途径。本发明涂布的纸板还通过了例如干销钉(pins)和湿销钉的试验。在波纹板已经在室温下被浸没于水中 24 小时,并且不仅保持在一起而且对被撕开提供了可测量的阻力后,试验湿销钉。本发明人已经研究了使用淀粉,例如普通的玉米淀粉、马铃薯淀粉、小麦及木薯淀粉作为粘合和施胶剂。因此,组合一种或多种添加剂,AKD/ASA 处理的材料可以代替传统的蜡衬里。

[0026] 在一个实施方案中,本发明旨向一种在丝线上沉积配料并且脱水的造纸方法,其中向配料中,添加单独或者与例如丙烯酸的其它添加剂或者施胶剂组合的包括烷基乙烯酮二聚物(AKD)和/或烷基琥珀酸酐(ASA)的可再循环的塑料涂料组合物。

[0027] 在另一个实施方案中,本发明旨向一种造纸方法,其中在丝线上沉积配料并脱水形成纸,并且脱水的纸随后被挤压多次,从而进一步降低纸的含水量,其特征在于在第一挤压步骤后,向至少脱水纸的一面上添加包括烷基乙烯酮二聚物(AKD)和/或烷基琥珀酸酐(ASA)的可再循环的塑料涂料组合物。

[0028] 在再另一个实施方案中,本发明旨向一种造纸方法,其中在丝线上沉积配料并脱水,随后挤压脱水的纸,进一步降低纸的含水量,并且用研光,其特征在于在挤压和研光步骤之间向至少脱水纸的一面上引入包括烷基乙烯酮二聚物 (AKD) 和 / 或烷基琥珀酸酐 (ASA) 的可再循环的塑料涂料组合物。

[0029] 进一步的实施方案公开了其特征在于下面步骤的造纸方法:

[0030] (a) 向丝线上施用配料,

[0031] (b) 脱水配料并获得含水的纸,

[0032] (c) 挤压含水的纸,降低含水量,

[0033] (d) 研光挤压的纸,

[0034] (e) 重新获得完成的纸,及

[0035] (f) 在造纸过程的任一步骤中添加可再循环的塑料涂料,涂料组合物包括烷基乙烯酮二聚物 (AKD) 和 / 或烷基琥珀酸酐 (ASA)。

附图说明

[0036] 图 1 是典型造纸机的透视示意图。

[0037] 图 2 是可选涂布方法的示意侧视图。

具体实施方式

[0038] 图 1 中在 10 处一般性地阐述了根据本发明的造纸机。典型地,造纸机 1 包括含有压头箱 12、丝线 13 和挤压部分 15 的“湿端”11、干燥部分 16、施胶挤压 18、研光机部分 20 和母辊 22。任选地,在丝线向下的路线约 2/3 处布置压胶辊 14,拉平纤维并且使纸张更均匀。在丝线下方布置重力和吸水箱(未显示),从配料中除去水。

[0039] 加给压头箱 12 的原料可以是纯的、再循环的或者纯的和再循环纸浆的混合物。在压头箱 12 中,原料与水混合,形成用来在丝线 13 上沉积的材料。

[0040] I. RPC

[0041] 本发明中,包含烷基乙烯酮二聚物 (AKD) 和 / 或烷基琥珀酸酐 (ASA) 的可再循环的塑料涂料组合物 (RPC) 在造纸过程中加入。应当理解在本发明和整个说明书及权利要求中,除非另有说明,“涂布”意指“涂布”或“浸渍”。

[0042] A. 含丙烯酸的材料

[0043] 举例来说,典型的 RPC 组合物是包含丙烯酸的含水材料,例如丙烯酸(例如甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、聚丙烯酸、巴豆酸、异巴豆酸、戊烯酸、C(1-4) 烷基取代的丙烯酸,以及其它丙烯酸,例如丁基、戊基、辛基和十六烷基甲基丙烯酸醋酸乙烯酯、氯乙烯、偏二氯乙烯、异丁烯、乙烯醚、丙烯腈、马来酸及酯、巴豆酸及酯、衣康酸,以及可购自 BASF 公司,Mount Olive, New Jersey 的 BASOPLAST 400DS、BASOPLAST 250D、BASOPLAST 335D 和 BASOPLAST 265D) 均聚物或共聚物树脂基组合物,其包含丙烯酸均聚物或共聚物,例如乙烯丙烯酸共聚物,以及烷基乙烯酮二聚物 (AKD) 和 / 或烷基琥珀酸酐 (ASA)。另外,认为丙烯酸酯共聚物的含水分散体是合适的含丙烯酸组分,例如可购自 BASF 公司的 ACRONAL NX 4787、ACRONAL S504 和 ACRONAL S 728。整个说明书及权利要求中使用的“丙烯酸”和“含丙烯酸”指包括至少一个丙烯酸或丙烯酸部分的材料和组合物,例如聚合物、低聚物或者单体。其它典型

