



# (12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106574444 B

(45)授权公告日 2019.10.25

(21)申请号 201580043917.2

(22)申请日 2015.08.18

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106574444 A

(43)申请公布日 2017.04.19

(30)优先权数据

20145728 2014.08.18 FI

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.02.16

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/FI2015/050533 2015.08.18

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/027006 EN 2016.02.25

(73)专利权人 凯米罗总公司

地址 芬兰赫尔辛基

(72)发明人 马蒂·希耶塔涅米 M·利兰特

K·万哈塔洛 A·科斯基迈基

(74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司

72003

代理人 吴小璜

(51)Int.Cl.

D21H 17/37(2006.01)

D21H 11/18(2006.01)

D21H 11/20(2006.01)

D21H 17/29(2006.01)

D21H 17/49(2006.01)

D21H 21/18(2006.01)

(56)对比文件

CN 101054781 A,2007.10.17,说明书第1页第3段,第2页第2段,第4页第2段,第5页,第6页第3-5段,第11页第1段.

CN 101054781 A,2007.10.17,说明书第1页第3段,第2页第2段,第4页第2段,第5页,第6页第3-5段,第11页第1段.

CN 103865075 A,2014.06.18,说明书第1页第[0001]-[0008]段,第2页第[0009]-[0023]段,第3页第[0026]段.

CN 102027170 A,2011.04.20,全文.

CN 102666984 A,2012.09.12,全文.

EP 1433898 A1,2004.06.30,全文.

WO 2012039668 A1,2012.03.29,全文.

审查员 肖舒

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

强度剂以及其用于增强纸的强度性质的用途和方法

(57)摘要

本发明涉及用于纸、纸板等的强度剂。强度剂包含第一组分,其是具有 $>70^{\circ}$  SR的精制水平的精制的纤维素纤维;以及第二组分,其是具有在pH2.7下测定的0.1-2.5meq/g的电荷密度和 $>300000\text{g/mol}$ 的平均分子量的合成阳离子聚合物。本发明还涉及强度剂的用途和用于提高纸、纸板等的强度性质的方法。

1. 用于增强纸或纸板的强度性质的方法,该方法包括获得纤维原料,以及向所述纤维原料中添加强度剂,所述强度剂包含:

-第一组分,其是具有70-98°SR的精制水平的机械精制的纤维素纤维,

-第二组分,其是具有在pH2.7下测定的0.1-2.5meq/g的电荷密度和>300 000g/mol的平均分子量的合成阳离子聚合物,所述合成阳离子聚合物是甲基丙烯酰胺或丙烯酰胺与至少一种阳离子单体的共聚物,

其中,在将强度剂添加到纤维原料之前,将第一和第二组分混合在一起以形成强度剂组合物,或者将第一和第二组分分别但同时加入到纤维原料中。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第一组分由纤维素纤维组成,所述纤维素纤维通过硫酸盐法制浆获得并且仅经受机械精制。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述纤维素纤维是通过硫酸盐法制浆获得的漂白软木纤维。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述合成阳离子聚合物具有0.2-2.5meq/g的电荷密度。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述合成阳离子聚合物具有300 000-6 000 000g/mol的平均分子量。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述阳离子单体选自以下组:甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵、丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵、3-(甲基丙烯酰胺基)丙基三甲基氯化铵、3-(丙烯酰氨基)丙基三甲基氯化铵、二烯丙基二甲基氯化铵、丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、二甲基氨基丙基丙烯酰胺和二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述强度剂包含具有0.01-0.5的取代度的阳离子或两性淀粉。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,其包含90-99重量%的精制纤维素纤维和0.5-10重量%的合成阳离子聚合物。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述强度剂包含比率为100:1至5:1的精制纤维素纤维和合成阳离子聚合物。

10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述强度剂以这样的量添加至纸浆中,其使得基于每干的纤维原料计,第一组分的剂量为0.1-10重量%;并且第二组分的剂量为0.02-0.5重量%。

11. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述纤维原料包括矿物填料。

12. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,将所述强度剂加入至稠的纤维原料中,所述稠的纤维原料的稠度为至少20g/l。

