



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107109796 A

(43)申请公布日 2017.08.29

(21)申请号 201580053629.5

罗伯特·M·勒韦

(22)申请日 2015.10.05

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

(30)优先权数据

代理人 顾晋伟 冷永华

14/507,191 2014.10.06 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(51)Int.Cl.

2017.03.31

*D21H 17/38*(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

*D21H 17/37*(2006.01)

PCT/US2015/054064 2015.10.05

*D21H 23/24*(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

*D21H 17/18*(2006.01)

W02016/057417 EN 2016.04.14

*D21H 21/18*(2006.01)

(71)申请人 艺康美国股份有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 布雷德利·本茨

保罗·F·理查森

詹姆斯·L·托马斯 刘梅

权利要求书1页 说明书12页

(54)发明名称

提高纸强度的方法

(57)摘要

本发明提供了用于提高纸张强度的方法和组合物。该方法涉及向所述纸张中添加含胺聚合物。所述含胺聚合物与诸如GPAM或淀粉的材料相互作用以使得纸在包括抗张强度、表面强度和块体强度的方面更强。

1. 一种增强纸的方法,所述方法包括在造纸工艺的湿部中使纸张与组合物接触的步骤,所述组合物包含GPAM聚合物和含胺聚合物。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述GPAM聚合物和含胺聚合物在所述湿部的不同点处添加。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述GPAM聚合物和含胺聚合物在所述湿部中基本相同的位置处单独添加,而不预混合。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中将所述GPAM聚合物和含胺聚合物在共同进料到所述湿部之前预混合。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含胺聚合物包括DAA/AcAM聚合物。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中所得到的通过所述造纸工艺生产的纸的强度大于没有添加GPAM但已添加更大量含胺聚合物所生产的纸的强度。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述GPAM和所述含胺聚合物中的至少一些在其接触所述纸张之前通过快速混合设备混合到一起。
8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述GPAM和所述含胺聚合物各自经由两个不同的工艺流之一分别进料到所述设备中,所述流为所述造纸工艺的载体水流和所述造纸工艺的载体水线。
9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述GPAM和所述含胺聚合物中的至少一些在其已接触所述纸张之后彼此接触。
10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述GPAM和所述含胺聚合物交联以产生更高分子量的分子。
11. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含胺聚合物以0.1gm/吨绝干纸张至5000gm/吨绝干纸张的基于活性物质剂量添加。
12. 根据权利要求1的所述方法,其中所述GPAM聚合物以0.1gm/吨绝干纸张至5000gm/吨绝干纸张的基于活性物质剂量添加。
13. 根据权利要求1所述的方法,其中所述纸张的绝干质量的至少10%是填料颗粒,并且所述纸的强度大于填料颗粒量低至少2%的不含所述含胺聚合物的类似纸张。
14. 根据权利要求1所述的方法,其中所述纸张的绝干质量的至少10%是填料颗粒,并且所述纸的强度大于填料颗粒量高至少2%的不含所述含胺聚合物的类似纸张。

## 提高纸强度的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2014年10月6日提交的美国专利申请序列号14/507,191的优先权,其全部内容通过引用并入本文。

[0003] 关于联邦资助研究或开发的声明

[0004] 不适用。

### 背景技术

[0005] 本发明涉及用于在造纸工艺中提高纸的湿强度、块体强度和干强度的组合物、方法和装置。典型的造纸工艺包括以下步骤:1)对木材或造纸纤维的一些其他来源进行制浆;2)由纸浆产生纸垫,所述纸垫是纤维素纤维的水性浆料,所述水性浆料还可包含添加剂,例如无机矿物填料或颜料;3)使这种浆料沉积在移动的造纸网或织物上;4)通过将水排出由浆料的固体组分形成纸张;5)压榨并干燥纸张以进一步除去水;以及6)通过使干纸张经过施胶压榨机潜在地将其再润湿并进一步使其干燥以形成纸产品。

[0006] 当进行造纸工艺时,需要考虑许多问题以确保所得纸产品的品质。例如,当从浆料中排水时,尽可能多的纤维和化学添加剂应该被保留而不与水一起流出。类似地,所得纸张应具有足够的湿强度和干强度。

[0007] 如例如在美国专利8,465,623、7,125,469、7,615,135和7,641,776中所述,多种材料作为有效的干强度剂起作用。可以向浆料中添加这些试剂以增加所得纸张的强度特性。然而,这些试剂必须既允许水从浆料中自由排出,又必须不干扰或以另外方式降低所得纸产品中存在的其他添加剂的效力。

[0008] 如例如美国专利8,414,739和8,382,947中所述,表面强度剂是增加所得纸产品对磨蚀力的抗性的材料。表面强度剂通常在施胶压榨机处作为涂料施用在所形成的纸张上。特别重要的是,这样的试剂与涂料中存在的其他项目如施胶剂和光学增亮剂相容。此外,期望的表面强度剂必须不能过度损害所得纸产品的柔性。

[0009] 由于难以增加干强度、表面强度和/或排水留着性而同时不抑制纸或其中的添加剂的其他属性,因此持续需要改善干强度、表面强度和/或排水留着性的改进方法。

[0010] 本部分中描述的技术不旨在构成对本文提及的任何专利、公开或其他信息是关于本发明的“现有技术”的承认,除非特别地如此指出。此外,本部分不应解释为意味着已进行了检索或者不存在如37CFR§1.56(a)中限定的其他相关信息。