的含丙烯酸溶液包括 JONCRYL 52、JONCRYL 56、JONCRYL 58、JONCRYL61、JONCRYL61LV、JONCRYL 62、JONCRYL 67、JONCRYL 74、JONCRYL 77、JONCRYL 80、JONCRYL 85、JONCRYL 87、JONCRYL89、JONCRYL91、JONCRYL 95、JONCRYL 503 和 JONCRYL M-74, 每种均可购自 Johnson Wax Specialty Chemicals of Racine, Wisconsin。

[0044] 关于本发明中使用的含丙烯酸材料, 可以单独或者结合任何量的含其它丙烯酸的或者非含丙烯酸的单体、二聚物或低聚物使用任何传统上公知的含丙烯酸的单体、二聚物或低聚物。

[0045] B. 乙烯酮二聚物

[0046] 用作纤维素反应的施胶剂的乙烯酮二聚物是具有结构式 $R(CH=C=O)_2$ 的二聚物以及癸基乙烯酮二聚物, 其中 R 是烷基, 例如具有至少 8 个碳原子的烷基、具有至少 6 个碳原子的环烷基、芳基、芳烷基和烷芳基。适当乙烯酮二聚物的实例包括辛基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基、二十烷基、二十二烷基、二十四烷基、苯基、苯甲基、 β -萘基和环己基乙烯酮二聚物, 以及从褐煤酸、环烷酸、 $\Delta^{9,10}$ -癸烯酸、 $\Delta^{9,10}$ -十二烯酸、棕榈油酸、油酸、蓖麻酸、亚麻酸和桐酸制备的乙烯酮二聚物, 以及从天然存在的脂肪酸混合物中制备的乙烯酮二聚物, 例如那些在椰子油、巴巴苏油、棕榈坚果油、棕榈油、橄榄油、花生油、菜油、牛油、猪脂(叶状器官或结构)和妥尔油中发现的混合物。还可以使用任何上述脂肪酸彼此的混合物。这些乙烯酮二聚物在美国专利第 4, 407, 994 号中描述, 该专利被引入本文作参考。其它充分的乙烯酮二聚物由 Hercules, Inc., Wilmington, Delaware 以商标名 AQUAPEL 销售。更多的乙烯酮二聚物包括烷基、烯基、芳基和烷芳基乙烯酮二聚物。任选地, 乙烯酮二聚物与阳离子淀粉一块提供, 从而辅助与纤维素组分的结合。

[0047] 但是, 任何乙烯酮二聚物都是合适的。举例来说, 二聚物可以是简单的 1,3-环丁二酮或者不饱和的 β 内酯, 其实例在文献 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology(第三版, 第 9 卷, 第 882-7 页, John Wiley & Sons, New York 1980) 中提供, 该文献被引入本文作参考。

[0048] C. 烯基琥珀酸酐

[0049] 烯基琥珀酸酐典型地从烯烃与马来酸酐的反应来生产。马来酸酐分子给 ASA 提供反应性的酐官能团, 而长链烷基部分提供与其尺寸相关的疏水性质。所得的琥珀酸酐基团是非常活性的。ASA 分子的高反应性为其提供了主要的优点。

[0050] 由于 ASA 的反应性, 结合 ASA 的涂料组合物容易在造纸机上固化, 而不会过度干燥或者使用促进剂。结果, 在施胶挤压前实现了大部分的固化, 这就允许机器在与酸条件下经历的相似的含湿量下运转, 从而在施胶挤压时可以实现淀粉提取的更大控制, 导致在卷轴上完全施胶和提高的生产率。

[0051] ASA 分子与水反应的趋势提供附加优点。ASA 形成二酸, 其在分子一端是亲水的, 而在另一端是疏水的。二酸能够与金属离子, 例如通常在水体系中发现的钙或镁离子反应。8 这些反应的产物是粘稠的沉淀, 并且有潜力沉积在造纸机的纤维和框架上, 尽管已经表明钙盐有利于施胶。但是铝盐是不太粘的, 并且体系中铝源的存在随后是很有利的。这种与金属离子反应的能力已经在某些工厂中被利用, 特别是在日本, 其中制造分子量 ASA 的钾盐, 然后按照与使用松香相同的方式, 使用铝在酸性 pH 下沉积到纤维上。

[0052] 本发明中可以使用任何 ASA。基于 ASA 化合物的商购施胶剂典型地从马来酸酐和

一种或多种适当的烯烃,通常是 C(14) 至 C(22) 的烯烃来制备。从马来酸酐与 C(16) 内烯烃、C(18) 内烯烃,以及 C(16) 和 C(18) 内烯烃混合物制备的 ASA 化合物都在广泛使用的 ASA 化合物之列,如美国专利第 6,348,132 号中所述,该专利被引入本文作参考。

