



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104452463 B

(45)授权公告日 2017.01.04

(21)申请号 201310413052.7

(22)申请日 2013.09.12

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104452463 A

(43)申请公布日 2015.03.25

(73)专利权人 艺康美国股份有限公司

地址 美国明尼苏达

(72)发明人 朱博 张猛 李君 徐娜 赵玉林

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 冯奕

(51)Int.Cl.

D21H 27/00(2006.01)

D21H 21/18(2006.01)

(56)对比文件

CN 102050915 A,2011.05.11,全文.

US 2006065380 A1,2006.03.30,全文.

CN 101778873 A,2010.07.14,全文.

US 2008216979 A1,2008.09.11,全文.

US 6179962 B1,2001.01.30,全文.

US 2012103548 A1,2012.05.03,全文.

审查员 李轲

权利要求书2页 说明书17页

(54)发明名称

造纸方法以及组合物

(57)摘要

本发明涉及了一种造纸方法,包括以下步骤:(a)提供纸浆;以及(b)向该纸浆中添加至少第一水性液和第二水性液,得到纸料;(c)使步骤(b)中得到纸料成形而得到湿纸幅;(d)对步骤(c)中得到的湿纸幅进行压榨脱水,得到湿纸页;以及(e)将步骤(e)中得到的湿纸页干燥,得到纸页。相应地,本发明还提供了一种造纸助剂组合物。

1. 一种造纸方法,包括以下步骤:

(a)提供纸浆;

(b)向该纸浆中添加至少第一水性液和第二水性液,得到纸料;

(c)使该纸料成形而得到湿纸幅;

(d)对该湿纸幅进行压榨脱水,得到湿纸页;以及

(e)将该湿纸页干燥,得到纸页;

其中,

所述第一水性液包含一种或多种二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂和作为介质的水,所述第二水性液包含一种或多种两性的聚丙烯酰胺类增强剂和作为介质的水;

所述二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂的重均分子量为100,000~2,000,000道尔顿;

所述两性的聚丙烯酰胺类增强剂的重均分子量为100,000~10,000,000道尔顿;

并且

所述二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂与所述两性的聚丙烯酰胺类增强剂的重量比为25:75~75:25。

2. 根据权利要求1所述的造纸方法,其中,

所述二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂是阳离子性的二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂,其是一种或多种丙烯酰胺类单体与一种或多种阳离子单体的共聚物,并且经二元醛改性。

3. 根据权利要求2所述的造纸方法,其中,所述二元醛是乙二醛。

4. 根据权利要求2所述的造纸方法,其中,所述阳离子单体是二烯丙基二甲基氯化铵。

5. 根据权利要求2所述的造纸方法,其中,所述丙烯酰胺类单体是丙烯酰胺。

6. 根据权利要求1或2所述的造纸方法,其中,所述二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂的重均分子量为100,000~300,000道尔顿。

7. 根据权利要求1所述的造纸方法,其中,

所述两性的聚丙烯酰胺类增强剂是一种或多种丙烯酰胺类单体与一种或多种阳离子单体和一种或多种阴离子单体的共聚物。

8. 根据权利要求7所述的造纸方法,其中,所述阳离子单体是选自二烯丙基二甲基氯化铵、N-(3-二甲氨基丙基)甲基丙烯酰胺、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、甲基丙烯酸-2-(二甲氨基)乙酯中的一种或两种以上。

9. 根据权利要求7所述的造纸方法,其中,所述阴离子单体是选自丙烯酸、衣康酸和它们的盐中的一种或两种以上。

10. 根据权利要求1所述的造纸方法,其中,所述第二水性液中不含可用作交联剂的醛。

11. 根据权利要求1所述的造纸方法,其中,所述第一水性液和第二水性液的添加以任何顺序进行或同时进行,或者先将第一水性液与第二水性液混合后再加入到所述纸浆中。

12. 根据权利要求1所述的造纸方法,其中,所述第一水性液和所述第二水性液的总量为0.01~50kg/吨干纤维,以所述二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂和所述两性聚丙烯酰胺类增强剂的总量对纸浆中干纤维的重量比计。

13. 根据权利要求1所述的造纸方法,其中,所述第一水性液中所述二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂的固含量为0.01~50重量%。

14. 根据权利要求1所述的造纸方法,其中,所述第二水性液中所述两性的聚丙烯酰胺

类增强剂的固含量为0.01~50重量%。

15.一种造纸助剂组合物,其包含一种或多种阳离子性的或阴离子性的或两性的二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂、一种或多种两性的聚丙烯酰胺类增强剂和作为介质的水;其中,

所述二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂的重均分子量为100,000~2,000,000道尔顿;

所述两性的聚丙烯酰胺类增强剂的重均分子量为100,000~10,000,000道尔顿;

并且

所述二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂与所述两性的聚丙烯酰胺类增强剂的重量比为25:75~75:25。

16.根据权利要求15所述的造纸助剂组合物,其中,

所述二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂是阳离子性的二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂,其是一种或多种丙烯酰胺类单体与一种或多种阳离子单体的共聚物,并且经二元醛改性。