### 发明内容

[0011] 为了满足以上确定的长期存在但尚未解决的需求,本发明的至少一个实施方案涉及一种增强纸的方法。所述方法包括在造纸工艺的湿部中使纸张与组合物接触的步骤。所述组合物包含GPAM聚合物和含胺聚合物。GPAM聚合物和含胺聚合物可在所述湿部的不同点添加。所述GPAM聚合物和含胺聚合物可在湿部中基本相同的位置单独添加,而不预混合。GPAM聚合物和含胺聚合物可在共同进料到湿部之前预混合。含胺聚合物可包括DAA/AcAM聚

合物。所得到的通过所述造纸工艺生产的纸的强度可大于没有添加GPAM但已添加更大量的含胺聚合物时所生产的纸。GPAM和含胺聚合物中的至少一些可在其接触纸张之前通过快速混合设备混合到一起。所述含胺聚合物各自通过两个不同的工艺流之一分别进料到所述设备中,所述流为造纸工艺的载体水流和造纸工艺的载体水线。GPAM和含胺聚合物中的至少一些可在其接触纸张之后彼此接触。GPAM和含胺聚合物可交联以产生更高分子量的分子。含胺聚合物可以以0.1gm/吨绝干纸张至5000gm/吨绝干纸张的基于活性物质剂量添加。GPAM聚合物可以以0.1gm/吨绝干纸张至5000gm/吨绝干纸张的基于活性物质剂量添加。纸张的绝干质量的至少10%可以是填料颗粒,并且所述纸的强度可大于填料颗粒量低至少2%或高至少2%的不含所述含胺聚合物的类似纸张。

[0012] 本文描述了另外的特征和优点,并且将由以下详细描述变得显而易见。

### 具体实施方式

[0013] 提供下列定义以确定本申请中使用的术语、特别是权利要求如何解释。定义的组织仅为了方便,而不旨在将任何定义限制于任何特定类别。

[0014] “凝结剂”是指这样的水处理化学品,其通常用于固液分离阶段以中和悬浮固体/颗粒的电荷使得其凝聚,凝结剂通常被分类为无机凝结剂、有机凝结剂,以及无机凝结剂和有机凝结剂的共混物,无机凝结剂通常包括或包含铝盐或铁盐如硫酸铝/氯化铝、氯化铁/硫酸铁、聚氯化铝和/或氯化铝水合物,有机凝结剂通常是具有低分子量的带正电荷的聚合物,包括但不限于聚胺、聚季铵、聚DADMAC、Epi-DMA,凝结剂通常具有比絮凝剂更高的电荷密度和更低的分子量,通常当将凝结剂添加到含有细微分散的悬浮颗粒的液体中时,其通过离子电荷中和机理使固体不稳定并聚集,凝结剂的另外特性和实例记载于Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,第5版,(2005) (Wiley, John&Sons, Inc. 出版)。

[0015] “DADMAC”是指二烯丙基二甲基氯化铵的单体单元,DADMAC可以存在于均聚物或包含其他单体单元的共聚物中。

[0016] “干部”意指造纸工艺中包括压榨部和压榨部之后的部分,其中液体介质如水通常占少于45%的基质(substrate)质量,干部包括但不限于造纸工艺的施胶压榨部,在干部中添加的添加剂通常保留在浆料外的不同涂层中。

[0017] “干强度”意指纸基质抵抗由于剪切力所致的损害的倾向,所述干强度包括但不限于表面强度。

[0018] “絮凝剂”意指这样的物质组合物,在将所述物质组合物添加到某些颗粒热力学上倾向于分散在其内的液体载体相中时,由于弱的物理力如表面张力和吸附而引发形成那些颗粒的聚集体,絮凝通常涉及形成离散的颗粒小球,所述颗粒小球与介入所聚集的小球之间的液体载体膜一起聚集,如本文使用的絮凝包括ASTME20-85中记载的那些说明,以及Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,第5版,(2005) (Wiley, John&Sons, Inc. 出版)中所记载的那些,絮凝剂通常具有低电荷密度和高分子量(超过1,000,000),当将其添加到含有细微分散的悬浮颗粒的液体中时,通过颗粒间桥接机理使固体不稳定并聚集。

[0019] “絮凝试剂”意指这样的物质组合物,当添加到液体中时,其使液体中的胶体状且细微分散的悬浮颗粒不稳定并聚集,絮凝剂和凝结剂可以是絮凝试剂。

[0020] “GCC”意指通过研磨天然存在的含碳酸钙的岩石而制造的研磨碳酸钙填料颗粒。

[0021] “GPAM”意指乙醛酸化的聚丙烯酰胺,其是由聚合的丙烯酰胺单体制成的聚合物(其也可以是或可以不是包含一种或更多种其他单体的共聚物),并且其中丙烯酰胺聚合单元已经与乙二醛基团反应,美国公开专利申请2009/0165978中描述了GPAM的代表性实例。

[0022] “HLB”意指材料的亲水-亲油平衡,其为材料亲水或亲油的程度的量度,可以通过以下方程式来确定:

[0023]  $HLB = 20 * M_h / M$

[0024] 其中 $M_h$ 是分子的亲水部分的分子质量,并且 $M$ 是整个分子的分子质量,给出0至20范围的结果。HLB值为0对应于完全亲油/疏水的材料,而值20对应于完全亲水/疏油的材料。HLB值的特征如下:

[0025]  $HLB < 10$ : 脂溶性(水不溶性)

[0026]  $HLB > 10$ : 水溶性(脂不溶性)

