



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117916423 A

(43) 申请公布日 2024. 04. 19

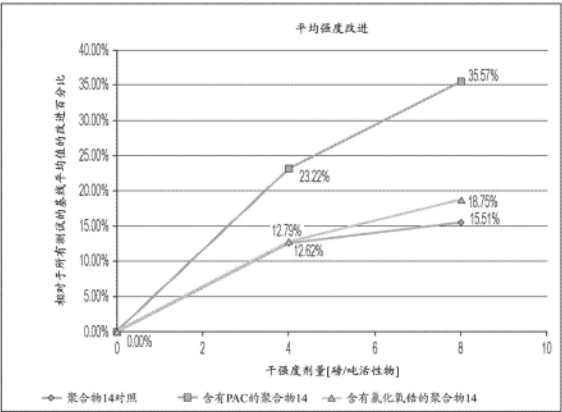
(21) 申请号 202280058263.0
(22) 申请日 2022.08.30
(30) 优先权数据
63/240,303 2021.09.02 US
(66) 本国优先权数据
202111009193.3 2021.08.31 CN
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2024.02.27
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2022/042064 2022.08.30
(87) PCT国际申请的公布数据
W02023/034318 EN 2023.03.09
(71) 申请人 埃科莱布美国股份有限公司
地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 M·魏 黄荷清 D·S·乔丹
陈卫国 刘梅 陈跖
J·M·楚杜美尔 张猛
(74) 专利代理机构 北京世峰知识产权代理有限公司 11713
专利代理师 王建秀 刘小立
(51) Int.Cl.
D21H 17/37 (2006.01)
D21H 17/63 (2006.01)
D21H 17/67 (2006.01)
D21H 17/00 (2006.01)
D21H 21/18 (2006.01)
D21H 21/20 (2006.01)

权利要求书2页 说明书20页 附图4页

(54) 发明名称
用于造纸的新型组合物和方法

(57) 摘要
提供了可用于改进造纸工艺的组合物和胶态颗粒。该组合物和胶态颗粒可包含聚合物和无机盐。使用当前公开的组合物和胶态颗粒进行的造纸工艺可生产具有提高的强度特性的纸制品。



1. 一种胶态组合物,所述胶态组合物包含:

胶态颗粒,所述胶态颗粒包含包埋在胶态氢氧化铝络合物和/或胶态氢氧化铁络合物内的聚合物,其中所述组合物具有约2至约8.5的pH。

2. 根据权利要求1所述的胶态组合物,其中所述聚合物包含选自由阴离子单体、阳离子单体、非离子单体、两性离子单体以及它们的任何组合组成的组的单体。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的胶态组合物,其中所述胶态颗粒是水不溶性的。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的胶态组合物,其中所述聚合物包含选自由以下项组成的组的单体:丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯("DMAEA")、甲基丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯("DMAEM")、3-(二甲氨基)丙基甲基丙烯酰胺("DMPMA")、3-(二甲氨基)丙基丙烯酰胺("DMPA")、氯化3-甲基丙烯酰胺基丙基-三甲基-铵("MAPTAC")、氯化3-丙烯酰胺基丙基-三甲基-铵("APTAC")、N-乙烯基吡咯烷酮("NVP")、氯化二烯丙基二甲基铵("DADMAC")、二烯丙基胺、氯化2-(丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵("DMAEA.MCQ")、氯化2-(甲基丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵("DMAEM.MCQ")、丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基氯("DMAEA.BCQ")、甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基氯("DMAEM.BCQ")、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸("AMPS")、2-丙烯酰胺基-2-甲基丁烷磺酸("AMBS")、丙烯酰胺叔丁基磺酸酯("ATBS")、[2-甲基-2-[(1-氧代-2-丙烯基)氨基]丙基]-膦酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、前述单体单元中的任一者的盐,以及它们的任何组合。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的胶态组合物,其中所述聚合物包含乙二醛化的聚丙烯酰胺(GPAM)、聚乙烯胺(PVAM)、聚乙烯亚胺(PEI)、聚酰胺基胺表氯醇(PAE)或它们的任何组合。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的胶态组合物,其中所述聚合物具有约10,000Da至约10,000,000Da的重均分子量。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的胶态组合物,其中所述聚合物包含约1mol%至约99mol%的阳离子单体和/或约1mol%至约99mol%的阴离子单体。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的胶态组合物,其中氢氧化铝和/或氢氧化铁与所述聚合物的重量比是约0.1:99至约99:0.1。

9. 根据权利要求1所述的胶态组合物,其中所述聚合物是阳离子的、阴离子的、两性离子的、非离子的、具有净正电荷的两性的或具有净负电荷的两性的。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的胶态组合物,其中所述胶态颗粒具有约0.01微米至约1,000微米范围内的平均粒度。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的胶态组合物,其中所述聚合物包含羧酸。

12. 根据权利要求11所述的胶态组合物,其中所述聚合物包含约1mol%至约8mol%的所述羧酸。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的胶态组合物,其中所述聚合物是直链的。

14. 一种改进造纸工艺的方法,所述方法包括:

将组合物添加到造纸机中,其中所述组合物包含胶态颗粒,所述胶态颗粒包含包埋在胶态氢氧化铝络合物和/或胶态氢氧化铁络合物内的聚合物。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中将相对于实心纤维约0.1磅/吨至约100磅/吨的氢氧化铝和/或氢氧化铁添加到所述造纸机中,并且将相对于实心纤维约0.1磅/吨至约100

磅/吨的所述聚合物添加到所述造纸机中。

16. 根据权利要求14或权利要求15所述的方法, 其中将所述组合物添加到稀浆料、浓浆料、流浆箱中, 在所述流浆箱之前添加、在所述流浆箱之后添加、在压榨部之前添加或它们的任何组合。

17. 一种改进造纸工艺的方法, 所述方法包括:

用胶态颗粒处理所述造纸工艺的组分, 其中所述胶态颗粒通过将聚合物和铝盐和/或铁盐混合而形成。

18. 根据权利要求17所述的方法, 其中造纸工艺用水包含所述组分, 并且将所述胶态颗粒添加到所述造纸工艺用水中。

19. 根据权利要求17所述的方法, 其中造纸工艺用水包含所述组分, 并且在所述造纸工艺用水中形成所述胶态颗粒。

20. 根据权利要求17或权利要求19所述的方法, 所述方法还包括将所述聚合物和所述铝盐和/或所述铁盐共同进料到造纸工艺用水中, 其中所述造纸工艺用水包含所述组分。

用于造纸的新型组合物和方法

技术领域

[0001] 本公开整体涉及造纸领域。更具体地,本公开涉及可用于造纸工艺的组合物和颗粒。

背景技术

[0002] 造纸工艺可包括将木材或一些其他造纸纤维源制浆并由纸浆生产纸垫的步骤,该纸垫是纤维素纤维的水性浆料。接下来,可将浆料沉积在移动的造纸网或织物上,并且可通过排水由浆料的固体组分形成片材。然后对片材进行压制并干燥以进一步除去水,并且在一些情况下,该工艺可包括通过使干燥片材通过施胶机而将该干燥片材重新润湿并对该干燥片材进行进一步干燥以形成纸制品。

[0003] 当进行造纸工艺时,需要考虑许多因素以确保所得纸制品的质量。例如,当从浆料中排水时,应注意保留尽可能多的纤维。另外,该工艺应当以使得所得片材具有足够强度的方式进行。

[0004] 以最小成本形成具有优异强度的纸张的能力对于纸产品的制造是至关重要的。纸张强度取决于多种因素,包括纤维的选择、精炼的方法、压榨负荷以及所采用的化学添加剂。低质量纤维源的使用已经增加,并且此类纤维的使用通常导致需要增加的精炼、更大的压榨负荷和/或化学添加剂。

[0005] 更高的精炼通常导致不期望的纸张特性(诸如纸张密度增加、撕裂度降低、孔隙度减小)和更短的生产时间。增加压榨负荷具有机械局限性,诸如纸张粉碎,且还可以导致低效率的纸张生产。因此,通常将化学添加剂添加到造纸工艺中以增强纸张的特性。这些添加剂可用于提高纸制品的强度,诸如内部强度、表面强度、压缩强度、破裂强度、干燥强度和拉伸断裂强度。

发明内容

[0006] 本公开提供了用于改进造纸工艺的组合物和方法。在一些实施方案中,本公开提供了胶态组合物。胶态组合物包含胶态颗粒,该胶态颗粒包含包埋在胶态氢氧化铝络合物和/或胶态氢氧化铁络合物内的聚合物。组合物具有约2至约8.5的pH。

[0007] 在一些实施方案中,聚合物包含选自由阴离子单体、阳离子单体、非离子单体、两性离子单体以及它们的任何组合组成的组的单体。

[0008] 在一些实施方案中,胶态颗粒是水不溶性的。

[0009] 在某些实施方案中,聚合物包含选自由以下项组成的组的单体:丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯("DMAEA")、甲基丙烯酸2-(二甲氨基)乙酯("DMAEM")、3-(二甲氨基)丙基甲基丙烯酰胺("DMPMA")、3-(二甲氨基)丙基丙烯酰胺("DMPA")、氯化3-甲基丙烯酰胺基丙基-三甲基-铵("MAPTAC")、氯化3-丙烯酰胺基丙基-三甲基-铵("APTAC")、N-乙烯基吡咯烷酮("NVP")、氯化二烯丙基二甲基铵("DADMAC")、二烯丙基胺、氯化2-(丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙铵("DMAEA.MCQ")、氯化2-(甲基丙烯酰氧基)-N,N,N-

三甲基乙铵 ("DMAEM.MCQ")、丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基氯 ("DMAEA.BCQ")、甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯苯甲基氯 ("DMAEM.BCQ")、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸 ("AMPS")、2-丙烯酰胺基-2-甲基丁烷磺酸 ("AMBS")、丙烯酰胺叔丁基磺酸酯 ("ATBS")、[2-甲基-2-[(1-氧代-2-丙烯基)氨基]丙基]-膦酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、前述单体单元中的任一者的盐,以及它们的任何组合。

[0010] 在一些实施方案中,聚合物包含乙二醛化的聚丙烯酰胺 (GPAM)、聚乙烯胺 (PVAM)、聚乙烯亚胺 (PEI)、聚酰胺基胺表氯醇 (PAE) 或它们的任何组合。

[0011] 在一些实施方案中,聚合物包含丙烯酰胺。在一些实施方案中,聚合物是两性的。在某些实施方案中,聚合物具有约10,000Da至约10,000,000Da的重均分子量。

[0012] 在一些实施方案中,聚合物包含约1mol%至约99mol%的阳离子单体和/或约1mol%至约99mol%的阴离子单体。

[0013] 在一些实施方案中,氢氧化铝和/或氢氧化铁与聚合物的重量比是约0.1:99至约99:0.1。

[0014] 在某些实施方案中,胶态颗粒包含约1重量%至约99重量%的聚合物和约1重量%至约99重量%的氢氧化铝和/或氢氧化铁。

[0015] 在一些实施方案中,胶态组合物不包括多糖、阴离子多糖和/或纸浆纤维。在某些实施方案中,聚合物不包括异羟肟酸基团、异氰酸酯基团、N-溴胺和/或N-氯胺。