## 强度剂以及其用于增强纸的强度性质的用途和方法

[0001] 本发明涉及根据所附独立权利要求的前序部分所述的强度剂以及其用于增强纸或纸板等的强度性质的用途和方法。

[0002] 合成阳离子聚合物已经用作纸和纸板的制造中的强度剂。它们通常添加到纤维原料中,其与纤维原料中的纤维和其他组分相互作用。然而,已观察到,当纤维原料包括机械纸浆、再循环纸浆和/或具有高填料含量时,合成聚合物具有有限的增强最终纸或纸板的强度性质的能力。通常,在过去几十年中,廉价纤维源,例如旧瓦楞箱纸板(OCC)或再生纸在纸和纸板的制造中的应用日益增加。OCC主要包括用过的再生的未漂白或漂白的牛皮纸浆纤维、硬木半化学纸浆纤维和/或草浆纤维。此外,在纸和纸板的制造中,矿物填料的应用一直在增加。因此,对于增强纸或纸板的强度性质的新的方式存在持续的需求和探索。尤其需要增强纸和纸板的强度性质的成本有效方法。

[0003] 纳米纤维素由包含纤维素结构的各种纤维源例如木浆、甜菜、甘蔗渣、大麻、亚麻、棉花、麻蕉、黄麻、木棉和丝棉来生产。纳米纤维素包括释放的具有高的长宽比的半结晶纳米级的纤维素原纤维。典型的纳米级纤维素原纤维具有5-60nm的宽度和几十纳米至几微米的长度。文献W02013/072550公开了纳米纤维素可以用于生产离型纸以降低克重并改善幅材的初始湿强度。然而,纳米纤维素的大规模生产是更复杂的过程,涉及大量的化学和/或机械处理。

[0004] 本发明的目的是最小化或甚至完全消除现有技术中存在的缺点。

[0005] 本发明的另一个目的是提供一种强度剂,其为最终的纸或纸板提供增强的强度性质,并且其还易于大规模生产。

[0006] 本发明的另一个目的是提供一种方法,该方法可以增强最终纸张或纸板的强度性质。

[0007] 这些目的通过具有在以下独立权利要求的特征部分中呈现的特征的本发明来实现。

[0008] 本发明的一些优选实施方案在从属权利要求中给出。

[0009] 在本文中提到的实施方案的实例和优点在适用时涉及方法、强度剂以及强度剂的用途,即使不总对对这一点特别说明。

[0010] 根据本发明的用于纸、纸板等的典型强度剂包含

[0011] -第一组分,其是具有 $>70^{\circ}\text{SR}$ 的精制水平的精制纤维素纤维,

[0012] -第二组分,其是具有在pH 2.7下测定的0.1-2.5meq/g的电荷密度和 $>300\ 000\text{g/mol}$ 的平均分子量的合成阳离子聚合物。

[0013] 根据本发明的强度剂的典型用途是用于增强纸、纸板等的强度性质。

[0014] 根据本发明的用于增强纸、纸板等的强度性质的典型方法包括:

[0015] -获得纤维原料,

[0016] -向纤维原料中加入根据本发明的包含第一组分和第二组分的强度剂。

[0017] 现在已经令人惊讶地发现,使用包含具有 $>70^{\circ}\text{SR}$ 的精制水平的机械精制的纤维素纤维即第一组分和具有定义明确的电荷密度和平均分子量的合成阳离子聚合物即第二组

分的强度剂可显著增强纸、纸板等的强度性质。特别是,通过使用根据本发明的强度剂,出乎意料地增强了所获得的纸或纸板的Scott Bond强度。假设不希望受理论束缚,高度精制的纤维素纤维能够有效地增加纸结构中的纤维之间的相对粘结面积,并且同时阳离子强度聚合物优化了不同组分之间的粘结强度。

[0018] 在本申请的上下文中,缩写“SR”表示Schopper-Riegler值,其根据标准ISO 5267-1:1999中描述的方法获得。Schopper-Riegler值提供了对于稀释纸浆悬浮液脱水速率的度量。纸浆的排水性与原料中纤维的长度、表面条件和/或溶胀有关。Schopper-Riegler值有效地表示纸浆纤维所经受的机械处理的量。纸浆具有的SR值越大,其所含的精制纤维越多。