[0027] HLB为4至8表示消泡剂

[0028] HLB为7至11表示W/O(油包水)乳化剂

[0029] HLB为12至16表示O/W(水包油)乳化剂

[0030] HLB为11至14表示润湿剂

[0031] HLB为12至15表示清洁剂

[0032] HLB为16至20表示增溶剂或水溶剂。

[0033] “纸产品”意指造纸工艺的最终产品,其包括但不限于书写纸、打印纸、薄纸、卡纸板、纸板和包装纸。

[0034] “造纸工艺”意指由纸浆制造纸产品的方法的任意部分,包括形成含水纤维素造纸配料,对所述配料排水以形成纸张并干燥所述纸张。形成造纸配料、排水和干燥的步骤可以以本领域技术人员通常已知的任意常规方式进行。造纸工艺还可以包括制浆阶段(即由木质纤维素原料制备纸浆)和漂白阶段(即对纸浆的用于改善亮度的化学处理),造纸还一般性地描述于参考文献Gary A.Smook的Handbook for Pulp and Paper Technologists,第3版,Angus Wilde Publications Inc.,(2002)以及Daniel Flynn的The Nalco Water Handbook(第3版),McGraw Hill(2009)并且特别是第32.1至32.44页中。

[0035] “RSV”是降低的比粘度,为聚合物链长度和平均分子量的指示。在给定的聚合物浓度和温度下测量RSV,并如下计算:

$$[0036] \quad RSV = \frac{\left[ \left( \frac{\eta}{\eta_0} \right) - 1 \right]}{c}$$

[0037] 其中 $\eta$ =聚合物溶液的粘度; $\eta_0$ =相同温度下溶剂的粘度; $c$ =溶液中聚合物的浓度。如本文所使用的,浓度“ $c$ ”的单位为(克/100ml或g份升)。因此,RSV的单位是dl/g。在30摄氏度下测量RSV。粘度 $\eta$ 和 $\eta_0$ 使用尺寸为75的坎农-厄布洛德(Cannon-Ubbelohde)半微量稀释粘度计测量。将粘度计安装在调节至 $30 \pm 0.02$ 摄氏度的恒温浴中的完全竖直的位置。计算RSV中固有的误差约为2dl/g。测量相同或非常相似组合物的两种线型聚合物的类似RSV是聚合物具有相似分子量的一个指示,条件是聚合物样品被相同地处理,并且在相同条件下测量RSV。

[0038] “浆料”意指包含液体介质例如水的混合物,在所述液体介质中分散或悬浮有固体例如纤维(例如纤维素纤维)和任选的填料,使得浆料的>99质量%至45质量%是液体介质。

[0039] “S值”意指胶体状物质的微聚集程度的度量,其可以通过测量胶体体系的粘度获得,并且通常与胶体状最终产品的性能有关,用于测量S值的其精确边界和界限和方案在Ralph K.Iller的The Chemistry of Silica:Solubility,Polymerization,Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica,John Wiley and Sons,Inc.,(1979)中有说明。

[0040] “施胶压榨机”意指造纸机的一部分,在其中通过施用包含表面添加剂如淀粉、施胶剂和光学增亮剂的水基制剂使干纸再润湿,施胶压榨机的更详细的说明在参考文献Gary A.Smook的Handbook for Pulp and Paper Technologists,第3版,Angus Wilde Publications Inc.,(2002)中有述。

[0041] “稳定乳液”意指这样的乳液,其中否则会融合形成两个或更多个相层的分散于载体流体中的物质的液滴通过能量势垒彼此排斥,能量势垒可以为至少为20kT、更多或更少,排斥的半衰期可以是至少几年。对乳液和稳定乳液的使能性说明一般在Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology,第四版,第9卷,特别是第397至403页中陈述。

[0042] “STFI”意指短跨度压缩试验,一种测量纸的抗压缩力的方法,其在TAPPI方法T826以及Joseph J.Batelka的文章“The comparative response of Ring Crush Test and STFI Short Span Crush Test to paper mill process variable changes”,Corrugating International(2000年10月)中定义。

[0043] “基质”意指正经历或已经历造纸工艺的包含纸纤维的物质,基质包括湿纸幅、纸垫、浆料、纸张和纸产品。

[0044] “表面强度”意指纸基质抵抗由于磨蚀力所致的损害的倾向。

[0045] “表面活性剂”是广义术语,其包括阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂和两性离子表面活性剂。对表面活性剂的使能性说明在Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology,第3版,第8卷,第900-912页以及McCutcheon's Emulsifiers and Detergents中有述,二者均通过引用并入本文。