[0016] 在某些实施方案中,聚合物是阳离子的、阴离子的、两性离子的、非离子的、具有净正电荷的两性的或具有净负电荷的两性的。

[0017] 在一些实施方案中,胶态颗粒具有约0.01微米至约1,000微米范围内的平均粒度。在某些实施方案中,组合物包含至少约0.01重量%的胶态颗粒。

[0018] 在某些实施方案中,聚合物是交联的。在某些实施方案中,聚合物具有大于1%的交联度。在某些实施方案中,聚合物包含阴离子单体,并且交联由阴离子单体与铝和/或铁之间的相互作用形成。

[0019] 在某些实施方案中,聚合物包含羧酸。在某些实施方案中,交联由羧酸与铝和/或铁之间的相互作用形成。

[0020] 在一些实施方案中,胶态颗粒具有约-50mV至约+70mV的 ζ 电势。

[0021] 在一些实施方案中,聚合物是直链聚合物。

[0022] 本公开还提供了改进造纸工艺的方法。在某些实施方案中,方法包括将组合物添加到造纸机中,其中组合物包含胶态颗粒,该胶态颗粒包含包埋在胶态氢氧化铝络合物和/或胶态氢氧化铁络合物内的聚合物。

[0023] 在某些实施方案中,将相对于实心纤维约0.1磅/吨至约100磅/吨的氢氧化铝和/或氢氧化铁添加到造纸机中,并且将相对于实心纤维约0.1磅/吨至约100磅/吨的聚合物添加到造纸机中。

[0024] 在某些实施方案中,将组合物添加到稀浆料、浓浆料、流浆箱中,在流浆箱之前添加、在流浆箱之后添加、在压榨部之前添加或它们的任何组合。

[0025] 在某些实施方案中,聚合物包含选自阴离子单体、阳离子单体、非离子单体、两性离子单体以及它们的任何组合组成的组的单体。

[0026] 在某些实施方案中,胶态颗粒是水不溶性的。

[0027] 在一些实施方案中,聚合物包含选自由以下项组成的组的单体:丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、DMAEA、DMAEM、DMPMA、MAPMA、MAPTAC、APTAC、NVP、DADMAC、DMAEA.MCQ、DMAEM.MCQ、DMAEA.BCQ、DMAEM.BCQ、AMPS、AMBS、ATBS、[2-甲基-2-[(1-氧代-2-丙烯基)氨基]丙基]-膦酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、前述单体单元中的任一者的盐,以及它们的任何组合。

[0028] 在一些实施方案中,聚合物包含GPAM、PVAM、PEI、PAE或它们的任何组合。

[0029] 在某些实施方案中,聚合物是两性的。在一些实施方案中,聚合物包含约1mol%至约99mol%的阳离子单体和/或约1mol%至约99mol%的阴离子单体。

[0030] 在一些实施方案中,氢氧化铝和/或氢氧化铁与聚合物的重量比是约0.1:99至约99:0.1。在一些实施方案中,胶态颗粒包含约1重量%至约99重量%的聚合物和约1重量%至约99重量%的氢氧化铝和/或氢氧化铁。

[0031] 在某些实施方案中,胶态组合物不包括多糖、阴离子多糖和/或纸浆纤维。在某些实施方案中,聚合物不包括异羟肟酸基团、异氰酸酯基团、N-溴胺和/或N-氯胺。

[0032] 在一些实施方案中,胶态颗粒具有约0.01微米至约1,000微米范围内的平均粒度。

[0033] 在一些实施方案中,聚合物是交联的。

[0034] 在一些实施方案中,聚合物是直链聚合物。

[0035] 在某些实施方案中,组合物是pH为约2至约8.5的水性组合物。

[0036] 根据本文所公开的任何方法,聚合物可包含羧酸。在一些实施方案中,聚合物包含约1mol%至约8mol%的羧酸。

[0037] 本文提供了改进造纸工艺的附加方法。在一些实施方案中,该方法包括用胶态颗粒处理造纸工艺的组分,其中胶态颗粒通过将聚合物和铝盐和/或铁盐混合而形成。

[0038] 在一些实施方案中,造纸工艺用水包含该组分,并且将胶态颗粒添加到造纸工艺用水中。在某些实施方案中,造纸工艺用水包含该组分,并且在造纸工艺用水中形成胶态颗粒。

[0039] 在一些实施方案中,胶态颗粒包含包埋在胶态氢氧化铝络合物和/或胶态氢氧化铁络合物内的聚合物。

[0040] 在一些实施方案中,该组分选自由纤维、纸片、细颗粒、填料颗粒、纸浆以及它们的任何组合组成的组。

[0041] 在某些实施方案中,聚合物包含选自由阴离子单体、阳离子单体、非离子单体、两性离子单体以及它们的任何组合组成的组的单体。

[0042] 在一些实施方案中,聚合物是直链聚合物。

[0043] 在一些实施方案中,胶态颗粒是水不溶性的。

[0044] 在某些实施方案中,稀浆料、浓浆料、流浆箱或它们的任何组合包含该组分。在一些实施方案中,在流浆箱之前、在流浆箱之后、在压榨部之前或它们的任何组合处理该组分。

[0045] 在一些实施方案中,胶态颗粒具有约0.01微米至约1,000微米,诸如约0.1微米至约50微米范围内的平均粒度。

[0046] 在某些实施方案中,水性溶液包含胶态颗粒并且水性溶液具有约2至约8.5的pH。

[0047] 在一些实施方案中,胶态颗粒在不存在纸纤维的情况下形成。

[0048] 在一些实施方案中,该方法还包括将聚合物和铝盐和/或铁盐共同进料到造纸工艺用水中,其中造纸工艺用水包含该组分。

[0049] 根据本文所公开的任何方法,聚合物可包含羧酸。在一些实施方案中,聚合物包含约1mol%至约8mol%的羧酸。

[0050] 上述已经相当广泛地概述了本公开的特征和技术优点,以便可以更好地理解以下具体描述。下文将描述本公开的其他特征和优点,这些构成本申请权利要求的主题。本领域的技术人员应当理解的是,为了执行本公开的相同目的,所公开的概念和具体实施方案可以容易地被利用,作为修改或设计其它实施方案的基础。本领域的技术人员还应该认识到,此类等同的实施方案不脱离如所附权利要求书中所阐述的本公开的精神和范围。

附图说明

[0051] 下文具体参考附图描述本发明的具体实施方式,在附图中:

[0052] 图1和图2示出了交联和未交联聚合物的平均强度结果;

[0053] 图3示出了各种交联剂比率的平均强度数据;并且

[0054] 图4示出了具有和不具有羧酸基团的聚合物的平均强度改进数据。

具体实施方式

[0055] 下面描述当前公开的技术的各种实施方案。通过参考以下具体实施方式,可以更好地理解实施方案的各个元素的关系和功能。然而,实施方式不限于下文明确描述的那些实施方式。

[0056] 除非另有说明,本文所述的单独或作为另一基团的一部分的烷基是任选取代的直链或支链饱和一价烃取代基,其主链中含有例如一至约六十个碳原子,诸如一至约三十个碳原子。未取代的烷基基团的示例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、叔戊基等等。

[0057] 如本文中单独或作为另一基团(例如,亚芳基)的一部分使用的术语“芳基”或“芳”表示任选地被取代的碳环芳香族基团,优选地是在环部分中含有6至约12个碳的单环或双环基团,诸如苯基、联苯、萘基、被取代的苯基、被取代的联苯或被取代的萘基。术语“芳基”也包括杂芳基官能团。应当理解,术语“芳基”根据休克尔规则(Huckel's Rule)适用于为平面并且包括 $4n+2n$ 个电子的环状取代基。

[0058] “环烷基”是指含有例如约3至约8个碳原子、优选约4至约7个碳原子且更优选约4至约6个碳原子的环状烷基取代基。此类取代基的示例包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基等等。环状烷基基团可以是未取代的,或者可以是被烷基基团诸如甲基基团、乙基基团等进一步取代的。

[0059] “杂芳基”是指单环或双环的5元或6元环体系,其中杂芳基基团为不饱和的且满足休克尔规则。杂芳基基团的非限制性示例包括呋喃基、噻吩基、吡咯基、吡唑基、咪唑基、1,2,3-三唑基、1,2,4-三唑基、异恶唑基、恶唑基、异噻唑基、噻唑基、1,3,4-恶二唑-2-基、1,2,4-恶二唑-2-基、5-甲基-1,3,4-恶二唑、3-甲基-1,2,4-恶二唑、吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、三嗪基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、喹啉基、异喹啉基、苯并咪唑基、苯并咪唑啉基、苯并噻唑啉基、喹唑啉基等。

[0060] 本公开的化合物可以被适合的取代基取代。如本文所使用的术语“合适的取代基”是意指化学上可接受的官能团,优选不使化合物的活性无效的部分。此类适合的取代基包括但不限于卤代基基团、全氟烷基基团、全氟烷氧基基团、烷基基团、烯基基团、炔基基团、羟基基团、氧代基团、巯基基团、烷硫基基团、烷氧基基团、芳基或杂芳基基团、芳氧基或杂芳氧基基团、芳烷基或杂芳烷基基团、芳烷氧基或杂芳烷氧基基团、HO-(C=O)-基团、杂环基基团、环烷基基团、氨基基团、烷基和二烷基氨基基团、氨基甲酰基基团、烷基羰基基团、烷氧基羰基基团、烷基氨基羰基基团、二烷基氨基羰基基团、芳基羰基基团、芳氧基羰基基团、烷基磺酰基基团和芳基磺酰基基团。在一些实施方案中,合适的取代基可以包括卤素、未取代的C₁-C₁₂烷基基团、未取代的C₄-C₆芳基基团或未取代的C₁-C₁₀烷氧基基团。本领域的技术人员将了解许多取代基可以被另外的取代基取代。

[0061] 如“被取代的烷基”中的术语“被取代的”是指在所讨论的基团(即,烷基)中,键结到碳原子的至少一个氢原子被一个或多个以下取代基置换:如羟基(-OH)、烷硫基、膦基、酰氨基(-CON(R_A)(R_B),其中R_A和R_B独立地是氢、烷基或芳基)、氨基(-N(R_A)(R_B),其中R_A和R_B独立地是氢、烷基或芳基)、卤基(氟、氯、溴或碘)、硅烷基、硝基(-NO₂)、醚(-OR_A,其中R_A是烷基或芳基)、酯(-OC(O)R_A,其中R_A是烷基或芳基)、酮基(-C(O)R_A,其中R_A是烷基或芳基)、杂环基等等。

[0062] 当术语“被取代的”引出可能被取代的基团的清单时,意味着所述术语适用于那一组中的每一个成员。也就是说,短语“任选地被取代的烷基或芳基”应解译为“任选地被取代的烷基或任选被取代的芳基”。