17.根据权利要求16所述的造纸助剂组合物,其中,所述二元醛是乙二醛。

18.根据权利要求16所述的造纸助剂组合物,其中,所述阳离子单体是二烯丙基二甲基氯化铵。

19.根据权利要求16所述的造纸助剂组合物,其中,所述丙烯酰胺类单体是丙烯酰胺。

20.根据权利要求15或16所述的造纸助剂组合物,其中,所述二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂的重均分子量为100,000~300,000道尔顿。

21.根据权利要求15所述的造纸助剂组合物,其中,

所述两性的聚丙烯酰胺类增强剂是一种或多种丙烯酰胺类单体与一种或多种阳离子单体和一种或多种阴离子单体的共聚物。

22.根据权利要求21所述的造纸助剂组合物,其中,所述阳离子单体是选自二烯丙基二甲基氯化铵、N-(3-二甲氨基丙基)甲基丙烯酰胺、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、甲基丙烯酸-2-(二甲氨基)乙酯中的一种或两种以上。

23.根据权利要求21所述的造纸助剂组合物,其中,所述阴离子单体是选自丙烯酸、衣康酸和它们的盐中的一种或两种以上。

24.根据权利要求21所述的造纸助剂组合物,其中,所述造纸助剂组合物中不含可用作交联剂的醛。

25.根据权利要求15所述的造纸助剂组合物,其中,所述二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂和所述两性的聚丙烯酰胺类增强剂在所述造纸助剂组合物中的总固含量为0.01~60重量%。

造纸方法以及组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及造纸工艺领域,特别是可用于增强纸张临时湿强的造纸方法以及相关的组合物。

背景技术

[0002] 造纸化学助剂在造纸工业的可持续发展中起到重要的作用,因而受到了广泛的关注。造纸化学助剂又可以分为过程助剂和功能助剂,增强剂就是功能助剂中的一种,包括干强剂、湿强剂和临时湿强剂等。

[0003] 乙二醛化的聚丙烯酰胺类(glyoxylated polyacrylamides,GPAMs)聚合物是一种常用的临时湿强剂,同时也是一种常用的干强剂(参见例如US3556932A、US4605702A、US5674362A、US6245874B1、W00011046A1、US7641766B2以及US7901543B2)。

[0004] GPAMs主要是以聚合物溶液的形式提供。一般而言,GPAMs在聚合物溶液中的固含量相同的情况下,其分子量越大,能够提供的临时湿强增强效果就越好。然而,分子量大会导致GPAMs更容易凝胶化,从而缩短聚合物溶液的保存期限,而保存期限短会阻碍这些聚合物溶液在造纸工业中的实际应用。为了保证聚合物溶液具有合适的保存期限,通常需要(1)减少GPAMs在聚合物溶液中的固含量、或者(2)减小GPAMs的分子量。对于(1),出于方便生产、运输等目的,所述聚合物溶液中的GPAMs的固含量要求相对固定,一般在8~20重量%;对于(2),与大分子量的GPAMs相比,为了达到等同的临时湿强增强效果,需要在纸浆中添加更多量的小分子量的GPAMs,这显然是不经济的。特别是重均分子量为100,000~300,000道尔顿的GPAMs,由于其不能提供令人满意的增强效果,在工业上基本没有应用,虽然其具有较长的保质期。

[0005] 因此,如何在不增加GPAMs的使用量的前提下,使其具有更好的临时湿强增强效果,是一个需要解决的问题。

[0006] 另一方面,两性聚丙烯酰胺聚合物是一种常用的干强剂(参见例如 JP1049839B),但已知其基本上不具有增加临时湿强的作用。

[0007] W09806898A1公开了一种造纸方法,该造纸方法中向纸浆中添加选自阳离子淀粉和阳离子性湿强树脂中的阳离子性聚合物、以及两性的聚丙烯酰胺类聚合物来增加纸的干强,其中,作为所述阳离子性湿强树脂可以使用GPAM。此外,US6294645B1公开了一种用于纸张的干强系统,其包含PAE、两性的PAM以及湿强树脂,其中,作为所述湿强树脂可以使用GPAM。但上述现有技术文献均未公开也未暗示将GPAM与两性的PAM组合使用具有提高临时湿强的效果,更未公开也未暗示所述GPAM与两性的PAM的分子量、比例的选择对这种提高临时湿强的效果的影响。

发明内容

[0008] 本发明的发明人为解决上述问题进行了深入的研究,基于下述发现从而完成了本发明:通过将具有特定分子量的两性聚丙烯酰胺类增强剂与具有特定分子量的二醛改性聚

丙烯酰胺类增强剂以特定比例组合使用,可以显著地提高二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂的临时湿强增强效果;特别是本发明人还发现对于重均分子量为100,000~300,000道尔顿的二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂,虽然其单独使用不能提供令人满意的临时湿强增强效果,而在工业上基本没有应用,但通过与特定分子量的两性聚丙烯酰胺类增强剂组合使用,其临时湿强增强效果提高到工业上可以接受的水平,这使得其长保质期的优势能够在工业上发挥。

[0009] 即,本发明提供一种造纸方法,包括以下步骤:

[0010] (a)提供纸浆;

[0011] (b)向该纸浆中添加至少第一水性液和第二水性液,得到纸料;

[0012] (c)使步骤(b)中得到纸料成形而得到湿纸幅(wet paper web);