[0046] “水溶性”意指在25℃下在水中溶解到至少3重量%的物质。

[0047] “湿部”意指造纸工艺的压榨部之前的部分,其中液体介质如水通常占多于45%的基质质量,在湿部中添加的添加剂通常渗透并分布在浆料内。

[0048] “湿强度”意指纸基质在再润湿时抵抗由于剪切力所致的损害的倾向。

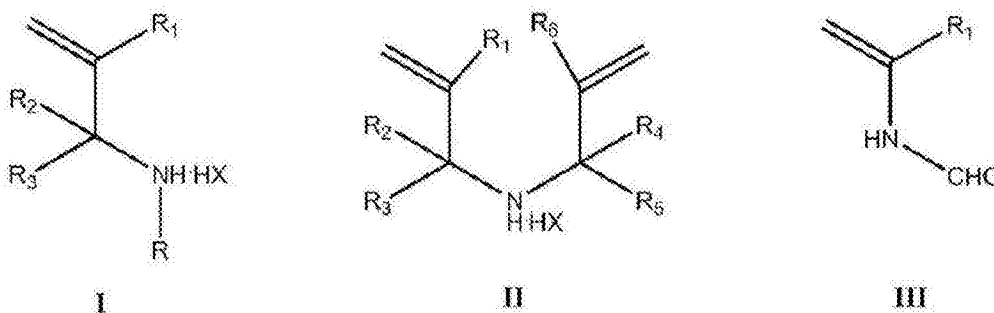
[0049] “湿纸幅强度”意指纸基质在所述基质仍然湿润时抵抗剪切力的倾向。

[0050] 在上述定义或本申请中其他地方陈述的说明与通常使用的、字典中的或通过引用并入本申请的来源中所陈述的含义(明确或隐含)不一致的情况下,本申请和权利要求的术语特别地应理解为根据本申请中的定义或描述来解释,而不是根据常用定义、字典定义或通过引用并入的定义来解释。鉴于以上内容,在术语仅当通过字典解释才能被理解的情况下,如果术语通过Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,第5版,(2005),(Wiley, John&Sons, Inc. 出版)定义,则该定义将决定术语在权利要求中如何定义。所有说明的化学结构还包括所有可能的立体异构体替代物。

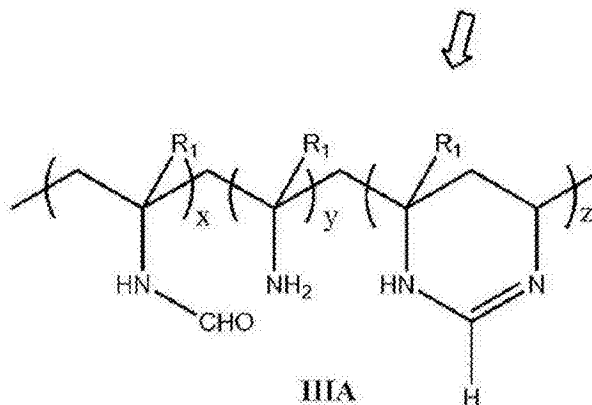
[0051] 本发明的至少一个实施方案涉及通过在造纸工艺中的一个或多个位置使用含胺聚合物来提高纸产品的强度。考虑的实施方案包括但不限于在造纸工艺的湿部中添加含胺聚合物和/或添加含胺聚合物作为施用于造纸工艺的施胶压榨位置的表面化学品。

[0052] 如已公开的美国专利申请2014/0130994中所述,代表性的含胺聚合物的分子量可大于10,000道尔顿,但优选低于2,000,000道尔顿,其中所述聚合物的聚体(mer)含量的至少1摩尔%至多达99摩尔%是可聚合的含伯胺和/或仲胺的单体。在某些实施方案中,含胺聚合物的分子量为200,000至1,500,000道尔顿。在至少一个实施方案中,聚体单元的至少10摩尔%至多达60摩尔%是含乙烯基或烯丙基单体的胺。在某些实施方案中,聚合物中的含胺单体是二烯丙基胺。

[0053] 在至少一个实施方案中,含胺聚合物包括具有随机分布的重复单体单元的聚合物,所述单体单元衍生自以下结构中的至少一种:式I、式II和/或其盐形式,和/或式III和/或其聚合后的水解形式,表示为式IIIA,其中如果甲酰胺是100%水解的话,则 $x=z=0$ :



[0054]



[0055] 其中R可以是氢或烷基;R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>独立地选自氢、烷基或烷氧基烷基。式I、式II、式III和式IIIA可各自独立地为0摩尔%。然而,在使用式I、式II、式III和/或式IIIA中的至少之一的某些实施方案中,基于含胺聚合物或共聚物,式I、式II、式III和/或式IIIA的总和为1摩尔%至多达99摩尔%。

[0056] 在至少一个实施方案中,含胺聚合物是共聚物。多种共聚单体可以是有用的,包括但不限于一种或更多种包括非离子、阳离子、阴离子和两性离子的乙烯基加成单体,其中非离子和阳离子是优选的共聚单体。共聚单体优选是水溶性的或者至少得到水溶性共聚物。

[0057] 代表性的非离子共聚单体包括: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-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基甲基乙酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、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、乙酸乙烯酯、乙烯醇、类似的单体及其组合。在某些实施方

案中,共聚单体是丙烯酰胺。

[0058] 代表性的阴离子共聚单体包括:丙烯酸及其盐,包括但不限于丙烯酸钠和丙烯酸铵;甲基丙烯酸及其盐,包括但不限于甲基丙烯酸钠和甲基丙烯酸铵;2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸(“AMPS”);AMPS的钠盐;乙烯基磺酸钠;苯乙烯磺酸盐;马来酸及其盐,包括但不限于钠盐、铵盐;磺酸酯、衣康酸酯、丙烯酸磺丙基酯或甲基丙烯酸磺丙基酯,或者这些的其他水溶性形式,或者其他可聚合羧酸或磺酸;磺甲基化丙烯酰胺;烯丙基磺酸酯、乙烯基磺酸钠;衣康酸;丙烯酰氨基甲基丁酸;富马酸;乙烯基膦酸;乙烯基磺酸;烯丙基膦酸;磺甲基化丙烯酰胺;膦酰基甲基化丙烯酰胺;衣康酸酐、类似的单体及其组合。