[0063] 如本文所用,术语“铝盐”是指含有铝离子的无机化合物,其包括但不限于明矾、氯化铝、硫酸铝、聚合氯化铝和水合氯化铝。铝盐是在水溶液中提供铝离子的化合物。该铝盐可包括但不限于硫酸铝、氯化铝、磷酸铝、硝酸铝和乙酸铝。

[0064] 如本文所用,术语“铁盐”是指含有铁离子的无机化合物,其包括但不限于氯化铁、硫酸铁、聚合硫酸铁和聚合氯化铁。铁盐是在水溶液中提供铁离子的化合物。该铁盐可包括但不限于硫酸铁、氯化铁、磷酸铁、硝酸铁和乙酸铁。

[0065] 术语“共同进料(co-feed)”、“共同进料(co-feeding)”、“共同进料(co-fed)”等是指将两种或更多种组分、成分、化学品等分别但基本上/实质上在相同时间和位置添加到造纸机中。例如,两种组分,诸如聚合物和无机盐,可以通过单独的注入管进料到造纸机的湿端中的位置,诸如配料中。每个管可以同时连续或间歇地将化学品注入造纸机中的单个位置或造纸机中彼此紧邻的两个或更多个位置(例如,在约1英寸至约12英寸内,诸如约1英寸至约10英寸、约1英寸至约8英寸或约1英寸至约6英寸)。

[0066] 术语“交联度”是指平均有多少连接键将一条聚合物链连接到另一条聚合物链。例如,平均链长为1000个单体单元的聚合物样品(其中10个单体单元连接到另一条链)具有1%的交联度。

[0067] 如本文所用,术语“纸”或“纸制品”涵盖所有类型的纤维网,诸如纸、纸板、板、薄页纸、纸巾和/或含有纸纤维的片材料,该纸纤维诸如天然和/或合成纤维,包括例如纤维素纤维、木纤维、棉纤维、来源于回收纸的纤维、人造丝、尼龙、玻璃纤维和聚烯烃纤维。

[0068] 术语“重均分子量”是指通过静态光散射测量,特别是通过尺寸排阻色谱法/多角度激光光散射(SEC/MALLS)技术测定的聚合物的平均分子量。本公开的聚合物具有约10,

000道尔顿至约10,000,000道尔顿的重均分子量。

[0069] 术语“平均粒度”是指当颗粒小于10微米时通过动态光散射粒度分析仪测定的颗粒的平均尺寸以及当粒度在1微米至1,000微米之间时通过激光衍射粒度分析仪测定的颗粒的平均尺寸。本公开的颗粒具有约0.01微米至约1,000微米的平均粒度。

[0070] 本公开提供了组合物、颗粒以及在造纸工艺中使用该组合物和颗粒的方法。在一些实施方案中,组合物和颗粒用于提高纸制品的强度(诸如干强度)的方法中。组合物(其可以是水性组合物)包含胶态颗粒,该胶态颗粒在整个本公开中可互换地称为“颗粒”。颗粒包含包埋在胶态氢氧化铝络合物和/或胶态氢氧化铁络合物内的聚合物。

[0071] 已经令人惊讶地发现,与单独的聚合物相比,该颗粒显著提高纸制品强度。在一些实施方案中,通过将三价离子(诸如铝盐和/或铁盐)与聚合物混合来形成本公开的颗粒并且将所得混合物添加到造纸机中。然而,在典型的造纸工艺中,如果要将三价离子(诸如聚合氯化铝)添加到工艺用水中,则将其作为带电清除剂单独添加。本领域普通技术人员不会试图在添加到造纸机之前将其与其他化合物(诸如本公开的聚合物)混合,因为预期聚合物会干扰带电清除剂并破坏其预期功能。

[0072] 本公开的聚合物以化学和/或物理方式缠绕和/或包埋在胶态氢氧化铝和/或胶态氢氧化铁络合物中。聚合物可包括一种或多种阴离子单体、一种或多种阳离子单体、一种或多种非离子单体、一种或多种两性离子单体或这些单体的任何组合。

[0073] 在一些实施方案中,聚合物具有净负电荷,并且在其他实施方案中,聚合物具有净正电荷或中性电荷。在某些实施方案中,溶剂是水溶性的。在一些实施方案中,聚合物包含羧酸基团。

[0074] 例如,聚合物可包含约1mol%至约50mol%,诸如约1mol%至约40mol%、约1mol%至约30mol%、约1mol%至约20mol%、约1mol%至约10mol%、约10mol%至约50mol%、约20mol%至约50mol%、约30mol%至约50mol%或约40mol%至约50mol%的羧酸。

[0075] 在一些实施方案中,聚合物包含约1mol%至约8mol%、约1mol%至约7mol%、约1mol%至约6mol%、约1mol%至约5mol%、约1mol%至约4mol%、约1mol%至约3mol%或约1mol%至约2mol%的羧酸,诸如约1mol%、约2mol%、约3mol%、约4mol%、约5mol%、约6mol%、约7mol%或约8mol%的羧酸。

[0076] 可包含在聚合物中的非离子单体的例示性、非限制性示例可选自丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-乙基甲基酰胺、N-乙基甲基乙酰胺、N-乙基吡咯烷酮、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、N-叔丁基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、二烯丙基胺、烯丙胺等。

[0077] 阴离子单体的例示性、非限制性示例包括丙烯酸和其盐,包括但不限于丙烯酸钠和丙烯酸铵;甲基丙烯酸和其盐,包括但不限于甲基丙烯酸钠和甲基丙烯酸铵;AMPS;AMPS的钠盐;乙烯基磺酸钠;苯乙烯磺酸盐;马来酸和其盐,包括但不限于钠盐和铵盐;磺酸酯;衣康酸酯;丙烯酸磺丙酯或甲基丙烯酸磺丙酯或其他水可溶性形式的这些或其他可聚合羧酸或磺酸;磺甲基化丙烯酰胺;磺酸烯丙酯;乙烯基磺酸钠;衣康酸;丙烯酰胺基甲基丁酸;富马酸;乙烯基膦酸;烯丙基膦酸;磺甲基化丙烯酰胺;膦酰基甲基化丙烯酰胺等。

[0078] 阳离子单体的例示性、非限制性示例包括丙烯酸二烷基氨基烷基酯和甲基丙烯酸二烷基氨基烷基酯及其季盐或酸盐,包括但不限于丙烯酸二甲氨基乙酯甲基氯化季盐、丙

烯酸二甲氨基乙酯甲基硫酸盐季盐、丙烯酸二甲氨基乙酯苄基氯化季盐、丙烯酸二甲氨基乙酯硫酸盐、丙烯酸二甲氨基乙酯盐酸盐、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯甲基氯化季盐、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯甲基硫酸季盐、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯苄基氯化季盐、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯硫酸盐、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯盐酸盐；二烷基氨基烷基丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺及其季盐或酸盐，诸如氯化丙烯酰胺基丙基三甲基铵、丙烯酸二甲氨基乙酯甲基氯化季盐、丙烯酸二甲氨基乙酯苄基氯化季盐、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯甲基氯化季盐、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯苄基氯化季盐、氯化甲基丙烯酰胺丙基三甲基铵、二甲氨基丙基丙烯酰胺甲基硫酸盐季盐、二甲氨基丙基丙烯酰胺硫酸盐、二甲氨基丙基丙烯酰胺盐酸盐、氯化甲基丙烯酰胺丙基三甲基铵、二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺甲基硫酸盐季盐、二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺硫酸盐、二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺盐酸盐、二乙基氨基乙基丙烯酸酯、二乙基氨基乙基甲基丙烯酸酯、氯化二烯丙基二乙基铵、氯化二烯丙基二甲基铵等。

[0079] 两性离子单体的例示性、非限制性示例包括N,N-二甲基-N-丙烯酰氧基乙基-N-(3-磺丙基)-铵甜菜碱、N,N-二甲基-N-丙烯酰胺基丙基-N-(2-羧甲基)-铵甜菜碱、N,N-二甲基-N-丙烯酰胺基丙基-N-(3-磺丙基)-铵甜菜碱、N,N-二甲基-N-丙烯酰胺基丙基-N-(2-羧甲基)-铵甜菜碱、2-(甲硫基)乙基甲基丙烯酰基-S-(磺丙基)-铵甜菜碱、2-[(2-丙烯酰基乙基)二甲基胺基]乙基2-甲基磷酸酯、2-(丙烯酰氧基乙基)-2'-(三甲基铵)乙基磷酸酯、[(2-丙烯酰基乙基)二甲基铵]甲基膦酸、2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酰胆碱(MPC)、2-[(3-丙烯酰胺基丙基)二甲基胺基]乙基2'-异丙基磷酸酯(AAPI)、1-乙烯基-3-(3-磺丙基)咪唑鎓氢氧化物、(2-丙烯酰氧基乙基)羧甲基甲基氯化铵、1-(3-磺丙基)-2-乙烯基吡啶甜菜碱、N-(4-磺丁基)-N-甲基-N,N-二烯丙基胺铵甜菜碱(MDABS)、N,N-二烯丙基-N-甲基-N-(2-磺乙基)铵甜菜碱等。

[0080] 在一些实施方案中，聚合物包含选自由以下项组成的组的单体：丙烯酰胺、DMAEA、DMAEM、DMPMA、DMPA、MAPTAC、APTAC、NVP、DADMAC、DMAEA.MCQ、DMAEM.MCQ、DMAEA.BCQ、DMAEM.BCQ、AMPS、AMBS、ATBS、[2-甲基-2-[(1-氧代-2-丙烯基)氨基]丙基]-膦酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、前述单体单元中的任一者的盐，以及它们的任何组合。

[0081] 在一些实施方案中，聚合物包含GPAM、PVAM、PEI、PAE或它们的任何组合。

[0082] 聚合物的附加示例可在表1中找到。

[0083] 型

[0084]

样品	聚合物化学组成	MW (SEC/MALS)	注释
聚合物 1	AcAm/AA/DMAEA.MCQ 48/2/50 (mol%)	>1 密耳道尔顿	胶乳
聚合物 2	AcAm/AA/DMAEA.MCQ 45/5/50 (mol%)	>1 密耳道尔顿	胶乳
聚合物 3	DADMAC/AA 90/10 (mol%)	500-1000kd	溶液聚合物
聚合物 4	DADMAC/AA 95/5 (mol%)	500-1000kd	溶液聚合物
聚合物 5	AcAm/AA/DMAEA.MCQ 40/30/30 (mol%)	300-500kd	溶液聚合物
聚合物 6	AcAm/AA 95/5 mol%	100kd	溶液聚合物
聚合物 7	AcAm/AA 99/1 mol%	100kd	溶液聚合物
聚合物 8	AcAm/DMAEA.MCQ 90/10 (mol%)	480kd	溶液聚合物
聚合物 9	AcAm/DMAEA.MCQ 90/10 (mol%)	830kd	溶液聚合物
聚合物 10	AcAm/DMAEA.MCQ/AA/DAAM 85.5/8/4/2.5 (mol%)	500kd	溶液聚合物
聚合物 11	AcAm/DMAEA.MCQ/AA/DAAM 85.5/8/4/2.5 (mol%)	920kd	溶液聚合物
聚合物 12	AcAm/DMAEA.MCQ/AA/DAAM 80.5/8/4/7.5 (mol%)	1300kd	溶液聚合物
聚合物 13	AcAm/DMAEA.MCQ/AAEM 90/5/5 (mol%)	550kd	溶液聚合物
聚合物 14	AcAm/DMAEA.MCQ/AA 88/8/4 (mol%)	510kd	溶液聚合物
聚合物 15	AcAm/APTAC 90/10 (mol%)	490kd	溶液聚合物
聚合物 16	AcAm/DMAEA.MCQ/AA = 90/8/2 (摩尔%)	540kd	溶液聚合物
聚合物 17	AcAm/DMAEA.MCQ/ATBS = 90/8/2 (摩尔%)	510kd	溶液聚合物
聚合物 18	AcAm/AA=96/4 (mol)	530kd	溶液聚合物
聚合物 19	AcAm/DMAEA.MCQ/AA 88/8/4 (mol%)	210kd	溶液聚合物
聚合物 20	AcAm/DMAEA.MCQ/AA 88/8/4 (mol%)	240kd	MBA 交联
聚合物 21	AcAm/DMAEA.MCQ/AA 88/8/4 (mol%)	310kd	MBA 交联