[0053] D. 交联剂

[0054] 当 RPC 中包括含丙烯酸的材料时,典型地以足以交联含丙烯酸材料的量提供任选的交联剂。尽管任何能够至少部分交联含丙烯酸材料的物质都是足够的,但是通常使用包括锌、钛或镁的有机或无机物质。但是,优选是氧化锌、氧化铝、氧化铵、氧化钙、硬脂酸镁、氧化镁、异硬脂酸盐(例如 4-异硬脂酸盐)、氧化亚锡、氧化钨、二氧化钛,以及包括一种或多种所述氧化物的各种混合物、乳液和组合物。在一个实施方案中,交联剂包括盐(如此处所述)加上丁酸和 5-碳酸,例如异戊酸、2-甲基丁酸和正戊酸。其它典型的 FDA 支持的交联剂包括辛酸锌、脂肪酸的锌盐、氧化锆、异硬脂酸钙、硬脂酸钙、硬脂酸铝、钨酸钠、钨酸钠二水合物、脂肪酸的钙盐、脂肪酸的镁盐,以及脂肪酸铝盐。通常,脂肪酸是动物和/或植物脂肪和油的脂肪酸,并且因为动物油的潜在用途和可怀疑动物的来源可能是没有特别指出的,而不被犹太教人接受。在这些情况中,无机物质将是优选的。认为结合一种以上的物质形成交联剂是在本发明范围内的。但是,整个说明书及权利要求中使用的术语交联剂包括上述组合物,以及热、辐射或者任何其它用来引发含丙烯酸树脂中的交联反应的方法。其它适当的交联剂包括可购自 Johnson Wax Specialty Chemicals of Racine, Wisconsin 的氧化锌溶液 #1。举例来说,典型的(RPC)组合物是含水的基于丙烯酸树脂的组合物。优选的三组分组合物包括通过添加 ASA 和/或 AKD 改性的美国专利第 5,393,566 号(下文称作“'566 号”专利)中公开的组合物。举例来说,适合的组合物无论如何包括从 0-100% 的 ASA 或 AKD,其余由包含'566 专利组合物的丙烯酸树脂组成。典型的组合物可以包括下面重量百分数的组分,从 0-100%,典型地 25-75% 且更典型地 25-30% 的 ASA;从 0-100%,典型地 25-75% 且更典型地 25-30% 的 AKD;其余是'566 专利的包含丙烯酸的组合物,典型地 1-99%,更典型地 1-10% 或 10-40%。

[0055] E. MEA

[0056] 为了混合/溶解/分散丙烯酸树脂和乳液及分散液,还向 RPC 中添加 NH_4OH 作为 pH 调节剂。但是,通常为了去除由氢氧化铵产生的 RPC 不可取的特性,对于 toll 涂布机和工厂环境可以用单乙醇胺(MEA)替换。纸辊的热已经加剧了氢氧化铵的挥发性,这在生产蜡替换物纸板芯层和衬里引起更大的不适。当一份对一份(重量份)地用 MEA 代替 NH_4OH 时,如果没有除去,气味也会降低,并且如果没有略好,性能也是相等的。但是,用 MEA 代替从 0.5-2.0 至 1 重量份的 NH_4OH ,优选 1.5 : 1,即对于每克 NH_4OH ,50% 多的 MEA 出也被认为在本发明的范围内。通常, NH_4OH 是 28% 的水溶液,即最高的商购浓度。尽管可以使用任何乙醇胺,但是 MEA 是优选的。

[0057] F. 氧化铝-氧化硅

[0058] 另外,可以使用例如包含 Al_2Si_2 (氧化铝-硅石) 的粘土粉末作为本发明无蜡配方中的添加剂。已经证明向配方中添加矿物利益是多层面的。首先,已经降低湿气透过率(MVTR,水蒸汽通过阻挡层的测量)的值到允许我们的产品替代用于对温度和湿气变化敏感的复印纸的长期储备的蜡或聚乙烯的范围内。但是更经常地,湿气,以及直接受温度影响的大气湿气含量都必须对于整体的苛刻环境来说,令卷包装(ream wrap)和散装箱必须能

保护复印纸不会被湿气扭曲,从而不使纸不适于在复印机中使用并且导致保护纸生产商的信誉。氧化铝硅石、碳酸钙、二氧化钛都可以满意地用于这种性能。在没有矿物添加剂的情况下,24 小时的 MVTR 等级大约为 $30\text{gm}/\text{m}^2$ 。在添加 8% 的矿物下,最优的氧化铝 / 氧化硅 MVTR 降至 $15\text{gm}/\text{m}^2$ 以下,这对于复印纸和其它在相同条件下制造并需要相同类型性能的较大尺寸纸张的令卷包装和散装箱是可接受的目标。氧化铝 / 硅石因为可以与任何矿物一起使用并且满意地悬浮在本发明的配方中,也是市场上可获得的几种矿物中成本较低的,所以是优选的。另外,耐热性和与波纹纸加工机粘合时再软化的潜在担心已经被巨大地降低。同样,交联行为中产生的料面以上涂布表面的硬化还对波纹纸加工机技术员的产品引起更大的可接纳性。出现这种利益而不会损害用于接收水基墨汁的表面和冷固化胶粘剂或者热熔胶的粘附性能。

[0059] II. 施用 RPC 的方法

[0060] 本发明人已经发现当向牛皮纸、衬里纸板 (linerboard) 或纸板芯层 (medium) 中添加本发明的 RPC,不论在湿端、在配料中、研光机,或者挤压机中作为涂料加入时,都可以产生具有优越防水性质的产品。当在一个实施方案中使用牛皮纸、衬里纸板或纸板芯层时,通常加入含淀粉的组分来实现提高的防水性质。这种含淀粉的组分可以包括玉米淀粉、马铃薯淀粉、小麦或者木薯淀粉。当制造产品,例如波纹纸板可能导致足以在施胶挤压或者湿端中完全不用使用含丙烯酸材料的高浓度时,与含淀粉的组分一起使用本发明的 RPC 不会影响淀粉的粘附性能。