[0059] 代表性的阳离子共聚单体或者伯胺或仲胺的聚体单元包括: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基氨基乙酯甲基氯化季盐(“DMAEA·MCQ”)、丙烯酸二甲基氨基乙酯甲基硫酸季盐、丙烯酸二甲基氨基乙酯苄基氯化季盐、丙烯酸二甲基氨基乙酯硫酸盐、丙烯酸二甲基氨基乙酯盐酸盐、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯甲基氯化季盐、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯甲基硫酸季盐、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯苄基氯化季盐、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯硫酸盐、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯盐酸盐;二烷基氨基烷基丙烯酰胺或二烷基氨基烷基甲基丙烯酰胺及其季盐或酸盐,例如丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵、二甲基氨基丙基丙烯酰胺甲基硫酸季盐、二甲基氨基丙基丙烯酰胺硫酸盐、二甲基氨基丙基丙烯酰胺盐酸盐、甲基丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵、二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺甲基硫酸季盐、二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺硫酸盐、二甲基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、二烯丙基二乙基氯化铵和二烯丙基二甲基氯化铵(“DADMAC”),类似的单体及其组合。当存在烷基时,烷基通常为C<sub>1</sub>至C<sub>4</sub>烷基。

[0060] 代表性的两性离子共聚单体包括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)二甲基铵基]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)二甲基铵基]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)二甲基铵基]乙基-2'-异丙基磷酸酯(“AAPI”)、1-乙基-3-(3-磺丙基)咪唑𬝓氢氧化物、(2-丙烯酰氧基乙基)羧甲基甲基铵氯化物、1-(3-磺丙基)-2-乙基吡啶𬝓甜菜碱、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、类似的单体及其组合。

[0061] 通常,本公开中使用的含胺聚合物可以采取油包水乳液、干粉、分散体或水溶液的形式。在某些实施方案中,含胺聚合物可以通过使用自由基引发的水中自由基聚合技术来制备。

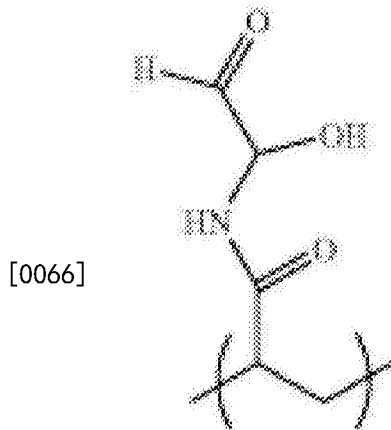
[0062] 在至少一个实施方案中,含胺聚合物是二烯丙基胺-丙烯酰胺(“DAA/Acam”)共聚物。当根据本公开内容处理纸时,含胺聚合物中DAA的摩尔百分数可以是重要的变量。在某些实施方案中,含胺聚合物是二烯丙基胺均聚物。在另一些实施方案中,含胺聚合物是DAA/Acam共聚物。在另一些实施方案中,含胺聚合物是DAA均聚物和DAA/Acam共聚物的混合物。其也可包含有另一些聚合物亚单元。



[0063] 在使用DAA/AcAm共聚物实施方案的那些实施方案中,DAA/AcAm共聚物中DAA的摩尔百分数可以是1%至99%。DAA/AcAm共聚物可以主要由DAA组成,即可以包含比AcAm单体单元更多的DAA单体单元。在成本是水包油乳液组成的决定因素的那些实施方案中,含胺聚合物中DAA的更优选的摩尔百分数可以是10%至60%,并且包括10%至40%。

[0064] 本发明的至少一个实施方案部分地或全部地针对美国专利申请13/677,546、美国专利申请12/938,017和/或美国专利8,709,207和美国专利8,852,400中一个、一些或全部的方法、组合物和/或设备中的一个、一些或全部。

[0065] 可以将含胺聚合物独立地或与GPAM聚合物一起添加到湿部(例如纸料,即纸浆浆料)中。因此,例如,可以将含胺聚合物添加到纸浆中,而纸浆位于流浆箱、搅拌器、水力碎浆机和/或纸料槽中。GPAM聚合物的代表性实例、其制备方法和/或可以与其一起使用的条件和材料包括美国专利:7,897,013、7,875,676、7,897,013、6,824,659和8,636,875以及公开的美国专利申请2013/0192782所述的那些中的一个或多个。在至少一个实施方案中,GPAM聚合物是包含一个或多个根据结构IV的重复聚合物亚单元的聚合物:



#### IV

[0067] 在至少一个实施方案中,GPAM聚合物是已经经历乙二醛化反应的带有聚丙烯酰胺的聚合物的反应产物。在合适的条件(包括但不限于pH在7.2至10.0范围中)下,乙二醛(CHOCHO)与聚丙烯酰胺主链上的侧酰胺基反应以产生经改性的聚丙烯酰胺。经改性聚丙烯酰胺可需要进一步反应以形成醛部分。这可以通过随后的经改性的聚合物与另一种酰胺基团的反应来完成。

[0068] GPAM聚合物可以衍生自具有任意合适的摩尔%的DADMAC单体的DADMAC-丙烯酰胺主链。在某些实施方案中,GPAM聚合物衍生自具有1摩尔%至50摩尔%DADMAC单体含量、2摩尔%至30摩尔%DADMAC单体含量、3摩尔%至25摩尔%DADMAC单体含量、4摩尔%至20摩尔%DADMAC单体含量、5摩尔%至15摩尔%DADMAC单体含量、6摩尔%至14摩尔%DADMAC单体含量、7摩尔%至13摩尔%DADMAC单体含量或者8摩尔%至12摩尔%DADMAC单体含量的DADMAC-丙烯酰胺主链。在某些实施方案中,GPAM聚合物衍生自具有1摩尔%DADMAC单体含量、2摩尔%DADMAC单体含量、3摩尔%DADMAC单体含量、4摩尔%DADMAC单体含量、5摩尔%DADMAC单体含量、6摩尔%DADMAC单体含量、7摩尔%DADMAC单体含量、8摩尔%DADMAC单体含量、9摩尔%DADMAC单体含量、10摩尔%DADMAC单体含量、11摩尔%DADMAC单体含量、12摩