[0085]	聚合物 22	AcAm/DMAEA.MCQ/AA 86/8/6 (mol%)	470kd	溶液聚合物
	聚合物 23	AcAm/DMAEA.MCQ/AA 84/8/8 (mol%)	500kd	溶液聚合物
	聚合物 24	AcAm/DMAEA.MCQ/AA 92/4/4 (mol%)	520kd	溶液聚合物
	聚合物 25	AcAm/DMAEA.MCQ/AA 88/8/4 (mol%)	860kd	溶液聚合物
	聚合物 26	AcAm/DMAEA.MCQ/ATBS 88/8/4 (mol%)	540kd	溶液聚合物
	聚合物 27	AcAm/DMAEA.MCQ/AA 88/8/4 (mol%)	530kd	MBA 交联
	聚合物 28	AcAm/DMAEA.MCQ/AA 88/8/4 (mol%)	760kd	MBA 交联
	聚合物 29	AcAm/DMAEA.MCQ/AA 86/8/6 (mol%)	200kd	溶液聚合物
	聚合物 30	AcAm/DMAEA.MCQ/AA 84/8/8 (mol%)	210kd	溶液聚合物
	聚合物 31	AcAm/ATBS=88.3/11.7 (mol%)	720kd	溶液聚合物
	聚合物 32	AcAm/DMAEA.MCQ/AA 90/4/6 (mol%)	260kd	溶液聚合物
	聚合物 33	AcAm/DMAEA.MCQ/AA 91/8/1 (mol%)	590kd	溶液聚合物
	聚合物 34	AcAm/DMAEA.MCQ/MAA = 90/10/0.2 (摩尔%)	约 1,000kd	干燥粉末
	聚合物 35	AcAm/DMAEA.MCQ/AA 88/8/4 (mol%)	约 1,000kd	干燥粉末
	聚合物 36	AcAm/DMAEA.MCQ/AA 83/15/2 (mol%)	约 1,000kd	干燥粉末
	聚合物 37	AcAm/DMAEA.MCQ/MAA = 90/10/0.5 (摩尔%)	约 500kd	干燥粉末
	聚合物 38	AcAm/DMAEA.MCQ/MAA = 90/10/0.1 (摩尔%)	约 2,000kd	干燥粉末
	聚合物 39	AcAm/MAA =100 (摩尔%)	约 1,000kd	干燥粉末
	聚合物 40	均聚丙烯酰胺	570kd	溶液聚合物
	聚合物 41	AcAm/DMAEA.MCQ/AA 88/8/4 (mol%)	1500kd	溶液聚合物
	聚合物 42	AcAm/DMAEA/AA 88/8/4 (摩尔%)	530kd	溶液聚合物

[0086] 在表1中,DAAM是指双丙酮丙烯酰胺,AAEM是指甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯,并且MAA是指甲基丙烯酸。在一些实施方案中,聚合物包含约90mol%丙烯酰胺、约8mol% DMAEA.MCQ和约2mol%衣康酸。

[0087] 聚合物中每个单体的摩尔百分比没有特别限制。在一些实施方案中,聚合物包含约1mol%至约99mol%的阳离子单体。例如,聚合物可包含约1mol%至约90mol%、约1mol%至约80mol%、约1mol%至约70mol%、约1mol%至约60mol%、约1mol%至约50mol%、约1mol%至约40mol%、约1mol%至约30mol%、约1mol%至约20mol%、约1mol%至约10mol%、约10mol%至约99mol%、约20mol%至约99mol%、约30mol%至约99mol%、约40mol%至约99mol%、约50mol%至约99mol%、约60mol%至约99mol%、约70mol%至约99mol%、约80mol%至约99mol%或约90mol%至约99mol%的阳离子单体。

[0088] 在一些实施方案中,聚合物包含约1mol%至约99mol%的阴离子单体。例如,聚合物可包含约1mol%至约90mol%、约1mol%至约80mol%、约1mol%至约70mol%、约1mol%至约60mol%、约1mol%至约50mol%、约1mol%至约40mol%、约1mol%至约30mol%、约1mol%至约20mol%、约1mol%至约10mol%、约10mol%至约99mol%、约20mol%至约99mol%、约30mol%至约99mol%、约40mol%至约99mol%、约50mol%至约99mol%、约60mol%至约99mol%、约70mol%至约99mol%、约80mol%至约99mol%或约90mol%至约

99mol %的阴离子单体。

[0089] 在一些实施方案中,聚合物包含约1mol %至约99mol %的非离子单体。例如,聚合物可包含约1mol %至约90mol %、约1mol %至约80mol %、约1mol %至约70mol %、约1mol %至约60mol %、约1mol %至约50mol %、约1mol %至约40mol %、约1mol %至约30mol %、约1mol %至约20mol %、约1mol %至约10mol %、约10mol %至约99mol %、约20mol %至约99mol %、约30mol %至约99mol %、约40mol %至约99mol %、约50mol %至约99mol %、约60mol %至约99mol %、约70mol %至约99mol %、约80mol %至约99mol %或约90mol %至约99mol %的非离子单体。

[0090] 在一些实施方案中,聚合物包含约1mol %至约99mol %的两性离子单体。例如,聚合物可包含约1mol %至约90mol %、约1mol %至约80mol %、约1mol %至约70mol %、约1mol %至约60mol %、约1mol %至约50mol %、约1mol %至约40mol %、约1mol %至约30mol %、约1mol %至约20mol %、约1mol %至约11mol %、约11mol %至约99mol %、约20mol %至约99mol %、约30mol %至约99mol %、约40mol %至约99mol %、约50mol %至约99mol %、约60mol %至约99mol %、约70mol %至约99mol %、约80mol %至约99mol %或约90mol %至约99mol %的两性离子单体。

[0091] 在某些实施方案中,本文所公开的聚合物包含约1mol %至约10mol %的阳离子单体和约1mol %至约5mol %的阴离子单体。例如,聚合物可包含约5mol %至约10mol %的阳离子单体,诸如约6mol %、约7mol %、约8mol %或约9mol %的阳离子单体,和约1mol %、约2mol %、约3mol %、约4mol %或约5mol %的阴离子单体。

[0092] 在一些实施方案中,聚合物不是二糖或多糖。在某些实施方案中,聚合物不包括单糖单体。在某些实施方案中,本文所公开的组合物或颗粒不包括多糖、阴离子多糖和/或纸浆纤维。在一些实施方案中,聚合物不包括异羟肟酸基团、异氰酸酯基团、N-溴胺和/或N-氯胺。在某些实施方案中,聚合物包含未改性/未反应的酰胺和/或胺侧链。在一些实施方案中,如果聚合物包含酰胺和/或胺侧链,则这些侧链中少于10%,诸如少于9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%、1%或0%在聚合物包埋在胶态氢氧化铝络合物和/或胶态氢氧化铁络合物内之前被改性/与其他官能团反应。

[0093] 在一些实施方案中,本公开的聚合物是含有羧酸基团的水溶性两性聚合物。在某些实施方案中,本公开的聚合物可以是线性的、支化的、交联的、结构化的、合成的、半合成的、天然的和/或功能改性的。本公开的聚合物可以是例如溶液、干粉、液体或分散体的形式。

[0094] 聚合物的重均分子量没有特别限制。在一些实施方案中,聚合物具有约10,000Da至约10,000,000Da范围内的分子量。例如,聚合物可具有约10,000Da至约5,000,000Da、约10,000Da至约3,000,000Da、约10,000Da至约1,000,000Da、约10,000Da至约750,000Da、约10,000Da至约500,000Da、约10,000Da至约250,000Da、约10,000Da至约100,000Da、约10,000Da至约50,000Da、约100,000Da至约10,000,000Da、约500,000Da至约10,000,000Da、约750,000Da至约10,000,000Da、约1,000,000Da至约10,000,000Da、约3,000,000Da至约10,000,000Da、约5,000,000Da至约10,000,000Da或约8,000,000Da至约10,000,000Da范围内的分子量。

[0095] 作为附加示例,聚合物的重均分子量可以为约200,000Da至约1,000,000Da,诸如

约200,000Da至约800,000Da、约200,000Da至约600,000Da或约300,000至约500,000Da。

[0096] 在一些实施方案中,聚合物可以与氢氧化铝络合物或氢氧化铁络合物的铝或铁交联。在一些实施方案中,聚合物具有大于1%、大于2%、大于3%、大于4%、大于5%、大于6%、大于7%、大于8%、大于9%或大于10%的交联度。在某些实施方案中,聚合物具有小于约50%、小于约40%、小于约30%或小于约20%的交联度。例如,聚合物可具有约1%至约50%、约5%至约50%、约10%至约50%、约15%至约50%、约20%至约50%、约30%至约50%、约2%至约25%、约2%至约20%、约2%至约15%、约2%至约10%、约3%至约25%、约3%至约20%、约3%至约15%、约3%至约10%、约4%至约25%、约4%至约20%、约4%至约15%或约4%至约10%的交联度。

[0097] 在一些实施方案中,交联由阴离子单体与铁和/或铝的相互作用/反应形成。例如,聚合物可包含羧酸基团,并且交联可由羧酸基团与铁和/或铝之间的反应/相互作用形成。

[0098] 水性介质可包含胶态颗粒(从而形成水性胶态组合物)并且水性介质可具有例如约2至约8.5、约4.5至约8.5、约5.5至约8.5、约5.5至约8、约6至约8或约7至约8的pH。在一些实施方案中,水性介质具有约3.5至约8.5的pH。在一些实施方案中,胶态颗粒是水不溶性的。