[0013] (d)对步骤(c)中得到的湿纸幅(wet paper web)进行压榨脱水,得到湿纸页(wet paper sheet);以及

[0014] (e)将步骤(e)中得到的湿纸页干燥,得到纸页(paper sheet);

[0015] 其中,

[0016] 所述第一水性液包含一种或多种二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂和作为介质的水,所述第二水性液包含一种或多种两性的聚丙烯酰胺类增强剂和作为介质的水;

[0017] 所述二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂的重均分子量为100,000~2,000,000;

[0018] 所述两性的聚丙烯酰胺类增强剂的重均分子量为100,000~10,000,000道尔顿;

[0019] 并且

[0020] 步骤(b)中添加的所述二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂与所述两性的聚丙烯酰胺类增强剂的重量比为25:75~75:25。

[0021] 本发明还提供一种造纸助剂组合物,其包含一种或多种阳离子性的或阴离子性的或两性的二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂、一种或多种两性的聚丙烯酰胺类增强剂和作为介质的水;其中,所述二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂的重均分子量为100,000~2,000,000道尔顿;所述两性的聚丙烯酰胺类增强剂的重均分子量为100,000~10,000,000道尔顿;并且,所述二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂与所述两性的聚丙烯酰胺类增强剂的重量比为25:75~75:25。

具体实施方式

[0022] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本发明实施例的技术方案进行清楚、完整地描述。显然,所描述的实施例是本发明的一部分实施例,而不是全部的实施例。

[0023] 本发明首先提供了一种造纸的方法,包括以下步骤:

[0024] (a)提供纸浆;以及

[0025] (b)向该纸浆中添加至少第一水性液和第二水性液,得到纸料;

[0026] (c)使步骤(b)中得到纸料成形而得到湿纸幅(wet paper web);

[0027] (d)对步骤(c)中得到的湿纸幅(wet paper web)进行压榨脱水,得到湿纸页(wet paper sheet);以及

[0028] (e)将步骤(e)中得到的湿纸页干燥,得到纸页(paper sheet)。

[0029] 在本说明书中,“造纸的方法”指的是从纸浆制造纸制品的方法,主要包括形成含水的纤维质造纸配料、将配料滤水形成纸张和将纸张干燥。

[0030] 在本说明书中,“纸浆”是指制浆过程得到的产物。制浆是指利用化学方法或机械方法或两者结合的方法使植物纤维原料离解,形成本色纸浆(未漂浆)或进一步形成漂白纸浆的生产过程。纸浆可以是任何一种已知的纸浆,包括但不限于,机械纸浆,化学纸浆,化学机械纸浆,回收废纸浆等,例如是包含再生纤维的纸浆。

[0031] 在本说明书中,纸浆经过打浆和调料后制成可以供抄纸使用的纤维悬浮液,称为“纸料”,以区别于未打浆和未添加填料的浆料。

[0032] 在本说明书中,“湿纸页(wet paper sheet)”是指:纸料依次经过流浆箱、成形部及压榨部被成形和部分脱水,而得到的制品,湿纸页的干度可以在35%~50%。为了进行区别,将从成形部出来、但尚未经压榨部压榨脱水的制品称为“湿纸幅(wet paper web)”,湿纸幅的干度可以在15%~25%。

[0033] 在本说明书中,“纸页(paper sheet)”是指:湿纸页经过干燥部被干燥,而得到的制品,纸页的干度可以在92%~97%。

[0034] 本发明的造纸方法可以通过下述工序来进行,但不限于此,本发明的造纸方法也可以按照本技术领域已知的其他造纸工序进行。

[0035] 在造纸过程中,由纸料制备系统提供的纸料一般要经过供浆系统(进行纸料上网前的处理)、流浆箱和成形部、压榨部、干燥部等。

[0036] 1. 纸料上网前的处理,包括

[0037] (1)准备纸料:纸浆可以制成纸料,纸料的准备包括打浆和调料(胶料、填料、色料及助剂等添加剂的加入)。纸浆首先要经过打浆,对纸浆的纤维进行必要的切短、润胀和细纤维化等处理,从而使纸取得纸种所要求的物理性质和机械强度性能,并能满足抄纸机的要求。为了使纸页能用于书写和抗液体的浸渍,改善纸的颜色、白度和色调,增加纸的不透明度,改善纸的印刷性能等,浆料可以进行施胶、加填料和染色,还可以加入各种化学助剂,来赋予纸张某些特殊的性能(例如提高干强度、湿强度、消除气泡)。例如所述第一水性液和第二水性液可以在该过程中加入。

[0038] (2)将纸料提供给供浆系统:纸料进入供浆系统进行贮存、筛选、净化、除渣、除沙、脱气等处理,排出纸料中混入的金属、非金属杂质、纤维束、浆团和空气等,以避免影响成品纸的质量及给造纸生产过程带来困难。浆料经配浆、稀释、调浓、计量、消除压力脉冲后进入流浆箱上网抄纸。

[0039] 2. 纸的抄造,包括

[0040] (1)浆流送:纸料经过流浆箱被送至成形部(网部)。流浆箱能使纤维均匀分散,又能使浆料平稳上网。可以在浆流送过程中加入纸张干强助剂、纸张湿强助剂等造纸添加剂,例如所述第一水性液和第二水性液可以在浆流送过程中加入。