[0061] 在实验室的环境中,衬里纸板被再次浆化,从而与平均造纸厂机械中加工的纸浆纤维的稠度一致。此时,纤维被分别装入四个单独的烧杯中,每个有 100 克纤维。对于 1 号烧杯,添加 5.0 克 RPC-1 (下述)。在 2 号烧杯中,添加 10.0 克 RPC-1。在 3 号烧杯中,添加 20.0 克 RPC-1。在 4 号烧杯中,添加 30.0 克 RPC-1。

[0062] 在搅拌与不同水平的 RPC 混合的纤维后,向丝线网上施加每个烧杯的纤维,这将模拟造纸机械的丝线网,其允许纤维通过重力,或者通过在开始除去造纸机械上流体的粒子真空行为的辅助下而排出。通过重力和实验室环境中的压缩,从每个试验样品 1 至 4 的纤维中驱出过量的流体。为了模拟造纸机干燥纤维,仍在丝线网上通过红外线热量干燥。在所有四个试验样品都干燥后,测试表面的抗油性和抗水性。第五个没有任何 RPC 的对照样品被再浆化、过筛并干燥。与对照样品相比,样品 1 至 4 表现出提高的抗油和抗水性。最后阶段是再浆化样品 1 至 4、再过筛和干燥。工艺中决定成功的最后步骤是在显微镜下检查干燥重整的纸,确定是否存在表示再浆化失败的未溶解的异物。检查表明不存在未溶解的材料,表明产生阻挡层和具有阻挡层, RPC 的成功,其溶解并不允许蛋白质物质在 1 至 4 号的任何烧杯中存在。前述实验表示在造纸机的丝线上沉积之前向原料或材料中添加 RPC。

[0063] 使本发明从实验室到商业可行工艺的下一步骤是在传统造纸机的不同位置上引入 RPC。

[0064] II. 试验操作

[0065] 选择造纸机上压头箱 12 下游的位置用来在造纸机宽度约 24 英寸 (58.8 厘米) 纸的边缘上手动“倒上”液体 RPC,用量为 5 加仑 (18.92 升)。这部分处理的纸被通过造纸机并且在造纸机的干端返回。测试返回部分的抗油和抗水性质,以及湿强度的每个区域附加表现的改进。

[0066] 接着用喷嘴架施用 RPC,施用率从最小值(但足以对衬里或纸板芯层产生可察觉的增强)到大约纸张的 40%重量, pH 从 5.5 至 8.0 变化。

[0067] 借助喷涂技术,在 26# 纸板芯层的操作期间,在湿端向纸板施用 RPC。试验性的喷头位于:

[0068] (1) 丝线的湿/干线,及

[0069] (2) 在第二挤压机后,在干燥机后。

[0070] 随后,借助研光机原料处理向 69# 专用衬套施用 RPC-1。该试验的目的是确定本申请技术在一面上使用两个水箱的可行性。后者实验的结果表示在表 I 中:

[0071] 表 I

69#专用衬套			
	标准 69#衬里	处理一面	处理两面
基本重量(lbs)MSF	69	69.1	69.8
测厚器	19.0	20.0	19.5
[0072] STFI MD	128	118	120
CD	46-69	52	65
Cobb 1 分钟 T/B gms	-	0.37/0.17	0.20/0.06
Scott 高聚物共混体	-	95	100
孔隙度(sec)	8	700+	1200+

[0073] 可选地,如图 2 所示,通过使运动的纸网 24 在其中发现 RPC 贮料器 30 的辊 26,28 的滚距之间通过,在纸网 24 的两个面上实施涂布,从而将 RPC 施用到纸网 24 的一个面上。在通过闲置的辊 32 上方后,纸网 24 的另一面可以通过贮料器 40 和辊 36,38 涂布。通过附加的辊 46,48,56,58 和贮料器 50 及 60,可以向纸网 24 的任一面或者两面施用一次或多次附加涂层。提供附加的闲置辊 42,52 来传送和拉紧纸网 24。图 2 的装置可以在图 1 的施胶挤压 18 之前、之后,或者代替其来使用。应当理解可以使用附加的辊(未显示)、贮料器(未显示)及甚至闲置的辊来按照所需施用许多 RPC 附加层。另外,施胶剂可以加入一个或多个 RPC 贮料器中。