[0099] 胶态颗粒具有约0.1:99至约99:0.1的氢氧化铝和/或氢氧化铁与聚合物的重量比。例如,重量比可以为约0.1:50至约50:0.1、约0.1:25至约25:0.1、约0.1:10至约10:0.1、约0.1:5至约5:0.1或约0.1:2至约2:0.1。在某些实施方案中,氢氧化铝和/或氢氧化铁与聚合物的重量比为约0.1:1至约2:1。在一些实施方案中,氢氧化铝和/或氢氧化铁与聚合物的重量比为约0.1:1至约0.9:1或0.1:1至约0.5:1。

[0100] 胶态颗粒包含约1重量%至约99重量%的聚合物。例如,胶态颗粒可包含约5重量%至约99重量%、约5重量%至约95重量%、约10重量%至约99重量%或约10重量%至约90重量%的聚合物。

[0101] 胶态颗粒包含约1重量%至约99重量%的氢氧化铝和/或氢氧化铁。例如,胶态颗粒可包含约5重量%至约99重量%、约5重量%至约95重量%、约10重量%至约99重量%或约10重量%至约90重量%的氢氧化铝和/或氢氧化铁。

[0102] 胶态颗粒具有约0.01微米至约1,000微米范围内的平均粒度。例如,平均粒度可以为约0.05至约100微米、约0.05至约80微米、约0.05至约60微米、约0.05至约40微米、约0.05至约20微米、约0.05至约10微米、约0.1至约50微米、约0.1至约40微米、约0.1至约30微米、约0.1至约20微米或约0.1至约10微米。

[0103] 作为附加示例,平均粒度可以为约50nm至约500nm,诸如约50nm至约400nm、约50nm至约300nm、约100nm至约200nm、约100nm至约300nm或约100nm至约400nm。

[0104] 在一些实施方案中,胶态颗粒具有约-50mV至约+70mV的 ζ 电势。例如,胶态颗粒可具有约-40mV至约+60mV、约-30mV至约+50mV、约-20mV至约+40mV、约-10mV至约+30mV或约0mV至约+30mV范围内的 ζ 电势。

[0105] 在一些实施方案中,含水组合物可包含基于颗粒对纤维素纤维的水性浆料(诸如造纸配料)的剂量计至少约0.01重量%的胶态颗粒。在一些实施方案中,组合物包含大于0.01重量%的颗粒至约10重量%的颗粒,诸如大于约0.02重量%、大于约0.05重量%、大于约1重量%、大于约2重量%或大于约3重量%至约5重量%的颗粒。该段落中的百分比是指

相对于分散在配料中的实心纤维的颗粒剂量。

[0106] 本文所公开的组合物和/或颗粒可包括附加造纸添加剂,包括但不限于强度剂、填料、助留剂、荧光增白剂、颜料、胶粘剂、淀粉、脱水剂、微粒、凝结剂、酶以及它们的任何组合。

[0107] 本公开还提供了在造纸工艺中使用当前公开的组合物和颗粒的方法。例如,可以将组合物和/或颗粒添加到造纸机中,诸如添加到造纸配料或造纸工艺用水中,以便增加所得纸制品的强度。

[0108] 在一些实施方案中,将包含颗粒的组合物添加到造纸机中。例如,可将聚合物与三价离子诸如铝盐和/或铁盐在水性介质中预混合以形成颗粒,并且可将所得混合物添加到造纸机中。

[0109] 在一些实施方案中,组合物包含聚合物和无机盐,诸如铝盐和/或铁盐。该组合物可任选地包含如本文所定义的胶态颗粒。组合物可以是pH为约1至约14,诸如约1至约10、约1至约9、约1至约8.5、约3至约14、约3至约10、约3至约8.5、约3.5至约8.5、约5至约14、约5至约10或约5至约8的水性组合物。在某些实施方案中,组合物具有约2至约7,诸如约3至约5的pH。

[0110] 在一些实施方案中,聚合物包含一种或多种阴离子单体。可调节水性组合物的pH,使得其大于聚合物单体的最低pKa值。当50%阴离子单体携带阴离子电荷时,阴离子单体的pKa等于pH值。当溶液pH高于pKa时,更多的阴离子电荷位点将出现在聚合物链上,这可能促进其与三价离子及其衍生物的相互作用。如果包含聚合物的水性组合物与无机盐分开添加,诸如当聚合物和无机盐共同进料时,则包含聚合物的水性组合物的pH可如前述段落所述进行调节。

[0111] 在一些实施方案中,将聚合物和铝盐和/或铁盐共同进料到造纸机中。其他组分,诸如助留剂、脱水剂、强度助剂等也可与聚合物和/或无机盐一起共同进料到造纸机中。在一些实施方案中,当聚合物和无机盐共同进料时,颗粒在造纸机中,诸如在配料中形成。在一些实施方案中,接收聚合物、无机盐和/或胶态颗粒的造纸工艺用水具有近中性pH,诸如约5.5至约8.5或约6至约8的pH。

[0112] 例如,注入管可通向造纸配料中的位置,并且该管可将聚合物注入到配料中。可以存在相邻管道,并且该管道可添加附加化学品,诸如无机盐。例如,每次化学品添加可以是连续的或间歇的。由于注入管彼此相邻或基本上彼此相邻,因此化学品在基本上相同的时间进料到配料中的基本上相同的位置。化学品可在配料中相互作用并形成胶态颗粒。

[0113] 因此,在一些实施方案中,在配料或工艺用水中形成胶态颗粒,并且任选地将胶态颗粒另外或另选地添加到配料或工艺用水中。在一些实施方案中,在将组合物添加到纸配料或工艺用水中之前,可在组合物中形成胶态颗粒,并且任选地,可在配料或工艺用水中形成胶态颗粒。

[0114] 可选择任何适当的铝盐并与本发明一起使用。在一些实施方案中,铝盐选自由氯化铝、氯化铝水合物、硫酸铝、明矾、聚合氯化铝(PAC)、水合氯化铝、具有式 $Al_nCl_{(3n-m)}(OH)_m$ (其中m是0-100的整数,n是1-100的整数,并且m小于3n)的化合物以及它们的任何组合组成的组。

[0115] 可选择任何适当的铁盐并与本发明一起使用。在一些实施方案中,铁盐选自由氯

化铁、硫酸铁、聚合铁盐以及它们的任何组合组成的组。

[0116] 组合物、颗粒、聚合物、铝盐和/或铁盐可在造纸过程期间的任何位置或任何时间添加。可将两种或更多种组分一起添加和/或可将两种或更多种组分共同进料到造纸机中。例如,可将组合物、颗粒、聚合物、铝盐和/或铁盐一起添加、单独添加和/或共同进料到稀浆料、浓浆料、流浆箱、流浆箱之前、流浆箱之后、压榨部之前和/或前述位置的任何组合。可将组合物、盐、聚合物和/或颗粒添加到造纸工艺的液体介质,诸如工艺用水或配料中。

[0117] 在一些实施方案中,在铝盐和/或铁盐之前、之后和/或同时将聚合物添加到造纸工艺中,诸如添加到配料中。聚合物和铝盐和/或铁盐可在相同位置处和/或在不同位置处添加。

[0118] 在一些实施方案中,在造纸过程期间添加包含铝盐、铁盐、聚合物和颗粒中的任一者或多者的组合物,诸如在形成纸制品之前添加到纸浆中。在一些实施方案中,铝盐、铁盐、聚合物和颗粒中的一者或多者可单独添加到造纸工艺中,诸如通过共同进料。在某些实施方案中,将铝盐和/或铁盐和聚合物在添加到纸浆之前预混合。

[0119] 添加到造纸工艺中的聚合物和铝盐和/或铁盐的量没有特别限制。在一些实施方案中,将相对于实心纤维约0.1磅/吨至约100磅/吨的铝盐和/或铁盐添加到造纸工艺中,诸如添加到纸浆中。例如,将相对于实心纤维约0.1磅/吨至约75磅/吨、约0.1磅/吨至约50磅/吨、约0.1磅/吨至约25磅/吨、约1磅/吨至约30磅/吨或约1磅/吨至约20磅/吨的铝盐和/或铁盐添加到造纸工艺中,诸如添加到纸浆中。

[0120] 在一些实施方案中,将相对于实心纤维约0.1磅/吨至约100磅/吨的聚合物添加到造纸工艺中,诸如添加到纸浆中。例如,将相对于实心纤维约0.1磅/吨至约75磅/吨、约0.1磅/吨至约50磅/吨、约0.1磅/吨至约25磅/吨、约1磅/吨至约30磅/吨或约1磅/吨至约20磅/吨的聚合物添加到造纸工艺中,诸如添加到纸浆中。

[0121] 本公开还提供了改进造纸工艺的方法,该方法包括用本文公开的胶态颗粒处理造纸工艺的组分的步骤。如本文所用,术语“处理”是指使胶态颗粒和组分接触、反应、混合或以其他方式结合在一起。如贯穿本公开所指出的,胶态颗粒通过将聚合物和铝盐和/或铁盐混合而形成。在一些实施方案中,胶态颗粒是水不溶性的并具有约0.01微米至约1,000微米范围内的平均粒度。在一些实施方案中,胶态颗粒在不存在纸纤维的情况下形成。例如,胶态颗粒可在添加到造纸工艺之前形成,并且仅在形成并添加到造纸工艺之后接触纸纤维。

[0122] 在某些实施方案中,用胶态颗粒处理造纸工艺的组分。在某些实施方案中,该组分位于造纸工艺用水,诸如稀浆料、浓浆料、配料、纸浆等的水中,并且将颗粒添加到工艺用水中以进行“处理”步骤。在某些实施方案中,将聚合物和无机盐(诸如铝盐和/或铁盐)添加到工艺用水中。聚合物和盐可一起添加到单一组合物中,可以任何顺序单独添加,和/或可共同进料到工艺用水中。在这些实施方案中,所有或至少一些胶态颗粒在工艺用水中形成。如果聚合物和盐一起添加到单一组合物中,则组合物可任选地包含一些胶态颗粒。

[0123] 可用本文所公开的组合物和/或颗粒处理造纸工艺的任何组分。在一些实施方案中,待处理的组分选自由纤维(诸如纤维素纤维)、纸片、纸制品、细颗粒、填料颗粒、纸浆以及它们的任何组合组成的组。

[0124] 另外,“处理”步骤可在整个造纸过程中的一个或多个位置进行,诸如在流浆箱之前、在流浆箱中、在流浆箱之后、在压榨部之前以及它们的任何组合。

[0125] 聚合物可包含本文所公开的聚合物中的任一种或多种聚合物,诸如包含选自阴离子单体、阳离子单体、非离子单体、两性离子单体以及它们的任何组合组成的组的单体的聚合物。

[0126] 如贯穿本公开所指出的,胶态颗粒具有约0.1微米至约1,000微米范围内的平均粒度。

[0127] 通过参考以下实施例可以更好地理解前述内容,所述实施例旨在出于说明的目的并不旨在限制本公开的范围或以任何方式限制其应用。

[0128] 实施例

[0129] 为了测试纸干强度性能,将几种无机络合物计量加入再生板配料中。将样品(描述于表2中)以指示剂量添加到造纸系统的湿端(纤维在水中的稀释悬浮液)。然后在手抄纸模具中形成片材,压制并干燥。使所得片材在约23℃和约50%相对湿度处平衡约18小时,然后进行强度测试。强度测试包括拉伸强度、短跨度压缩强度(SCT或STFI)、破裂强度和环压碎强度(RCT)。