尔% DADMAC单体含量、13摩尔% DADMAC单体含量、14摩尔% DADMAC单体含量、15摩尔% DADMAC单体含量、16摩尔% DADMAC单体含量、17摩尔% DADMAC单体含量、18摩尔% DADMAC单体含量、19摩尔% DADMAC单体含量、20摩尔% DADMAC单体含量、21摩尔% DADMAC单体含量、22摩尔% DADMAC单体含量、23摩尔% DADMAC单体含量、24摩尔% DADMAC单体含量、25摩尔% DADMAC单体含量、26摩尔% DADMAC单体含量、27摩尔% DADMAC单体含量、28摩尔% DADMAC单体含量、29摩尔% DADMAC单体含量或30摩尔% DADMAC单体含量的DADMAC-丙烯酰胺主链。在某些实施方案中, GPAM是具有12摩尔% DADMAC单体含量的醛官能化聚(DADMAC)/AcAm聚合物。

[0069] 在至少一个实施方案中, GPAM聚合物组合物还包含一种或更多种盐。GPAM聚合物包含的合适的盐包括但不限于硫酸镁、一水硫酸镁、四水硫酸镁、五水硫酸镁、六水硫酸镁和七水硫酸镁。在某些实施方案中, GPAM是具有5摩尔% DADMAC单体含量的醛官能化聚(DADMAC)/AcAm聚合物, 所述聚合物组合物还包含 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 。在某些实施方案中, GPAM是具有12摩尔% DADMAC单体含量的醛官能化聚(DADMAC)/AcAm聚合物, 所述聚合物组合物还包含 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , 基于组合物的总重量优选浓度为约0.5重量%至约10重量%。在某些实施方案中, 基于组合物的总重量,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 以1重量%、2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、6重量%、7重量%、8重量%、9重量%、10重量%、11重量%、12重量%、13重量%、14重量%或15重量%存在于组合物中。

[0070] 在引入湿部之前, 可以将含胺聚合物和GPAM共同进料(在相同添加点添加, 但之前不混合)或预混合(在添加之前混合到一起一段给定的时间)。如将在实施例更详细地描述的, 这两种材料都存在的结果产生了优于任一者单独提供的性能或者由其组合的总和预期的优异性能。两者的组合提供了增强的强度效果和增强的留着排水效果。

[0071] 不受限于特定理论或者本发明或构建权利要求所赋予的范围的设计, 据信含胺聚合物的存在通过改变GPAM与具有纤维素的纤维相互作用的机制而引发协同作用。已知GPAM作为干强度剂、助滤助留剂和压榨脱水助剂。不幸的是, GPAM提高压榨脱水的能力具有最大的阈值, 在此之后, 更高用量的GPAM不能进一步提高除水效果。然而, 含胺聚合物的存在提高了GPAM超过其本身阈值的增强除水的能力。

[0072] 协同作用可以是GPAM聚合物中的官能团与含胺聚合物交联从而形成更有助于留着排水效果和强度效果的独特3D聚合物几何形状的结果。

[0073] 协同作用是相当预料不到的, 因为实验已经表明, 含胺聚合物单独赋予的干强度益处为单独的GPAM聚合物的两倍。因此, 预期GPAM-含胺聚合物组合将比单独的含胺聚合物具有更低的强度增强效果, 但是发生相反的情况, 所述组合产生更高的所得干强度。

[0074] 在至少一个实施方案中, 通过使用快速混合设备将GPAM聚合物和含胺聚合物在引入造纸工艺之前进行混合。这种快速混合设备的代表性实例包括但不限于美国专利申请13/645,671(公开为2014/0096971)以及美国专利7,550,060、7,785,442、7,938,934、8,440,052和7,981,251中所述的那些。这种快速混合设备的代表性实例是由Nalco Company, Naperville, IL生产的PARETO装置。

[0075] 在至少一个实施方案中, 将含胺聚合物(具有或不具有GPAM聚合物)加入到造纸配料或浆料中提高湿强度。如美国专利8,172,983中所述, 期望纸中的高度的湿强度, 以允许向纸中添加更多的填料(例如PCC或GCC)。提高填料含量导致优异的光学特性和成本节省

(填料比纤维便宜)。

[0076] 在至少一个实施方案中,将含胺聚合物(具有或不具有GPAM聚合物)添加到完全或部分干燥的纸张的表面。这可以通过添加聚合物作为涂层或者作为涂层的一部分或表面化学施用来实现。其可添加到单元操作中,例如施胶压榨机、水箱或另一些类型的涂覆单元。含胺聚合物可以在施胶压榨操作器件作为施用的涂层添加,并可与淀粉、施胶剂或施胶压榨期间加入的任意其他添加剂一起添加。

[0077] 长期以来,期望增加填料颗粒(例如无机填料颗粒如PCC和/或GCC)的量,同时保持木纸浆(uncoated freesheet)的纸张定量以在光学特性中吸收增益并节省原材料(木材)成本。然而,已证明这是困难的,因为过量的填料含量常常导致纸张强度的净损失。