[0041] (2)成形:在成形部中,流浆箱输送的纸料通过在网上滤水而形成湿纸幅(wet paper web),成形部又称网部。湿纸幅的干度可以在15%~25%。所述步骤(c)优选通过该步骤进行。

[0042] (3)压榨脱水:在压榨部中,来自成形部的湿纸幅经过机械压榨,形成湿纸页(wet paper sheet)。湿纸页的干度可以在35%~50%。所述步骤(d)优选通过该步骤进行。

[0043] (4)干燥:在干燥部中,来自压榨部的湿纸页利用烘缸蒸发水分,形成纸页(paper sheet)。纸页的干度可以在92%~97%。所述步骤(e)优选通过该步骤进行。

[0044] 此外,根据需要还可以对纸页进行压光、卷取和切纸、选纸或复卷、打包等整理工序,使之成为平板或卷筒状的成品纸。此外,为了提高纸页的质量,在干燥部还可以进行表面施胶、涂布和在线软压光或机外超级压光。

[0045] 关于造纸的一般技术,可以参考例如《纸浆造纸技术基础》(祝光主编,哈尔滨工业大学出版社,2008年2月第1版)、《制浆造纸概论》(刘忠主编,中国轻工业出版社,2007年1月第1版)。

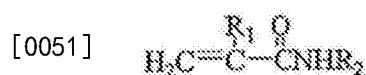
[0046] 第一水性液

[0047] 在本说明书中,第一水性液包含作为活性成分的一种或多种阳离子性的或阴离子性的或两性的二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂和作为介质的水。

[0048] 在本说明书中,二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂是指一种常用的造纸功能助剂,其通过用二元醛对聚丙烯酰胺类基础聚合物进行改性而得到。所述二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂通常可以用作干强剂,其中的一些也可用来赋予纸张湿强和脱水能力。

[0049] 所述聚丙烯酰胺类基础聚合物可以是阳离子性的或阴离子性的或两性的。相应地,所述二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂也可以是阳离子性的或阴离子性的或两性的。阳离子性的聚丙烯酰胺类基础聚合物是一种或多种丙烯酰胺类单体与一种或多种阳离子单体的共聚物(参见例如US7641766B2,US7901543B2);阴离子性的聚丙烯酰胺类基础聚合物是一种或多种丙烯酰胺类单体与一种或多种阴离子单体的共聚物(参见例如W00011046A1);两性的聚丙烯酰胺类基础聚合物一种或多种丙烯酰胺类单体、一种或多种阳离子单体、以及一种或多种阴离子单体的共聚物(参见例如W00011046A1)。

[0050] “丙烯酰胺类单体”指的是下式的单体:



[0052] 其中,R₁为H或C₁-C₄烷基,R₂为H、C₁-C₄烷基、芳基或芳烷基。丙烯酰胺类单体可以包括丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺,例如可以是丙烯酰胺。

[0053] “烷基”指的是从直链或支链的饱和烃中去掉单个氢原子而得到的一价基团。代表性的烷基包括甲基、乙基、正丙基、异丙基和鲸蜡基等。

[0054] “亚烷基”指的是从直链或支链的饱和烃中去掉两个氢原子而得到的二价基团。代表性的亚烷基包括亚甲基、亚乙基和亚丙基等。

[0055] “芳基”指的是具有大约6至大约10个碳原子的芳香族单环或多环系统。芳基可以任选地被一个或多个C₁-C₂₀的烷基、烷氧基或卤代烷基所取代。代表性的芳基包括苯基或萘基,或者取代苯基或取代萘基。

[0056] “芳烷基”指的是芳基-亚烷基基团,其中芳基和亚烷基如本文所定义。代表性的芳烷基包括苄基、苯乙基、苯丙基和1-萘甲基等,例如苄基。

[0057] 非限制性地,所述二元醛可以选自乙二醛、丙二醛、丁二醛和戊二醛,例如可以是乙二醛。

[0058] 非限制性地,所述阳离子单体可以是选自二烯丙基二甲基氯化铵、N-(3-二甲氨基丙基)甲基丙烯酰胺、N-(3-二甲氨基丙基)丙烯酰胺、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、丙

烯酰氧乙基三甲基氯化铵、甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵、丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵、(3-丙烯酰胺丙基)三甲基氯化铵、甲基丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵、3-丙烯酰胺基-3-甲基丁基三甲基氯化铵、2-乙烯基吡啶、甲基丙烯酸-2-(二甲氨基)乙酯、丙烯酸-2-(二甲氨基)乙酯中一种或两种以上。例如,阳离子单体可以为二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC)。

[0059] 非限制性地,所述阴离子单体可以是选自丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、马来酸酐以及它们的盐中一种或两种以上。例如所述阴离子单体可以为丙烯酸。

[0060] 对阳离子性单体和/或阴离子性单体的总量没有特别限制,只要能够获得稳定的聚合物即可。例如,根据应用需要,阳离子性单体和/或阴离子性单体的总和可以占共聚物的0.1~50mol%,例如可以为1~20mol%。

[0061] 对所述二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂中二醛与丙烯酰胺类单体的比(G/A比)没有特殊限制,可以是0.01:1~1:1(摩尔比),例如是0.1:1~0.8:1(摩尔比)。