[0130] 表2

	样品	PAC	聚合物	BV (cps)	pH	PAC 浓 度 (%)	聚合物浓 度 (%)	注释
[0131]	络合物 A1	10g, 6% Al ₂ O ₃	20g, 2%聚 合物 14	84	3.77	2	1.33	
	络合物 A2	10g, 4% Al ₂ O ₃	20g, 2%聚 合物 14	54	4.3	1.33	1.33	
	络合物 A3	20g, 2% Al ₂ O ₃	20g, 2%聚 合物 14	19	4.3	1	1	
	络合物 A4	20g, 2% Al ₂ O ₃	20g, 2%聚 合物 14	21, ppt.	4.81	1	1	ppt.: 当向络合物 A3 中添加 0.2g 5% NaOH 时形成沉淀物
[0132]	络合物 A5	20g, 4% Al ₂ O ₃	20g, 4%聚 合物 14	透明凝胶	4.31	2	2	
	络合物 A6	20g, 4% Al ₂ O ₃	20g, 4%聚 合物 14	非常粘稠	4.45	1.6	1.6	络合物 4 用 10g 水稀 释
	络合物 A7	20g, 4% Al ₂ O ₃	20g, 4%聚 合物 14	74	4.51	1.43	1.43	络合物 5 用 6g 水稀 释
	络合物 A8	0.5g, 4% Al ₂ O ₃	20g, 2%聚 合物 14	非常粘稠	4.4	0.1	2	

[0133] 在表2中,通过将稀释的聚合物和PAC溶液混合来制备络合物。聚合物和PAC可用任何来源的水稀释。

[0134] 在一项研究中,聚两性电解质主链(聚合物14:8mol%甲基氯化季铵化合物(MCQ)/

4mol % 丙烯酸 (AA) / 88mol % 丙烯酰胺) 分别以约 1:1 和约 0.06:1 的活性物比率与 PAC 和氯化氧锆交联。将聚合物主链 (对照样品) 以及交联样品以约 4 磅/吨和约 8 磅/吨活性物计量加入纤维原料中。表 3 示出了聚合物样品的详细情况。图 1 示出了平均强度结果, 其也在表 5 中列出。结果表明, 相对于未交联的对照聚合物, PAC 交联的样品在强度上提供了显著的改进。氯化氧锆样品显示出与对照物类似的性能。

[0135] 如表 4 中可见, 阳离子聚合物 (聚合物 8) 或具有总阳离子电荷的聚两性电解质 (聚合物 17) 与 PAC 没有相互作用或具有弱相互作用。而阴离子聚合物或具有总阴离子电荷的聚两性电解质与 PAC 具有更强的相互作用。此外, 需要低得多的 pH 或/和低浓度以使胶凝或高粘度最小化。

[0136] 表 3

样品	基体聚合物	交联剂	交联剂/聚合物 活性物比率	聚合物 活性物	交联剂活性物
络合物 B1	聚合物 14	无, 对照	0:1	1 重量%	0
络合物 B2	聚合物 14	PAC (24% Al ₂ O ₃)	1:1	1 重量%	1 重量%
络合物 B3	聚合物 14	氯化氧锆	0.06:1	1 重量%	0.06 重量%

[0138] 表 4

样品	聚合物	聚合物 溶液	pH, 聚 合物溶液	粘度, 聚 合物溶液	PAC:聚合物 比率	复态粘度
络合物 C1	聚合物 8	1 重量%	3.92	10cps	1:1	0cps
络合物 C2	聚合物 16	1 重量%	3.57	9cps	1:1	13cps
络合物 C3	聚合物 17	1 重量%	4.05	10cps	1:1	0cps
络合物 C4	聚合物 18	1 重量%	3.54	6cps	0.2:1	凝胶
络合物 C5	聚合物 18	1 重量%	3.54	6cps	0.05:1	凝胶
络合物 C6	聚合物 19	1 重量%	3.5	0-5cps	1:1	10cps
络合物 C7	聚合物 19	2 重量%	3.51	15cps	0.2:1	540cps

[0140] 在表 4 中, 通过将浓缩的 PAC (约 24% Al₂O₃) 逐滴添加到稀释的聚合物溶液中并混合来制备络合物。"PAC: 聚合物比率" 是 PAC 活性物 (作为 Al₂O₃) 和聚合物活性物的比率。

[0141] 表 5: 与 PAC 和氯化氧锆 (1:1 活性物比率) 交联的基础聚两性电解质的纸强度值。

[0142] 相对于空白的百分比变化

聚合物	剂量[磅/吨]	拉伸	破裂	SCT	RCT	平均值
含有对照的聚合物 14	4.0	8.64%	16.61%	10.85%	14.10%	12.55%
	8.0	12.91%	20.85%	12.71%	15.31%	15.45%
含有 PAC 的聚合物 14	4.0	23.00%	37.06%	16.80%	15.48%	23.08%
	8.0	34.37%	52.51%	30.59%	19.06%	34.13%
	4.0	4.31%	20.72%	4.57%	14.26%	10.96%

[0144]	含有氯化氧锆的聚合 物 14	8.0	15.28%	25.82%	10.43%	17.40%	17.23%
--------	-------------------	-----	--------	--------	--------	--------	--------

[0145] 进行另一项研究以评估不同无机交联剂的性能。使用与先前研究中相同的基础聚两性电解质(聚合物14)。PAC、明矾和氯化铁以约1:1的活性物比率用作交联剂。将聚合物主链(对照样品)以及交联样品以约4磅/吨和约8磅/吨活性物计量加入回收纤维原料中。图2示出了平均强度结果,其在表6中列出。这里,先前研究的结果得到了证实;相对于对照,PAC交联的样品提供了显著的强度改进。相对于对照,明矾和氯化铁样品两者也显示出强度的改进,但是所测量的总强度没有达到与PAC交联样品相同的水平。

[0146] 表6:与PAC、明矾和氯化铁交联的基础聚两性电解质(聚合物14)的纸强度值。

[0147] 相对于空白的百分比变化

[0148]	聚合物	剂量[磅/吨]	拉伸	破裂	SCT	RCT	平均值
	作为对照的聚合物 14	4.0	6.46%	9.41%	15.00%	9.27%	10.03%
		8.0	9.62%	16.17%	16.08%	11.91%	13.45%
	含有 PAC 的聚合物 14	4.0	18.87%	27.82%	19.69%	14.05%	20.11%
		8.0	30.88%	43.34%	30.01%	21.90%	31.53%
	含有明矾的聚合物 14	4.0	16.19%	23.94%	17.50%	15.13%	18.19%
		8.0	22.07%	28.80%	22.33%	16.28%	22.37%
	含有氯化铁的聚合物 14	4.0	12.83%	18.46%	14.71%	11.94%	14.49%
		8.0	23.43%	30.90%	23.50%	17.39%	23.81%

[0149] 进行另一项研究以评估最佳PAC交联比率。使用聚合物14聚两性电解质主链并以以下比率与PAC交联(PAC:聚两性电解质);基于聚合物活性物计,约0.125:1、约0.25:1、约0.5:1、约1:1和约2:1。图3示出了平均强度数据,其在表7中列出。平均强度随着交联剂比率的增加而增加,直至约1:1的比率。将PAC含量进一步增加至约2:1没有导致进一步的强度改进。

[0150] 表7:以不同PAC:聚两性电解质比率与PAC交联的聚合物14的纸强度值。

[0151] 相对于空白的百分比变化

[0152]	PAC:聚合物 14 比率	剂量[磅/吨]	拉伸	破裂	SCT	RCT	平均值
	0.125:1	4.0	16.98%	14.38%	12.94%	12.09%	14.10%
		8.0	20.06%	26.26%	16.99%	17.97%	20.32%
	0.25:1	4.0	18.32%	18.06%	14.72%	10.47%	15.39%
		8.0	27.51%	37.52%	20.93%	19.87%	26.46%
	0.5:1	4.0	20.16%	22.41%	15.48%	14.33%	18.10%
		8.0	30.39%	33.67%	22.99%	22.86%	27.48%
	1:1	4.0	19.47%	26.68%	19.12%	16.69%	20.49%
		8.0	28.85%	39.14%	30.50%	22.19%	30.17%
	2:1	4.0	18.82%	24.70%	17.44%	15.45%	19.10%
		8.0	27.46%	40.85%	30.13%	20.77%	29.80%

[0153] 进行另一项研究以研究阴离子电荷对强度改进的影响。测试丙烯酸含量为0mol %

(聚合物8)、1mol % (聚合物33) 和4mol % (聚合物14) 的三种聚合物。这些聚合物在没有PAC (对照) 的情况下单独添加,按顺序首先添加PAC (与基于活性物的聚合物的比率为1:1),并作为预混合的PAC络合物 (与基于活性物的聚合物的比率为1:1) 添加。结果在表8中列出。这些结果表明,当PAC与每种聚合物按顺序计量加入时,强度增加。这种增加大致相当于由PAC单独提供的强度。当与PAC络合时,每种聚合物相对于连续添加PAC显示出进一步的强度改进。这种强度改进与丙烯酸含量成比例;丙烯酸含量越高,PAC络合的效果越显著。虽然这些结果表明丙烯酸对于观察通过PAC络合的强度改进不是必需的,但是在聚合物主链中丙烯酸的存在将增强通过PAC络合实现的强度改进,其中更高的丙烯酸含量导致更高的强度。

[0154] 表8

[0155] 相对于空白的百分比变化

[0156]

聚合物	应用	拉伸	破裂	SCT	RCT	平均值
仅 PAC	对照	6.54%	4.25%	3.14%	2.91%	4.21%

[0157]

聚合物 14	对照	17.17%	23.19%	10.75%	13.02%	16.03%
	连续 PAC	22.27%	33.83%	16.41%	17.05%	22.39%
	PAC 络合物	30.42%	49.06%	24.48%	19.69%	30.91%
	对照	13.04%	21.80%	9.95%	10.30%	13.77%
	连续	16.30%	29.36%	15.30%	14.69%	18.91%
	络合物	23.05%	33.13%	17.87%	15.64%	22.42%
	对照	12.37%	25.72%	9.38%	13.08%	15.14%
	连续	17.99%	30.93%	12.80%	12.86%	18.65%
	络合物	23.51%	40.13%	19.78%	16.66%	25.02%

[0158] 在进一步的研究中,将聚合物14与PAC或聚合硫酸铁 (PFS) 以表9中所示的比率在低pH (小于约4.5) 处共混。“PFS:聚合物比率”是PFS活性物 (作为 Fe_2O_3) 与聚合物活性物的比率。然后将聚合物/盐混合物以基于聚合物活性物计8磅/吨计量加入纸浆 (实验室产生的再生纤维, pH约6.5) 中。然后测试用不同聚合物/盐共混物制成的片材的强度参数,如表9所示。通常,可以看出,增加样品中的PFS含量导致平均片材强度的增加。另外,1:1PFS样品的性能类似于1:1PAC样品。