[0074] 所有前述的试验生产可以再浆化的纸。因此,波纹纸箱及其组分甚至在这些纸箱已经抗水和抗油,甚至与本发明的 RPC 结合时,也可以再循环。另外,RPC 的添加表现出纤维强度剧烈的增加。使用 RPC 处理的 100%再循环的纤维增加了纤维的强度,得到原始纤维 90%的强度,而正常再循环纤维具有大约原始纤维 60%的强度。但是,在商用的实施方案中,RPC 的用量举例来说约为每吨纸 0.5-10 干 lbs.,典型地每吨约 1-5 干 lbs.,并且优选为每吨约 3 干 lbs.。举例来说,对于纸板芯层可以向造纸机的湿端加入约 3.5 干 lbs.,并且对于衬里的商业生产操作可以使用约每吨 7.0 干 lbs.。因此,本发明人已经发现可以使用较高量的 AKD 和 / 或 ASA,以至于在湿端可以完全不需使用含丙烯酸的组合物。

[0075] 造纸工艺可以被修改成包括在压头箱中(甚至在原料与填料、施胶剂或染料混合时,在压头箱的下游)、在第一挤压机后任何点处的挤压机部分、以及干燥部分后或者在施胶挤压处或者代替施胶挤压但是在研光机之前添加 RPC。

[0076] 通过所述方法涂布的纸可以在下面的工业中发现专门的用途:标签工业,尤其是 601b./3000ft² 的标签工业、可褶叠板纸盒、托盘和箱(全板重量)和液体(例如水、苏打以

及牛奶)包装、冰淇淋、酸奶酪和熟食店外卖食品包装箱。

[0077] 用于防渗性容器和插入感光纸或者敷金属纸或者摄影底片之间的空白纸的高级纸张工业也可以从本发明中获利。

[0078] 通过使用本发明向造纸机中施用涂料配方,可以实现下列优点:

[0079] (1) 最终涂布的 / 浸渍的衬里或纸张的整体成本下降,及

[0080] (2) 将该技术结合入造纸机(工艺)中允许该技术发挥其最大的潜力。

[0081] 本发明的涂布材料还通过了边缘芯吸(Edge Wick)试验。一条待试验的纸板芯层或衬里被切成1英寸×6英寸的方块,并且立在1/8英寸水中。传统的纸板芯层将水吸入结构中,但是结合ASA和/或AKD以及任选的含丙烯酸物质消除了或者显著降低了这种“边缘芯吸”。因为已知干纤维通过不吸收水而比湿纤维强,所以本发明的纸板芯层表现出甚至在湿环境下也能维持其强度。

[0082] 另外,本发明的涂布材料具有至少达到传统蜡涂布材料的叠加强度。叠加强度通过边缘挤压(edge crush)试验来测量,其中材料被放在高湿度和低温环境下,并且使用TAPPI试验方法T811“波纹纤维板的沿边压缩强度(短柱试验)(Edgewise compressive strength of corrugated fiberboard(short column test))”所述的试验装置挤压,该方法全部内容及其附录I被引入本文作参考。该试验得到的数据提供在表III中,表示了波纹纸板的边缘挤压和所得的遭遇湿度后垂直强度的保留百分数。

[0083] 表 III

边缘挤压(lbs/in)					
	50% RH, 73 °F		80% RH, 73 °F		保留值%
	平均	σ	平均	σ	
[0084] 浸蜡的	98.2	4.50	71.9	2.90	73.2
幕涂的	55.60	3.10	41.80	1.80	75.2
样品 1	56.5	1.9	42.8	1.90	75.7
样品 2	61.4	1.80	46.00	2.10	74.9
样品 3	67.3	2.50	51.30	2.40	76.2

[0085] 在本试验中,以及所有此处描述的试验中,“浸蜡的”指传统完全浸蜡的夹心纸箱;“幕涂的”指用传统含蜡的涂料在两面幕涂的灯笼椒纸箱;而样品1-3是根据本发明的三个单独操作的纸产品。

[0086] 当根据试验方法T 821 om-96:“Pin Adhesion of Corrugated Board by Selective Separation”测量时,根据本发明的纸产品也表现出相似的销钉附着性质,如表IV中的数据所示,该方法全部内容引入

[0087] 本文作参考。

[0088] 表 IV

[0089]

销钉附着(lbs/24 Ln)									
	组合 重量(lbs/ MSF)	@标准条件				@湿(24 小时)			
		单面		双面		单面		双面	
		平均	Σ	平均	σ	平均	σ	平均	σ
浸蜡的	220.8	189.6	5.6	144.7	5.6	50.4	2.2	17.7	1.1
幕涂的	177.6	123.6	7.0	117.7	3.2	5.1	0.7	9.3	0.9
样品 1	164.4	124.6	5.4	88.9	14.9	5.8	0.2	6.4	1.2
样品 2	188.2	158.9	6.2	120.0	2.0	15.2	1.2	15.2	1.5
样品 3	200.7	137.6	3.7	133.7	3.4	10.6	1.9	16.9	1.5

[0090] 如同在表 III 和 IV 中所用,样品 1 是两面带有 #69 衬里的 26# 纸板芯层。样品 2 是两面带有 #74 衬里的 35# 纸板芯层。样品 3 是两面带有 #90 衬里的 25# 纸板芯层。每种衬里如上所述被涂布或处理,已经接收 2.0-2.2 干 lbs./1000ft² 的 RPC-1。表 VII 的纸板芯层接收 0.5-1.0 干 lbs/1000ft² 的 RPC-1。