[0019] 适合在本发明中作为强度剂的第一组分的纤维素纤维是硬木纤维、软木纤维或非木纤维(如竹子或洋麻)。纤维可以是漂白的或非漂白的。优选纤维是软木纤维,并且它们可以源自松树、云杉或冷杉。纤维素纤维通过硫酸盐法制浆或亚硫酸盐制浆获得,优选通过硫酸盐法制浆获得。在硫酸盐法制浆或亚硫酸盐制浆之后,纤维优选仅经受机械精制,直到达到所期望的SR值。因此,适用于本发明的纤维素纤维的生产相对容易和简单,并且不需要任何额外的设备或化学品。

[0020] 根据本发明的一个优选实施方案,经受机械精制的纤维素纤维是通过硫酸盐法制浆获得的漂白软木纤维。通过使用kajaaniFiberLab™分析仪(Metso, Inc, Finland)分析,纤维素纤维可具有>1.5mm,优选>1.8mm的平均长度加权投影纤维长度。

[0021] 根据本发明的一个实施方案,用作第一组分的纤维素纤维具有70-98°SR、优选75-90°SR、更优选77-87°SR的精制水平。已经观察到,利用这些精制水平,可以获得所获得的强度效果的同时仍然将所使用的精制能量和排水性能保持在可接受的水平。精制的纤维素纤维可以具有0.3-2.5mm,优选0.4-2mm,有时0.3-0.8mm或0.4-0.7mm的平均长度加权投影纤维长度,和/或其可具有5-60μm,优选10-40μm的纤维宽度。通过使用kajaaniFiberLab™分析仪(Metso, Inc, Finland)来测量精制纤维的纤维长度和纤维宽度。

[0022] 根据本发明的一个实施方案,强度剂的第二组分是合成阳离子聚合物,其选自甲基丙烯酰胺或丙烯酰胺与至少一种阳离子单体的共聚物。合成阳离子聚合物可以是线性或交联的,优选线性的。阳离子单体可选自以下组:甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵、丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵、3-(甲基丙烯酰胺基)丙基三甲基氯化铵、3-(丙烯酰氨基)丙基三甲基氯化铵、二烯丙基二甲基氯化铵、丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、二甲基氨基丙基丙烯酰胺、二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺或相似单体。根据本发明的一个优选实施方案,合成阳离子聚合物是丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺与(甲基)丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵的共聚物。

[0023] 强度剂优选是通过溶液或分散聚合制备的合成聚合物。

[0024] 优选优化用作第二组分的合成阳离子聚合物的电荷密度,使得可以获得最大的强度效果,且不会使纤维素纤维的ζ电位过度阳离子化。合成阳离子聚合物在pH 2.7下可以具有0.2-2.5meq/g、优选0.3-1.9meq/g、更优选0.4-1.35meq/g、甚至更优选1.05-1.35meq/g的电荷密度。电荷密度通过使用Mutek PCD 03测试仪进行测量。

[0025] 根据本发明的一个实施方案,合成阳离子聚合物即第二组分的平均分子量为300 000-6 000 000g/mol、优选400 000-4 000 000g/mol、更优选450 000-2 900 000g/mol、甚至更优选500 000-1 900 000g/mol、甚至更优选500 000-1 450 000g/mol。分子量通过使

用已知的色谱方法例如采用具有聚环氧乙烷 (PEO) 校准的尺寸排阻色谱柱的凝胶渗透色谱法来测量。如果聚合物通过凝胶渗透色谱法所测量的分子量超过 1 000 000g/mol, 则通过使用 Ubbelohde 毛细管粘度计测量特性粘度来测定所报告的分子量。

[0026] 根据本发明的一个实施方案, 强度剂包含 70-99.8 重量%、优选 90-99 重量% 的精制纤维素纤维即第一组分, 和 0.5-10 重量%、优选 1-5 重量% 的合成阳离子聚合物即第二组分。重量百分比是基于强度剂的干物质计算。

[0027] 强度剂可包含比率为 100:1 至 5:1, 优选 70:1 至 20:1 的精制纤维素纤维和合成阳离子聚合物。

[0028] 根据一个优选的实施方案, 在将强度剂添加到纤维原料之前, 将精制的纤维素纤维和合成阳离子聚合物, 即第一和第二组分混合在一起以形成强度剂组合物。或者, 精制的纤维素纤维和合成阳离子聚合物可以分别但同时加入到纤维原料中。