[0062] 对于两性的二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂中的阳离子性单体与阴离子性单体的比例没有特别限制,例如,根据应用需要,阳离子性单体与阴离子性单体的比例以摩尔比计可以为1:100~100:1,例如为1:10~10:1,但不限于此。

[0063] 为了实现本发明的效果,所述二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂的重均分子量是关键的,该重均分子量可以为100,000~2,000,000道尔顿,例如120,000~1,500,000道尔顿,再例如200,000~1,200,000道尔顿,再例如150,000~1,100,000道尔顿,再例如200,000~1,000,000道尔顿。所述二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂的重均分子量还可以为100,000~300,000道尔顿,例如150,000~300,000道尔顿,再例如200,000~300,000道尔顿。

[0064] 对于所述二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂在所述第一水性液中的固含量没有特殊限制,考虑到制备和操作的容易程度,可以为0.1~50重量%,例如为1~20重量%,再例如为5~15重量%。

[0065] 所述二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂可以是阳离子性的二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂。在一类实施方案中,所述阳离子性的二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂是乙二醛改性的丙烯酰胺与二甲基二烯丙基氯化铵的共聚物,称为GPAM/DADMAC共聚物,其是阳离子性。该GPAM/DADMAC共聚物所具有的乙二醛与丙烯酰胺类单体的比(G/A比)可以是0.01:1~1:1(摩尔比),例如0.1:1~0.8:1(摩尔比)。相对于构成该GPAM/DADMAC共聚物的丙烯酰胺与二烯丙基二甲基氯化铵的总量100摩尔份,所述丙烯酰胺可以是75~99摩尔份,例如85~95摩尔份,但不限于此。该GPAM/DADMAC共聚物的重均分子量可以为100,000~2,000,000道尔顿,例如120,000~1,500,000道尔顿,再例如200,000~1,200,000道尔顿,再例如150,000~1,100,000道尔顿,再例如200,000~1,000,000道尔顿。该GPAM/DADMAC共聚物的重均分子量还可以为100,000~300,000道尔顿,例如150,000~300,000道尔顿,再例如200,000~300,000道尔顿。该GPAM/DADMAC共聚物在所述第一水性液中的固含量没有特殊限制,考虑到制备和操作的容易程度,例如为0.01~50重量%,例如为0.1~40重量%,又例如为1~30重量%,又例如为5~25重量%。

[0066] 可以根据已知的技术来制备所述二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂,可以参考例如Nalco Company拥有的专利US7641766B2。需要说明的是,在制备所述二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂的过程中,还可以使用交联性单体和/或链转移剂而使共聚物具有支链交联结构。

作为市售的二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂,可以列举出Nalco64280、Nalco64170、Nalco64180等。

[0067] 所述第一水性液中可以包含或不包含所述两性的聚丙烯酰胺类增强剂。从容易获得的角度来看,例如所述第一水性液中不包含所述两性的聚丙烯酰胺类增强剂。

[0068] 视需要,所述第一水性液中可以包含或不包含其他造纸化学助剂,特别是合成聚合物造纸助剂,例如聚乙烯醇(PVA)、脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂、聚乙烯亚胺(PEI)、聚氧化乙烯(PEO)、聚酰胺-环氧氯丙烷树脂(PAE)等。特别是,视需要,所述第一水性液可以包含或不包含其他干强剂。在所述第一水性液中包含其他造纸化学助剂的情况下,所述造纸化学助剂的种类和量可以由本领域技术人员根据需要适宜选择。

[0069] 对于所述第一水性液的制备方法没有特殊限制,例如,可以通过将所述二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂与作为介质的水、以及视需要的其他成分混合来制备所述第一水性液。

[0070] 第二水性液

[0071] 所述第二水性液含有作为活性成分的一种或多种两性的聚丙烯酰胺类增强剂。在本说明书中,两性的聚丙烯酰胺类增强剂是指一种常用的造纸功能助剂,其是一种或多种丙烯酰胺单体、一种或多种阳离子单体、以及一种或多种阴离子单体的共聚物(参见例如W00011046A1)。所述两性的聚丙烯酰胺类增强剂通常可以用作干强剂,作为使用最广泛的干强剂之一,它在一些方面具有明显优势,例如提供良好的干强、固含量高以及产品保存期限长,但是已知它并不能提供临时湿强。

[0072] 关于“丙烯酰胺类单体”的定义以及示例范围参见前述“第一水性液”部分的相应描述。

[0073] 为了实现本发明的效果,所述两性的聚丙烯酰胺类增强剂的重均分子量是关键的,其可以为100,000~10,000,000道尔顿,例如是500,000~2,000,000道尔顿,又例如是800,000~1,200,000道尔顿。