[0091] 根据本发明形成的 26#100%再循环的纸板芯层的纸板环压强度试验 (RCT) (如 TAPPI 试验方法 822 所述,其全部内容引入本文作参考) 表现出优于未处理纸板芯层的性质,对于在机器方向 (MD) 中取向的纤维如表 V 所示,并且对于在横截面 (CD) 方向纤维的纤维如表 VI 所示。对于每个试验,1/2"×6"样品被按规定放置 (stipsplace) 在特殊的环形夹具中并且通过试验设备挤压。

[0092] 表 V

未处理的 26#纸板芯层						
样品	α	β	γ	Δ	ϵ	平均
RCT(lbf)	33.4	33.7	35.4	35.7	39.5	35.54
处理的 26#纸板芯层						
样品	1	2	3	4	5	平均
RCT(lbf)	38.4	40.2	42.1	43.9	47.1	42.34
差值	5.00	6.50	6.70	8.20	7.60	6.80
%增加	15.0	19.3	18.9	23.0	19.2	19.1

[0093]

[0094] 表 VI

未处理的 26#纸板芯层						
样品	1	2	3	4	5	平均
RCT(lbf)	49.1	49.8	53.2	54.4	58.8	53.06
处理的 26#纸板芯层						
样品	1	2	3	4	5	平均
RCT(lbf)	66.4	69.0	69.5	72.6	75.4	70.58
差值	17.30	19.20	16.30	18.20	16.60	17.52
%增加	32.5	38.6	30.6	33.5	28.2	33.0

[0095]

[0096] 因此,当向 26#100%再循环的纸板芯层中添加 RPC-1 时,在 MD 和 CD 环压强度试验中都有显著的改善。具体地说,当使用 RPC 时,观察到比没有处理的工业标准增加 30%。

表 V 还表明拉伸强度显著和意外地增加了 19.1%。

[0097] 为了实现根据本发明的处理纸板芯层,两部分过程是优选的。具体地说,在湿端,添加 AKD,优选用量为每吨原料 1 至 10,典型地 3.5 干磅。典型地 AKD 通常可以在市场作为 KEYDIME C125 获得,一种用阳离子淀粉稳定的烯丙基乙烯酮二聚物,专门用微和纳米粒子系统配制使用并且购自 Bohus, Sweden 的 EKA Chemicals 公司。这种特殊的 AKD 还表现出自保持特性和高的效率,并且经得起高的湿端温度。

[0098] 在工艺期间,例如在施胶挤压或者研光机组之后,可以实施第二处理。在优选的实施方案中,这种第二处理包括施用丙烯酸酯(生产纸的 0.5-2lbs./1000ft²,典型地 1lbs./1000ft²)与合成聚乙烯(1-20%,典型地 10%重量)、交联剂,例如氧化锌(0.1-10%,典型地 3%重量)的混合物。第二处理中使用的其余添加剂典型地是溶剂,优选是水。典型的丙烯酸酯包括甲基丙烯酸甲酯,作为 GellnerK-21 销售,购自 Gillette, New Jersey 的 Gellner&Co.。典型的可再浆化的合成聚乙烯以商标名 JONWAX 22, JONWAX 26, JONWAX 28 和 JONWAX 120 销售,每种均购自 Racine, Wisconsin 的 Johnson Wax SpecialtyChemicals。

[0099] 但是,取消除浆挤压或者研光机组应用,有利于改进湿端应用(WEGP)也被认为在本发明的范围内。在一个实施方案中,在湿端添加含丙烯酸的树脂(例如 10-40 干 lbs./吨)和 AKD(1-20 干 lbs./吨)。优选的 WEGP 包含 Gellner K-21(20 或 35 干 lbs./吨)作为丙烯酸树脂,以及 Keydime 125C(7 干 lbs./吨)作为 AKD 组分。其它典型的 WEGP 组合物包括从包含大约 15-40 干 lbs./吨的 Gellner K-21 的树脂和从包含大约 2-10 干 lbs./吨的 AKD,例如 Keydime 125C,举例来说 35 或 20 干 lbs./吨的丙烯酸树脂,以及 7 干 lbs./吨 AKD。

[0100] 实验已经表明用本发明方法处理的纸板芯层表现出至少与传统蜡喷涂的纸板芯层一样大的抗湿性。另外,与上述“湿端+研光机组”处理的纸板芯层相比,“仅湿端”处理的纸板芯层(WEGP)表现出相当的抗湿性。举例来说,通过 Cobb 试验(参阅 TAPPI T 441,其全部内容引入本文作参考)测量的在 30 秒内的表面吸水量,以 g/m² 表示,环压强度试验和 Concora 试验(参阅 TAPPI T 809,其全部内容引入本文作参考)表现出所述性质。另外,通过取消研光机组处理,允许造纸机以更高的速度运转,因为如果将 RPC 加入湿端而不是在研光机或施胶挤压中,机器的速度可以加倍。正面的表 VII 比较了 WEGP 化学纸板芯层,其中每个试验根据如各自的 TAPPI 试验方法所述的标准操作,每种方法的全部内容引入本文作参考。