[0159] 表9

[0160]

		相对于空白的百分比变化				
盐/聚合物	盐:聚合物比率	拉伸	破裂	SCT	RCT	平均值
无/聚合物 14	对照	7.97%	17.32%	10.52%	13.35%	12.29%
PAC/聚合物 14	1:1	24.14%	39.27%	22.57%	19.79%	26.44%
PFS/聚合物 14	2:1	21.17%	44.98%	23.16%	23.02%	28.08%
PFS/聚合物 14	1:1	18.33%	40.51%	19.09%	19.13%	24.27%
PFS/聚合物 14	0.5:1	22.90%	40.94%	20.63%	17.22%	25.43%
PFS/聚合物 14	0.25:1	21.05%	42.34%	19.02%	19.66%	25.52%
PFS/聚合物 14	0.125:1	18.87%	35.42%	15.34%	13.74%	20.84%

[0161] 在另一项研究中,将样品计量加入再生板配料中。将样品(下文所述)以指示剂量添加到造纸系统的湿端(纤维在水中的稀释悬浮液)。然后在手抄纸模具中形成片材,压制并干燥。使所得片材在约23℃和约50%相对湿度处平衡约18小时,然后进行强度测试。

[0162] 在第一次试验中,将约8磅/吨聚合物41和约5磅/吨明矾分别添加到配料中(首先添加明矾)。在第二次试验中,将约5磅/吨明矾添加到约8磅/吨聚合物41的水溶液中,并且将所得混合物添加到配料中。将混合物具有约3.5的pH。在第三次试验中,将约5磅/吨明矾添加到约8磅/吨聚合物41的水溶液中。使用NaOH将混合物的pH调节至约4.5。将所得混合物添加到配料中。在第四次试验中,将约5磅/吨明矾添加到约8磅/吨聚合物41的水溶液中。使用NaOH将混合物的pH调节至约6。将所得混合物添加到配料中。在第五次试验中,将约5磅/吨明矾添加到约8磅/吨聚合物41的水溶液中。使用NaOH将混合物的pH调节至约8。将所得混合物添加到配料中。在第六次试验中,将约5磅/吨明矾添加到约8磅/吨聚合物41的水溶液中。使用NaOH将混合物的pH调节至约10。将所得混合物添加到配料中。在第七次试验中,将约5磅/吨明矾添加到约8磅/吨聚合物41的水溶液中。使用NaOH将混合物的pH调节至约12。将所得混合物添加到配料中。强度结果在表10中显示为相对于基线的改进百分比。

[0163] 表10

[0164]	试验1	13.5%
	试验2	15.3%
	试验3	16.5%
	试验4	14.7%
	试验5	16.7%
	试验6	2.4%
	试验7	1.7%

[0165] 该数据显示在约3.5至约8.5的pH处的有利效果。然而,在pH 10时效果很小,而在pH 12时几乎没有效果。

[0166] 进行另外的强度研究,该研究表明含有羧酸基团的聚合物(聚合物16)提供优于含有阴离子单体而没有羧酸官能团的聚合物(聚合物17)的性能优点。如图4和表11中可见,聚合物16在所有剂量水平处优于聚合物17。使用与上述程序类似的程序来获得数据,以获得图1中描绘的数据。

[0167] 表11:

[0168] 相对于空白的百分比变化

[0169]	聚合物	剂量	拉伸	破裂	SCT	RCT	平均值
	聚合物 16 + PAC	4.0	17.79%	25.22%	15.14%	12.73%	17.72%
		8.0	26.02%	37.35%	24.48%	19.28%	26.78%
	聚合物 17 + PAC	4.0	14.92%	23.28%	12.94%	7.71%	14.71%
		8.0	23.67%	30.28%	19.29%	15.73%	22.24%
	聚合物 16 对照	8.0	12.57%	20.75%	12.73%	8.22%	13.56%
	聚合物 17 对照	8.0	9.24%	22.64%	7.99%	8.71%	12.15%

[0170] 可以在无需过分实验的情况下根据本公开制备和执行本文所公开和要求保护的所有组合物和方法。尽管本发明可以体现在许多不同的形式中,但是本文详细描述了本发明的具体优选实施方案。本公开为本发明的原理的范例并且不旨在使本发明限于所说明的特定实施方案。另外,除非明确相反地陈述,否则术语“一个/种”的使用旨在包括“至少一个/至少一种”或“一个或多个/一种或多种”。举例来说,“聚合物”旨在包括“至少一种聚合物”或“一种或多种聚合物”。

[0171] 按绝对术语或接近似术语给出的任何范围旨在涵盖两者,并且本文所使用的任何定义旨在为澄清的并且不为限制性的。尽管阐述本发明的广泛范围的数值范围和参数是近似值,但具体实施例中阐述的数值尽可能精确地报告。然而,任何数值固有地含有必然由其相应的试验测量中发现的标准偏差引起的某些误差。此外,本文公开的所有范围应理解为涵盖其中包含的任何和所有子范围(包括所有分数值和整体值)。

[0172] 本文所公开的任何组合物可包含以下、由以下组成或基本上由以下组成:本文公开的任何元素、组分和/或成分,或本文公开的元素、组分或成分中的两种或更多种元素、组分或成分的任何组合。

[0173] 本文所公开的任何方法可包括以下、由以下组成或基本上由以下组成:本文所公开的任何方法步骤或本文所公开的方法步骤中的两种或更多种方法步骤的任何组合。

[0174] 与“包括”、“含有”或“特征在于”同义的过渡短语“包含”为包括性的或开放式的,并且不排除附加未引用的元素、组分、成分和/或方法步骤。

[0175] 过渡短语“由……组成”排除权利要求书中未指定的任何元素、组分、成分和/或方法步骤。

[0176] 过渡短语“基本上由……组成”将权利要求的范围限制为指定的元素、组分、成分和/或步骤,以及那些实质上不影响所要求保护的发明的基本和新颖特征的元素、组分、成分和/或步骤。

[0177] 除非另外指定,否则本文所指的所有分子量均为重均分子量,并且所有粘度均在25℃下用纯(未经稀释)的聚合物测量。

[0178] 如本文所用,术语“约”是指引用的值在由它们各自的测试测量中发现的标准偏差引起的误差内,并且如果那些误差不可确定,那么“约”可指代例如引用的值的5%以内。

[0179] 此外,本发明涵盖本文所述的各种实施方案中的一些或所有实施方案的任何和所有可能组合。还应当理解,对本文所描述的当前优选实施方案做出的各种改变和修改对于