[0074] 非限制性地,所述阳离子单体可以为二烯丙基二甲基氯化铵、N-(3-二甲氨基丙基)甲基丙烯酰胺、N-(3-二甲氨基丙基)丙烯酰胺、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵、丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵、(3-丙烯酰胺丙基)三甲基氯化铵、甲基丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵、3-丙烯酰胺基-3-甲基丁基三甲基氯化铵、2-乙烯基吡啶、甲基丙烯酸-2-(二甲氨基)乙酯、丙烯酸-2-(二甲氨基)乙酯中一种或两种以上,例如可以选自二烯丙基二甲基氯化铵、N-(3-二甲氨基丙基)甲基丙烯酰胺、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、甲基丙烯酸-2-(二甲氨基)乙酯;阴离子单体可以为丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、马来酸酐以及它们的盐中一种或两种以上,例如可以是丙烯酸、衣康酸、丙烯酸盐和衣康酸盐中的一种或两种以上。

[0075] 对阳离子性单体和/或阴离子性单体的总量没有特别限制,只要能够获得稳定的聚合物即可。例如,根据应用需要,阳离子性单体和/或阴离子性单体可以占共聚物的0.1~50mol%,例如为1~25mol%。此外,在两性的聚丙烯酰胺中,对阳离子单体与阴离子单体的摩尔比没有特殊限制,可以为例如100:1~1:100,又例如5:1~2:1。

[0076] 非限制性地,所述第二水性液中可用作交联剂的醛的含量基本上为0。在本说明书中,可用作交联剂的醛是指二元醛以及多元醛(三元以上的醛)。在本说明书中,“可用作交

联剂的醛的含量基本上为0”优选意指不有意添加可用作交联剂的醛。

[0077] 可以根据已知的技术来制备所述两性的聚丙烯酰胺类增强剂,可以参考例如JP54030913A,JP58004898A。作为市售的两性聚丙烯酰胺类增强剂,可以列举出例如Nalco Company的Nalco847,Nalco828等。

[0078] 对于所述两性的聚丙烯酰胺类增强剂在所述第二水性液中的固含量没有特殊限制,考虑到制备和操作的容易程度,可以为0.01~50重量%,例如为0.1~40重量%,又例如为1~30重量%,又例如为5~25重量%。

[0079] 所述第二水性液中可以包含或不包含所述二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂。从容易获得的角度来看,例如所述第二水性液中不包含二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂。

[0080] 视需要,所述第二水性液中可以包含或不包含其他造纸化学助剂,特别是合成聚合物造纸助剂,例如聚乙烯醇(PVA)、脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂、聚乙烯亚胺(PEI)、聚氧化乙烯(PEO)、聚酰胺-环氧氯丙烷树脂(PAE)等。特别是,视需要,所述第二水性液可以包含或不包含其他干强剂。在所述第二水性液中包含其他造纸化学助剂的情况下,所述造纸化学助剂的种类和量可以由本领域技术人员根据需要适宜选择。

[0081] 对于所述第二水性液的制备方法没有特殊限制,例如,可以通过将所述两性的聚丙烯酰胺类增强剂与作为介质的水、以及视需要的其他成分混合来制备所述第二水性液。

[0082] 还需要说明的是,所述第一水性液、第二水性液的形态可以是溶液,也可以是分散液。

[0083] 作为介质的水

[0084] 对作为介质的水没有特殊限制,只要其满足作为造纸助剂用介质的要求即可,可以使用自来水、蒸馏水、去离子水、超纯水等。

[0085] 添加步骤

[0086] 在添加步骤(b)中,第一水性液和第二水性液的添加可以任何顺序进行或同时进行,或者在预先将第一水性液与第二水性液混合获得混合液之后再将该混合液加入到所述纸浆中。

[0087] 为了实现本发明的效果,所述第一水性液和第二水性液的添加比例是关键,所述第一水性液和第二水性液的添加比例以其活性成分计可以为25:75~75:25(重量比),例如30:70~70:30(重量比),再例如40:60~60:40(重量比),再例如1:1(重量比)。

[0088] 第一水性液和第二水性液的总添加量以其活性成分总和对纸浆中干纤维计的重量比计为大约0.01kg/吨干纤维~大约50kg/吨干纤维,由此能够实现临时湿强的有益提高。例如可以为大约0.1kg/吨干纤维~大约10kg/吨干纤维,再例如大约1kg/吨干纤维~大约10kg/吨干纤维,再例如大约3kg/吨干纤维~大约6kg/吨干纤维,这取决于具体的造纸环境(例如,所使用的造纸机设备和造纸机原料等)以及对纸张强度性质的要求。

[0089] 第一水性液和第二水性液可以分别包装在不同的独立容器中,例如槽车、槽罐、桶槽、包装瓶、包装袋中。在使用时,使用者可以根据具体的应用计量配比这两种水性液至所需的浓度或固含量。第一水性液和第二水性液可以事先在别处制备,然后在造纸厂现场贮藏并供随时使用。此外,这些液体也可以在使用前及时制备。

[0090] 本发明的方法可以方便地结合至现有的造纸设备中而无需对该设备有任何改变。

[0091] 造纸助剂组合物

[0092] 本发明还提供一种造纸助剂组合物,其包含一种或多种二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂和一种或多种两性的聚丙烯酰胺类增强剂作为活性成分,且包含作为介质的水。这里,“二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂”与前述的“第一水性液”一节中描述的二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂相同;“两性的聚丙烯酰胺类增强剂”与前述的“第二水性液”一节中描述的两性的聚丙烯酰胺类增强剂相同;“作为介质的水”与前述的“作为介质的水”一节中描述的相同。