[0078] 这个问题的原因和影响表明添加絮凝剂或凝结剂聚合物将会使纸的强度变差。在纸张排水期间提高材料留着率的试剂的使用增加了纸张中填料颗粒的总体百分数。如科技论文David Castro等的Reducing the Dusting in Xerographic Paper through Novel Chemistry Application at the Size Press, PaperCon Conference, 第2219页(2013)中所述,这种强度损失表现为导致大量的纸粉尘的表面强度损失。如果只在湿部添加则不起作用,然而,在干部使用含胺聚合物克服了这种现象。

[0079] 当在湿部时,由于其高的暴露的表面积,含胺聚合物与自由漂浮的填料颗粒相互作用,因此不能影响所需的许多纤维-纤维相互作用。在干部,特别是在施胶压榨机中,减少的水的存在使得含胺聚合物与纤维和纸表面更多地相互作用。这些相互作用导致更大的强度和更少的粉尘。另外,因为在干部填料-纤维排布为比湿部自由流动的浆料更加刚性的结构,其移动较少,这使得发生比在湿部的情况更大的纤维-纤维相互作用。

[0080] 上述优点不限于含有填料的等级。任何需要提高强度的纸等级都将受益于这种应用方法,因为这种添加方法避免了与可能存在于湿部中的其他干扰物质相接触。

[0081] 在至少一个实施方案中,将含胺聚合物与GPAM、淀粉、烯基琥珀酸酐、施胶剂、光学增白剂和/或任意其他干部添加剂中的一种或更多种预混合,并且可以在造纸工艺中的任意点添加。这些聚合物-添加剂组合可以通过一种或更多种上述快速混合设备混合并引入到纸张中。

[0082] 在至少一个实施方案中,使用GPAM聚合物和含胺聚合物组合(在湿部和/或干部)以减少填料增强化学物质的量。如美国专利申请13/399,253、13/731,311、14/157,437和14/330,839以及美国专利8,172,983、8,088,213、8,747,617、8,088,250、8,382,950、8,465,632、8,709,208、8,778,140和8,647,472中所描述的,可使用许多方法提高包含诸如PCC和/或GCC的无机填料颗粒的纸的留着率和所得强度。其中描述的一种、一些或全部方法可以与GPAM-含胺聚合物组合结合使用。此外,由于GPAM-含胺聚合物组合提高排水留着率和强度,所以其与更少量的填料增强化学物质一起使用可用于获得具有强度和填料含量的纸等级,这在该剂量的填料增强化学物质不含GPAM-含胺聚合物组合情况下是不可能的。

[0083] 在至少一个实施方案中,本发明与代理人档案号为PT10387US01且标题为“METHOD OF INCREASING PAPER BULK STRENGTH BY USING A DIALLYLAMINE ACRYAMIDE COPOLYMER IN A SIZE PRESS FORMULATION CONTAINING STARCH”的美国专利申请中描述的方法、组合物和设备一起实施。

[0084] 实施例

[0085] 参照以下实施例可更好地理解上述内容,示出所述实施例的目的在于举例说明,而不旨在限制本发明的范围。特别地,所述实施例示出了本发明固有原理的代表性实例并且这些原理并不严格限于这些实施例中所述的具体条件。因此,应理解,本发明涵盖本文所述实施例的各种改变和修改,并且这样的改变和修改可以在不脱离本发明的精神和范围并且不减少其预期优点的情况下做出。因此,这样的改变和修改旨在由所附权利要求所涵盖。

[0086] 将多种化学添加剂样品引入造纸工艺的浆料中,以评估其对干强度的影响。当机器全速运行时,将样品引入制造纸板的造纸机中。源自纸浆的浆料通过厚的纸料线,然后通入OCC(旧瓦楞纸板)引入点。所得纸由原浆和回收的OCC的组合制成。使用DAA/AcAm作为所有上述含胺聚合物的代表性实例。在浆料行进通过厚纸料线时,引入全部DAA/AcAm共聚物。在一些情况下,将GPAM与DAA/AcAm预先混合并共同进料,并且在一些情况下,随后将GPAM进料到OCC引入点。所得干强度使用根据TAPPI T824方案的Concora Crush试验(其测量有凹槽的介质的沿边压缩性能,所述性能决定了介质对整个容器的压缩强度的贡献)测量。干强度也使用环形破碎试验测量,该试验根据ISO 12192和TAPPI T 822方案在机器方向和垂直于其的方向二者上测试衬垫或凹槽的强度。所有生产的纸都具有相同的纸张定量。

[0087] 表1汇总了结果。

[0088] 表1.GPAM-DAA/AcAM对干强度的影响

[0089]

样品	浆料的 DAA/AcAm (磅/吨)	共同进料 GPAM (磅/吨)	单独进料 GPAM (磅/吨)	干强度 (Concora)	干强度 (环形 破碎)
1	0	0	0	65	63.4
2	0.75	0	0	73	59.9
3	1.5	0	0	69	60.4
4	1.5	1	0	66	58.2
5	1.5	2	0	76	56
6	1.5	3	0	74	57.3
7	1.5	2	1	72	58.3
8	1.5	1	2	69	57.1

[0090] 数据表明,GPAM与含胺聚合物的有效共混合赋予所得纸的干强度的显著提高。特别地,干强度Concora测量示出了干强度的改善。与当两者单独混合时形成的组合相比,预混合的GPAM-含胺聚合物的更好性能意味着,强度提高是两者混合程度以及允许两者彼此相互作用以形成有效的3D复合物/交联排布程度的函数。