本领域的技术人员来说将是显而易见的。可在不脱离本发明的精神和范围且在不减少其预期的优势的情况下进行此类改变和修改。因此,所附权利要求旨在覆盖此类改变和修改。

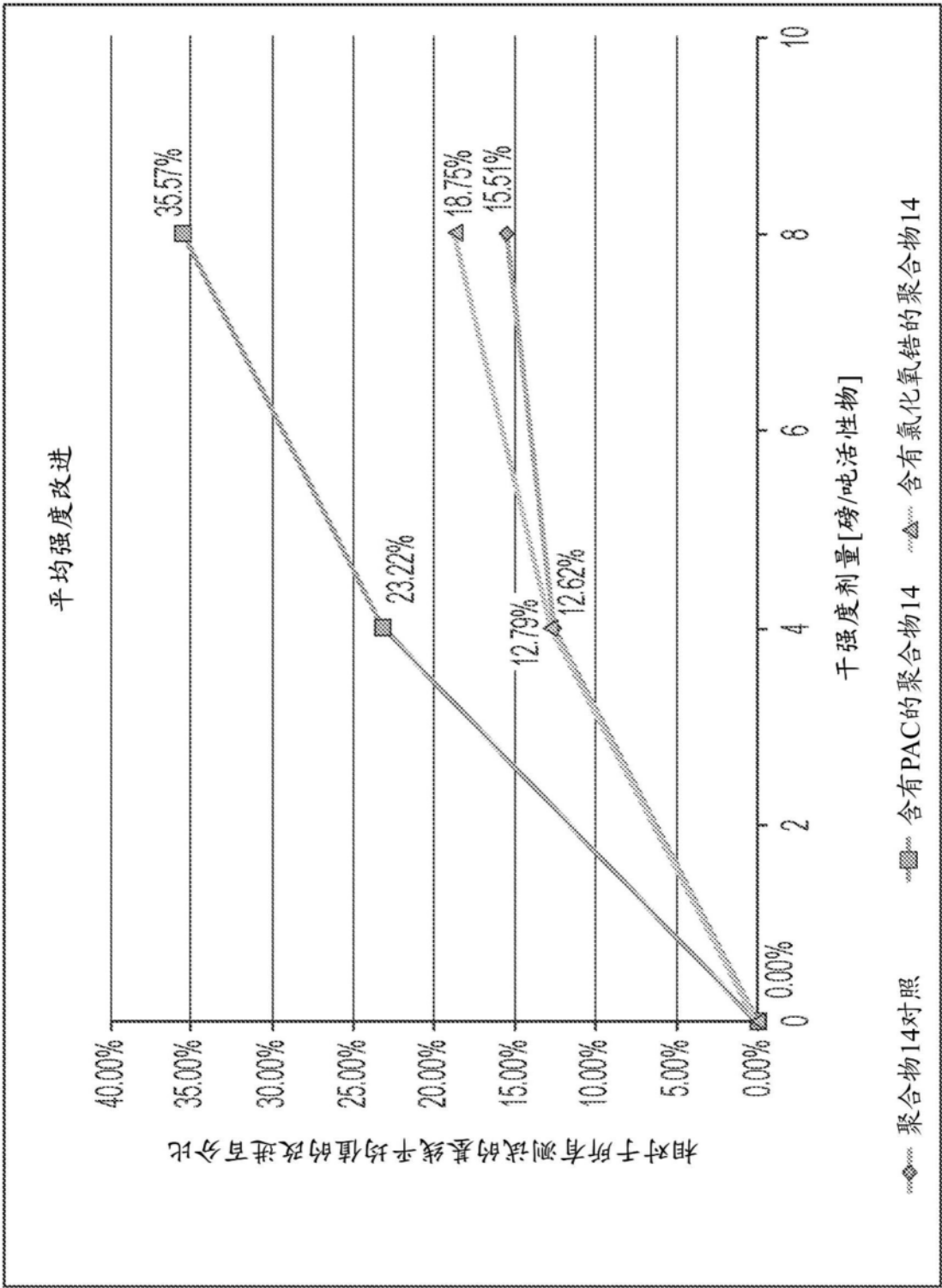


图1

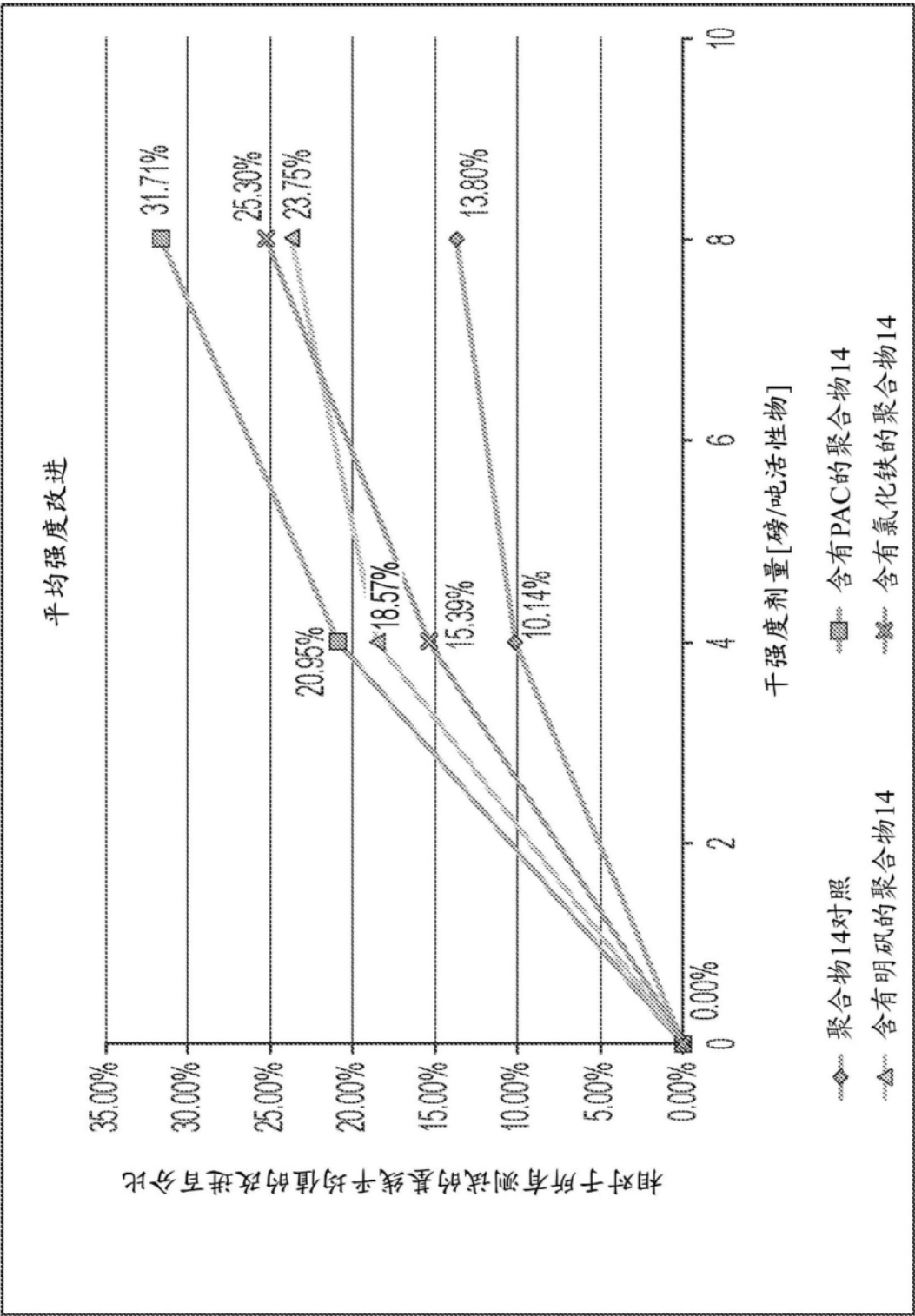
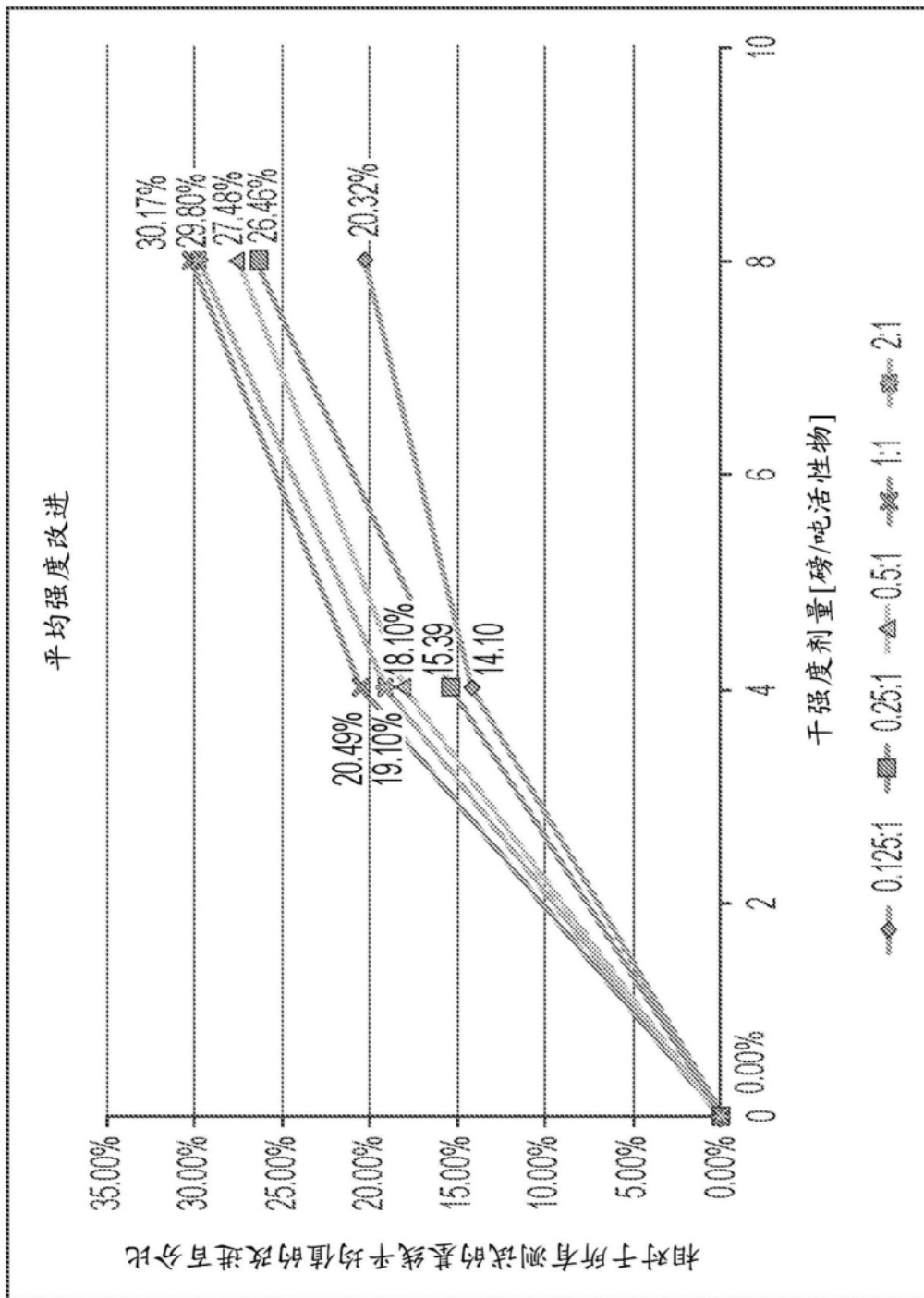


图2



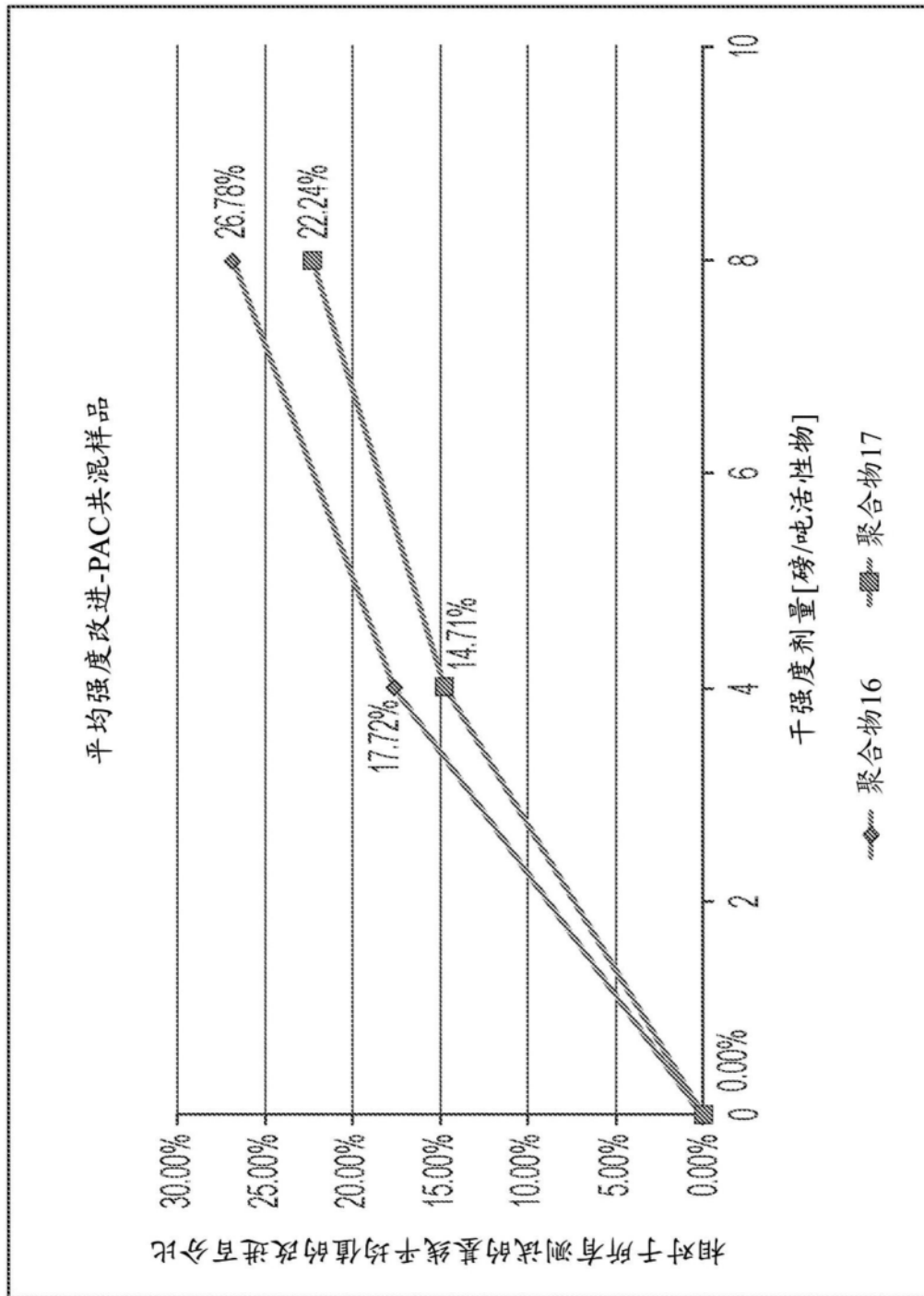


图4