[0101] 表 VII

[0102]	T 441-Cobb 试验 120 秒 (平均 g/m ²)		T 460-孔隙 度 Gurley 120 秒(平均 s/100 空气)		T 410		T 411 测厚器 (平均 ln1/1000 英寸)
	上面	丝线 面	上面	丝线 面	Grammate (平均 g/m ²)	基重 (#/1000 ft ²)	
WEGP AKD	31.33	28.93	23.56	23.12	152.96	31.36	0.01
WEGP AKD 施胶 挤压	27.85	29.54	26.76	27.57	160.09	32.82	0.01

[0103] 在表 VII 的“WEGPAKD 施胶挤压”实施例中使用下面的 RPC(RPC-2): JONCRYL 82(60% wt.); JONCRYL 61LV(20%); zincoxide(3%), 氢氧化铵(3%); JONWAX 28(5%); 其余是稀释 RPC 至所需粘度的水。JONCRYL 82 是购自 Johnson Wax Specialty Chemicals 的耐热聚合物。JONCRYL 61LV 是购自 Johnson Wax Specialty Chemicals 的含丙烯酸树脂组合物, 并且包括购自 Johnson Wax Specialty Chemicals 的 JONCRYL 678, (35.0 重量%), 氨 28% (7.5 重量%), 乙二醇(15% 重量%), 异丙醇(5.0 重量%), 水(51.0 重量%), 以及任选地与一个或多种含丙烯酸的树脂混合。

[0104] 在表 VII 的“WEGP AKD”实施例中使用下面的 RPC(RPC-3): Gellner K-21(35 干 lbs./吨) 和 KeydimeC 125(7 干 lbs./吨)。

[0105] 如同在表 VII 中所用, 因为是阳离子性的, WEGP AKD 在造纸工艺的湿端中使用。相反, 施胶挤压组合物使用可以在施胶挤压中使用的非离子性的聚合物。因此, 可以看出当与 WEGPAKD 纸板芯层相比, WEGP 施胶挤压纸板芯层在 Cobb 试验中表现出较小的吸水性、在 Gurley 试验中表现出较小的孔隙度, 并且在 Grammage 和基重中表现略高。

[0106] 根据本发明生产的典型衬里被接受棒涂第一过程和顶涂第二过程。在第一过程中, 与下面的组合物一起添加 1bs./1000ft² 和 50% 的丁苯橡胶乳液(50% 重量):

[0107]	组分	用量
[0108]	JONCRYL 82	40-70%, 优选 60% 重量
[0109]	丙烯酸	5-30%, 优选 20%
[0110]	交联剂	0.5-10%, 优选 3%
[0111]	氢氧化铵	0.5-10%, 优选 3%
[0112]	聚乙烯	0.5-10%, 优选 5%
[0113]	水	其余

[0114] 然后, 用与第一过程中使用的 RPC 相似的 RPC 实施顶涂过程。具体地说, 第二过程的 RPC 没有乳液。

[0115] 典型的丙烯酸是购自 Johnson Wax Specialty Chemicals 的 JONCRYL 61LV, 33% 的丙烯酸树脂氨溶液。上述的交联剂典型地是氧化锌, 而聚乙烯优选是 JONWAX 28, 一种可再浆化的细颗粒聚乙烯乳液, 仅当产品在造纸机中加工时出于滑动利益而添加这种聚乙

烯。尽管许多合成的聚乙烯被归类为“蜡”，但是根据本发明添加的低水平的聚乙烯不足以起着传统蜡的作用。相反，传统的蜡涂层使用更高水平的天然蜡，例如石蜡，通常用量高于 6 干 lbs./吨。

[0116] 正面是在第一过程中使用的典型的 RPC(下文中称作 RPC-1)：甲基丙烯酸甲酯(35 干 lbs./吨)、氧化锌(3%重量)及 Keydime 125C(3.5 干 lbs./吨)。优选，使用 RPC-1 后，施用 10%重量的 Jonwax 22 合成可再浆化的蜡。任选包括达到 4%重量的淀粉，例如玉米淀粉。

[0117] 如上所述，在根据本发明的涂料组合物中包括阳离子颗粒是有利的。这种阳离子颗粒可以是无机(例如盐)或者有机(例如单体或聚合物)。另外，可以使用非离子和人工负荷阴离子特性的阴离子聚合物。换句话说，当将非阳离子材料引入湿端时，典型地与非阳离子材料预混合助留剂，使之更成功地与天然阴离子纤维结合，其用来悬浮阳离子颗粒并且激活与荷阴离子的纤维结合。这种荷电的颗粒系统可以结合，一起或代替上述含丙烯酸树脂和/或 ASA/AKD 添加剂来使用，并且可以在造纸工艺的任何阶段，例如在湿端、在研光机组时或者作为涂料在纸产品生产后使用。因此，使用阳离子聚合物，即不用助留剂会导致比这种需要所述助留剂的典型产品更有效的产品。典型的颗粒具有约 10,000 至 100,000，典型地约 30,000-50,000 的平均分子量。但是优选的阳离子材料是购自 Gellner&Co. 的 Gellner OTTOPOLK21，一种丙烯酸共聚物，以及购自 GenCor 或 Chester, New York 的 Poly Emulsion 392C30，一种高密度聚乙烯的阳离子乳液。