[0091] 还进行了研究以测量在造纸工艺的干部期间添加的含胺聚合物的影响。使用含有多种化学物质的溶液使用水位下降法涂覆基础纸张的两面。溶液包含低电荷(小于或等于5000个官能团等效重量的离子基团)DAA/AcAm聚合物强度助剂、高电荷(超过5000个官能团等效重量的离子基团)DAA/AcAm聚合物强度助剂,或没有强度助剂。DAA/AcAm聚合物强度助剂是含胺聚合物的代表。纸含有不同量的填料颗粒,并且没有通过施胶压榨设备。在每次涂

覆之前和之后称重纸,以测定仍然附在纸张上的具体化学剂量。在第二次涂覆之后,使用总线压力为5psi的榨干机压制纸,并经由使其通过约95℃下的鼓式干燥器一次来干燥,在测试强度之前,使样品在23℃下静置平衡并且保持至少12小时。

[0092] 表2. 淀粉-DAA/AcAM对抗张强度的影响

[0093]

样品	填料含量	强度助剂类型	淀粉(磅/吨纸)	强度助剂用量(磅/吨纸)	抗张强度指数(N·m/g)	伸长率(%)	TEA(J/m <sup>2</sup> )
A	16%	-	0	0	35	1	27
B	16%	-	47	0	38	2	33
C	16%	-	72	0	49	2	60
D	22%	-	0	0	39	1.86	32
E	22%	-	52	0	47	2.17	45
F	22%	DAA/AcAm-1	57	1	48	2.36	51
G	22%	DAA/AcAm-1	47	6	52	2.44	56
H	22%	DAA/AcAm-2	54	1	49	2.30	50
I	22%	DAA/AcAm-2	45	6	53	2.45	57

[0094] 结果示出了多个项目。没有强度助剂的单独淀粉提供了增加量的抗张强度和拉伸能量吸收(TEA)。对于样品A-C,针对16%填料等级,单独的淀粉的抗张强度指数增加为0.44N·m/g/磅/吨。

[0095] 实施例D和E表明,针对22%的填料等级,单独的淀粉赋予了0.15N·m/g/磅/吨的抗张强度指数增加。然而,淀粉与含胺聚合物的组合将所述增加提高到约1N·m/g/磅/吨,这表明含胺聚合物将抗张强度提高了6至7倍。

[0096] 进行另一个测试,证明了在不同种类的纸材料、100%OCC(旧/回收的瓦楞纸板)纸上共同进料GPAM与含胺聚合物的效力。使用DAA/AcAm聚合物作为所有类别含胺聚合物的代表。纸产品由仅添加GPAM、仅添加含胺聚合物,或者在相同时间和位置添加两者但在添加之前未进行预混合的批次形成。表3列出了结果,其证明与单独的GPAM和含胺聚合物相比提高了强度,但是当共同进料时,其将强度如干强度和STFI强度显著提高超过最大可能的GPAM强度的水平。表3中的所有剂量均为活性基础聚合物磅数/吨经干燥的纸。

[0097] 表3.GPAM和DAA/AcAm对OCC强度的影响

样品	DAA/AcAm (磅/吨)	GPAM (磅/吨)	干强度 (Concora)	STFI 强度
<b>1</b>	-	<b>2.58</b>	<b>55.8</b>	<b>11.6</b>
<b>2</b>	<b>2.35</b>	-	<b>55.1</b>	<b>11.5</b>
<b>3</b>	-	<b>2.75</b>	<b>55.4</b>	<b>11.5</b>
<b>4</b>	<b>1.5</b>	<b>2.00</b>	<b>58.3</b>	<b>11.9</b>
<b>5</b>	-	<b>2.75</b>	<b>54.6</b>	<b>11.5</b>

[0098] 虽然本发明可以以多种不同的形式来实施,但是本文中详细描述了本发明的具体优选实施方案。本公开内容是本发明原理的示例,并且不旨在将本发明限制于所举例说明的特定实施方案。本文提及的所有专利、专利申请、科技论文和任何其他参考资料都通过引用整体并入本文。此外,本发明涵盖本文提及、本文所述和/或并入本文的多个实施方案中的一些或全部的任意可能组合。此外,本发明涵盖具体排除本文提及、本文所述和/或并入本文的多个实施方案中任意一个或一些中的任意可能组合。

[0100] 以上公开内容旨在说明而非穷举。本说明书向本领域普通技术人员提出了多种变化和替代方案。所有的这些替代方案和变化方案旨在包括于权利要求的范围之内,其中术语“包括”意指“包括但不限于”。熟悉本领域的人员可认识到本文所述具体实施方案的其他等同方案,所述等同方案也旨在涵盖于权利要求中。

[0101] 本文所公开的所有范围和参数都应理解为涵盖其中包括的任何和所有子范围,以及端点之间的每个数。例如,所述范围“1至10”应认为包括最小值1与最大值10之间的任何和所有子范围(包括最小值1和最大值10);即,开始于最小值1或更大(例如,1至6.1)并且结束于最大值10或更小的所有子范围(例如,2.3至9.4、3至8、4至7),最后,每个数1、2、3、4、5、6、7、8、9和10均包括在该范围内。除非另外指出,否则本文中所有的百分数、比率和比例为按重量计。

[0102] 这完成了对本发明的优选实施方案和替代实施方案的描述。本领域技术人员可认识到本文所述具体实施方案的其他等同方案,所述等同方案旨在涵盖于本文所附的权利要求中。