[0029] 根据本发明的另一个实施方案, 首先将强度剂的第一组分添加到原料中, 然后将强度剂的第二组分添加到原料中。

[0030] 还根据本发明的另一个实施方案, 首先将强度剂的第二组分加入到原料中, 然后将强度剂的第一组分加入原料中。

[0031] 根据本发明的一个实施方案, 除第一和第二组分以外, 强度剂还可包含阳离子或两性淀粉。阳离子或两性淀粉通常具有 0.01-0.5、优选 0.04-0.3、更优选 0.05-0.2 的取代度 (DS), 该取代度表示淀粉中平均每个葡萄糖单元的阳离子基团的数目。

[0032] 阳离子淀粉可以是在造纸中使用的任何合适的阳离子淀粉, 例如马铃薯、稻、玉米、糯玉米、小麦、大麦或木薯淀粉, 优选玉米淀粉或马铃薯淀粉。淀粉的支链淀粉含量通常为 65-90%, 优选 70-85%。淀粉可以通过任何合适的方法进行阳离子化。优选通过使用 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵或 3-氯-2-羟丙基-三甲基氯化铵使淀粉阳离子化, 优选 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵。也可以通过使用阳离子丙烯酰胺衍生物如 (3-丙烯酰胺基丙基)-三甲基氯化铵使淀粉阳离子化。

[0033] 根据一个实施方案, 阳离子淀粉的至少 70 重量% 的淀粉单元具有超过 20 000 000g/mol、优选 50 000 000g/mol、更优选 100 000 000g/mol 的平均分子量 (MW)。

[0034] 根据本发明的一个优选实施方案, 阳离子淀粉组分是非降解的, 这意味着淀粉组分仅通过阳离子化被改性, 并且其主链是非降解的和非交联的。阳离子非降解淀粉组分是天然来源的。

[0035] 强度剂还可以或可替代地包括两性淀粉。两性淀粉包含阴离子和阳离子基团两者, 并且其净电荷可以是中性、阳离子或阴离子, 优选为阳离子。

[0036] 强度剂还可包含表面活性剂、盐、填料、其它聚合物和/或其它合适的附加成分。附加成分可以改善强度剂的性能, 其与其它造纸成分的相容性或其储存稳定性。

[0037] 强度剂可以以这样的量添加到纸浆, 其使得基于每干的纤维原料计, 第一组分即精制纤维素纤维的剂量为 0.1-10 重量%、优选 0.5-8 重量%、更优选 1.5-6 重量%; 并且第二组分即合成阳离子聚合物的剂量为 0.02-0.5 重量%、优选 0.07-0.4 重量%、更优选 0.12-0.25 重量%。

[0038] 将强度剂, 其任意组分或所有组分在造纸机的流浆箱之前或最迟在造纸机的流浆箱中添加至纤维原料中。优选将强度剂, 其任意组分或所有组分添加至稠的纤维原料中, 该

纤维原料的稠度为至少20g/l,优选大于25g/l,更优选大于30g/l。在本文中,术语“纤维原料”理解为水性悬浮液,其包含纤维和任选的无机矿物填料。由纤维原料制成的最终的纸或纸板产品可包含基于未涂覆的纸或纸板产品的灰分含量计至少5%、优选10-40%、更优选11-19%的矿物填料。矿物填料可以是常规用于纸和纸板制造的任何填料,例如重质碳酸钙、沉淀碳酸钙、粘土、滑石、石膏、二氧化钛、合成硅酸盐、三水合铝、硫酸钡、氧化镁或其任意混合物。

[0039] 纤维原料中的至少部分纤维优选来自机械制浆,优选来自化学热磨机械制浆。根据一个优选实施方案,待处理的纤维原料可包含甚至大于60重量%的源自机械制浆的纤维。在一些实施方案中,纤维原料可包含>10重量%的源自化学制浆的纤维。根据一个实施方案,纤维原料可包含<50重量%的源自化学制浆的纤维。