[0118] 举例来说，阳离子材料可以包括含丙烯酸的树脂。适当的阳离子丙烯酸树脂包括由日本 Mitsubishi Yuka Fine 生产的 STH-55，以及可购自 Mount Olive, New Jersey 的 BASF 公司的 BASOPLAST 265D。

[0119] 另外，阳离子材料可以是在湿端产生的增加抗湿性的阳离子蜡。这种配方基本上与 RPC-1 相似，其中大约 1%至大约 20%的配方是阳离子蜡，例如合成的聚乙烯蜡。优选，阳离子蜡占据 RPC 的大约 2%至大约 18%，并且更优选为大约 4.0%至大约 16.0%。

[0120] 尽管已经根据具体的实施方案描述了本发明，但是明显地，对于本领域技术人员根据这些实施方案可以做出各种修改而不会背离所申请的权利要求及其等价物的范围。因此，本发明不应局限于本文所公开的具体的实施方案。

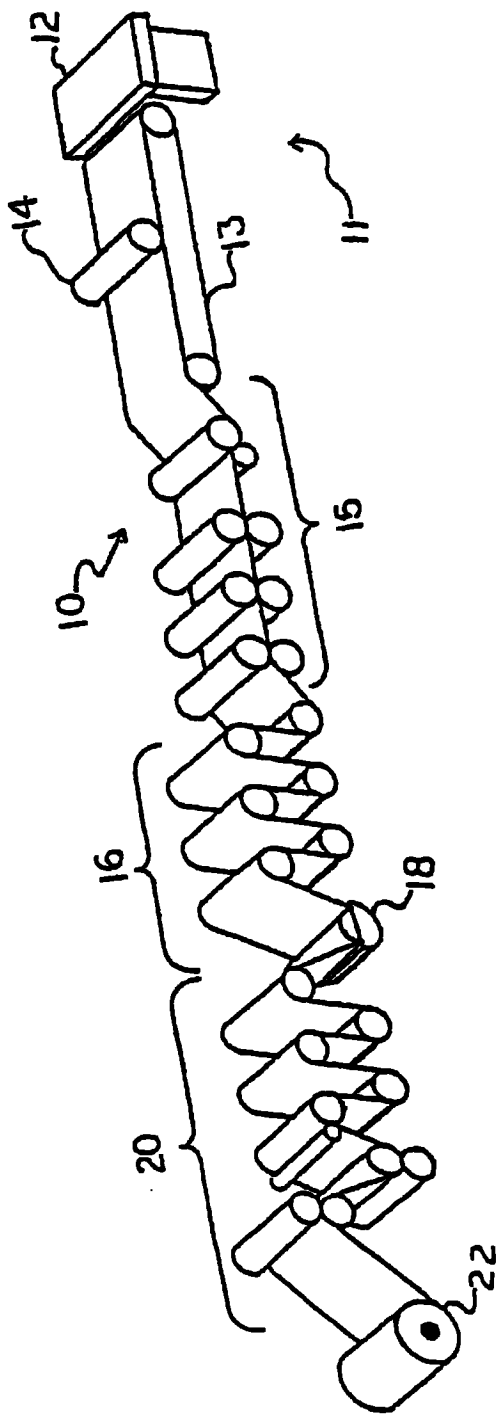


图 1

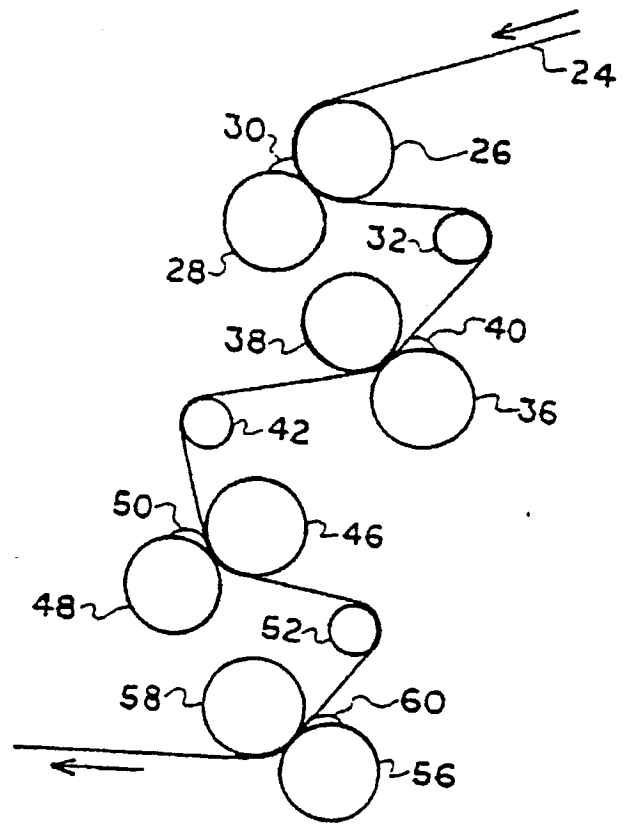


图 2