[0040] 本发明适用于改善以下纸张等级的强度,包括超级压光(SC)纸、超轻量涂布(ULWC)纸、轻量涂布(LWC)纸和新闻纸,但不限于此。最终纸幅材的重量可以为30-800g/m<sup>2</sup>,通常为30-600g/m<sup>2</sup>,更典型为50-500g/m<sup>2</sup>,优选60-300g/m<sup>2</sup>,更优选60-120g/m<sup>2</sup>,甚至更优选70-100g/m<sup>2</sup>。

[0041] 本发明还适用于改善纸板样衬板、瓦楞纸板、折叠箱纸板(FBB)、白浆衬里粗纸板(WLC)、固体漂白硫酸盐(SBS)纸板、固体未漂白硫酸盐(SUS)纸板或液体包装纸板(LPB)的强度,但不限于这些。纸板材的克重可以为70至500g/m<sup>2</sup>。

## 实施例

[0042] 用Rapid**Köthen**手抄片成形器制造手抄片的一般方法如下:

[0043] 片材用Rapid**Köthen**片材成形器,根据ISO 5269/2形成。纤维悬浮液用自来水稀释至0.5%的稠度,其电导率已用NaCl调节至550μS/cm,以对应于实际工艺用水的电导率。在具有螺旋桨混合器的缸中以1000rpm的恒定搅拌速率来搅拌纤维悬浮液。将根据本发明的用于改善最终片材的强度性质的强度剂在排水前60秒于搅拌下加入到悬浮液中。所有片材在真空干燥器中在1000毫巴压力和92℃温度下干燥5分钟。干燥后,将片材在23℃,50%相对湿度下预处理24小时,然后测试片材的拉伸强度。

[0044] 对于ζ电位测量,将纤维悬浮液用自来水稀释至0.5%的稠度,其电导率已用NaCl调节至550μS/cm,以对应于实际工艺用水的电导率。

[0045] 用于手抄片样品表征的测量方法和装置在表1中公开。

[0046] 表1.所测量的手抄片性质和用于测量的标准方法和装置。

[0047]

测量	标准, 装置
克重	ISO 536, Mettler Toledo
拉伸强度	ISO 1924-3, Lorentzen & Wettre 拉伸强度测试仪
Scott Bond	T 569, Huygen 内结合强度测试仪
$\zeta$ 电位	Mütek SZP-06

[0048] 实施例1

[0049] 如上所述形成手抄片。片材基重为80g/m<sup>2</sup>。

[0050] 纤维悬浮液包含50重量%的长纤维部分, 其为松木硫酸盐纸浆SR18; 以及50重量%的短纤维部分, 其为桉树纸浆SR18。

[0051] 强度剂包含:

[0052] 1) 第一组分, 其是具有SR 90的精制水平的松木硫酸盐纸浆。用Valley-beater进行松木硫酸盐纸浆的精制, 并且基于干纤维计为1.64重量%, 以及

[0053] 2) 第二组分, 其是阳离子聚丙烯酰胺, 平均分子量800 000g/mol, 电荷密度1.3meg/g。

[0054] 实施例1的结果在表2中给出。所有剂量以kg/吨纸浆并以活性组分给出。

[0055] 表2. 实施例1的结果

[0056]

测试点	第一组分 剂量	第二组分 剂量	拉伸指 数 [Nm/g]	Scott Bond, [J/m2]	$\zeta$ 电位, [mV]
1	-	-	38.1	150	-91
2	50	-	42.1	171	-87
3	-	2	44.1	228	-30
4	50	1	44.3	228	-58
5	50	2	49.2	260	-33
6	50	4	48.1	258	6

[0057] 从表2可以看出, 根据本发明的包含精制纤维素纤维和合成阳离子聚合物两者的强度剂改善了所获得的纸的拉伸指数和Scott Bond值。还可以看出, 当使用强度剂时, 较低量的合成阳离子聚合物产生与单独的较高量的合成阳离子聚合物相似的结果。这可以表明, 通过使用本发明可以使用较低量的合成阳离子聚合物, 其对整体工艺经济性具有积极影响, 因为通常合成聚合物是纸或纸板制造中的昂贵组分。

[0058] 即使参考目前似乎是最实用和优选的实施方案描述了本发明, 应当理解, 本发明

不应限于上述实施方案,并且本发明还旨在涵盖落入所附权利要求的范围内的不同的修饰方案和等同的技术方案。