[0093] 为了实现本发明的效果,所述造纸助剂组合物中所述二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂与所述两性的聚丙烯酰胺类增强剂的重量比是重要的,其可以为25:75~75:25,例如为30:70~70:30,再例如为40:60~60:40,再例如为1:1。

[0094] 对于所述二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂在所述造纸助剂组合物中的固含量没有特殊限制,考虑到制备和操作的容易程度,可以为0.01~50重量%,例如为0.1~40重量%,又例如为1~30重量%,又例如为5~25重量%。

[0095] 对于所述两性的聚丙烯酰胺类增强剂在所述造纸助剂组合物中的固含量没有特殊限制,考虑到制备和操作的容易程度,可以为0.01~50重量%,例如为0.1~40重量%,又例如为1~30重量%,又例如为5~25重量%。

[0096] 对所述二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂和所述两性的聚丙烯酰胺类增强剂在所述造纸助剂组合物中的总固含量没有特殊限制,考虑到制备和操作的容易程度,可以为0.01~60重量%,例如为0.1~40重量%,又例如为1~30重量%,又例如为5~25重量%。

[0097] 非限制性地,所述造纸助剂组合物中可用作交联剂的醛的含量可以基本上为0。

[0098] 视需要,所述造纸助剂组合物中可以包含或不包含其他造纸化学助剂,特别是合成聚合物造纸助剂,例如聚乙烯醇(PVA)、脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂、聚乙烯亚胺(PEI)、聚氧化乙烯(PEO)、聚酰胺-环氧氯丙烷树脂(PAE)等。特别是,视需要,所述造纸助剂组合物中可以包含或不包含其他干强剂。在所述造纸助剂组合物中包含其他造纸化学助剂的情况下,所述造纸化学助剂的种类和量可以由本领域技术人员根据需要适宜选择。

[0099] 对于所述造纸助剂组合物的制备方法没有特殊限制,例如,可以通过将所述二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂、所述两性的聚丙烯酰胺类增强剂与作为介质的水这三者、以及视需要的其他成分混合来制备所述造纸助剂组合物;也可以通过先将所述二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂、所述两性的聚丙烯酰胺类增强剂、以及视需要的其他成分分别与作为介质的水混合,再将得到的多种液体混合在一起(例如将前述的第一水性液和第二水性液混合)来制备所述造纸助剂组合物。

[0100] 还需要说明的是,所述造纸助剂组合物的形态可以是溶液,也可以是分散液。

[0101] 本发明的造纸方法以及本发明的造纸助剂组合物可以用来制备包装用纸、生活用纸、文化用纸等各种类型的纸张类型。本发明的造纸方法以及本发明的造纸助剂组合物特别适合于制备对临时湿强的强度要求比较高的文化用纸和生活用纸。

[0102] 实施例

[0103] 以下通过实施例对本发明进行更具体的说明,但本发明不受这些实施例的限制。

[0104] 1.造纸方法和性能检测

[0105] (a)抄纸方法

[0106] 所用浆料(浓浆)从纸厂获得。浓浆主要成分是100%的回收废纸浆,电导率在2.5~

3.0ms/cm左右。采用自来水或者纸厂白水将该浓浆稀释到约0.7%后进行抄片,整个抄片过程的电导率控制在3ms/cm左右。

[0107] 抄片器采用的是半自动Tappi标准抄片器,由FRANK-PTI公司提供,测试方法详见TAPPI索引T205sp-02。稀释后的纸浆在800RPM转速下依次添加定着剂、测试添加剂和保留助剂,上述试剂的添加的间隔时间是15秒。

[0108] 将添加了试剂的浆料倒入抄片器成形桶槽中进行过滤成形,接着打开成形器桶槽,并取一张吸水纸盖于湿纸幅上,盖上平压板,脱除部分水后,将湿纸样转移到一张新的吸水纸上,盖上不锈钢板,再盖上一张吸水纸,湿纸样依次堆积,当堆积到5到10张纸样时即可送入专门的压榨设备进行两段压榨进一步脱除纸张的水分。

[0109] 压榨结束后将纸张转移到恒温恒湿实验室(50%的湿度和23℃),并将每一张纸样单独放入专用的金属环内,依次堆积金属环,并在最上面放置纸样的金属环上压上重物,纸样自然干燥24h后即可依次从不锈钢板上揭开进行相应的测试。

[0110] (b)干强抗张强度测试方法

[0111] 抗张强度是指在规定条件下,纸或纸板所能承受的最大张力。详细参见Tappi494om-06标准。切取宽15mm的纸样,长度要求大于15cm。

[0112] 本实验采用的是L&W卧式抗张测试仪,调整设备的压力为2kg,将裁好的纸样放置于设备两个夹头之间,设备会自动拉伸纸样直至断裂,读取显示屏上最大拉力值,单位N,抗张指数计算公式如下:

[0113] $Y = F / (L \cdot g) \times 1000$

[0114] Y-抗张指数, N·m/g

[0115] F-抗张力, N

[0116] L-测试纸样的宽度, mm

[0117] g-纸张的定量, g/m²

[0118] (c)耐破度测试方法

[0119] 耐破度是指纸或纸板在单位面积上所能承受的均匀增大的最大压力,一般以kPa表示。

[0120] 本实验采用的是L&W耐破度测试仪,控制设备的压力为5kg,将纸张插入测试槽内,按下测试键,玻璃罩自动下降,纸张被顶破时最大压力值(kPa)显示在LED屏上,耐破指数计算公式如下:

[0121] $X = p / g$

[0122] X-耐破指数, kPa·m²/g

[0123] p-耐破度, kPa

[0124] g-纸张的定量, g/m²

[0125] (d)纸张临时湿强的测试方法

[0126] 本实验采用的是长春纸张试验机厂KZW-300微控抗张试验机。

[0127] 切取宽15mm的纸样,长度要求大于15cm。准备一个海绵,并在水中完全浸湿,将裁好的纸样正反依次压在湿海绵上浸湿1s后迅速将试样夹到设备上下两个夹头之间,启动测试,记录纸样断裂时的强度,单位为N。

[0128] 临时湿抗张指数计算公式如下:

[0129] $Y=F/(L \cdot g) \times 1000$

[0130] Y-抗张指数, $N \cdot m/g$

[0131] F-抗张力, N

[0132] L-测试纸样的宽度, mm

[0133] g-纸张的定量, g/m^2 。

[0134] (e)保质期测试

[0135] 将待测样品在烘箱中40℃恒温放置,每日取样测量其降至室温(25℃)下的粘度,直至样品凝胶化。

[0136] (f)粘度的测量

[0137] 本实验采用Brookfield Programmable LVDV-II+粘度计,Brookfield Engineering Laboratories, Inc, Middleboro, Mass. 制造。

[0138] 0~100cps由1号转子60rpm测量

[0139] 100~1000cps由2号转子30rpm测量

[0140] 1000~10000cps由3号转子12rpm测量。

[0141] 2. 聚丙烯酰胺型干强剂

[0142] 在本实施例和比较例部分中使用的两性聚丙烯酰胺型干强剂如下制备:

[0143] (1). 两性聚丙烯酰胺共聚物1的合成

[0144] 向2L的反应器中依次加入277克的丙烯酰胺(浓度40%), 333克软水、6克衣康酸、35克丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵(浓度80%), 5克甲基丙烯酸-2-(二甲氨基)乙酯、3克浓盐酸, 130克软水搅拌均匀后通氮气。30分钟后加入7克N,N-亚甲基双丙烯酰胺0.45重量%的水溶液。之后, 加入1.2克过硫酸铵4.3重量%的水溶液以及2.4克亚硫酸氢钠重量7.5%的水溶液。温度升高1.5℃后停止通氮气。温度升至70℃后继续保温6小时后反应结束。搅拌下加入1.8克草酸5.6重量%的水溶液及199克软水。继续搅拌1小时 得到固含量15wt%、黏度大约为5000cps、分子量为1,000,000道尔顿的两性聚丙烯酰胺共聚物1。

[0145] (2). 两性聚丙烯酰胺共聚物2的合成

[0146] 向2L的反应器中依次加入297克的丙烯酰胺(浓度40%), 323克软水、6克衣康酸、25克丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵(浓度80%), 6克甲基丙烯酸-2-(二甲氨基)乙酯、3克浓盐酸, 130克软水搅拌均匀后通氮气。30分钟后加入7克N,N-亚甲基双丙烯酰胺0.45重量%的水溶液。之后, 加入1.2克过硫酸铵4.3重量%的水溶液以及2.4克亚硫酸氢钠重量7.5%的水溶液。温度升高1.5℃后停止通氮气。温度升至70℃后继续保温6小时后反应结束。搅拌下加入1.8克草酸5.6重量%的水溶液及199克软水。继续搅拌1小时得到固含量15wt%、黏度大约为5000cps、分子量为1,100,000道尔顿的两性聚丙烯酰胺共聚物2。

[0147] 3. 乙二醛改性的聚丙烯酰胺型干强剂(GPAM共聚物的溶液)

[0148] 本实施例中使用的GPAM共聚物如下制备。

[0149] (1). 基础聚合物1(中间体1)的合成

[0150] 向2L的带有加热和冷凝管的三颈烧瓶中加入90克软水、0.1克乙二胺四乙酸(EDTA)和160克二甲基二烯丙基氯化铵(DADMAC)。将溶液加热到100℃时, 开始逐滴加入包含4克过硫酸铵和16克软水的引发剂, 花费137分钟滴加完毕。在引发剂滴加了2分钟后就开始滴加包含625克的丙烯酰胺(浓度50%)的单体相, 单体相花费120分钟滴加完成。引发剂滴

加完后继续保温在100℃,1小时后反应结束,得到固含量41wt%、黏度大约为2000cps的中间体。

[0151] (2).基础聚合物2(中间体2)的合成

[0152] 向2L的带有加热和冷凝管的三颈烧瓶中加入90克软水、0.1克乙二胺四乙酸(EDTA)和64克二甲基二烯丙基氯化铵(DADMAC)。将溶液加热到100℃时,开始逐滴加入包含4克过硫酸铵和16克软水的引发剂,花费137分钟滴加完毕。在引发剂滴加了2分钟后就开始滴加包含743克的丙烯酰胺(浓度50%)的单体相,单体相花费120分钟滴加完成。引发剂滴加完后继续保温在100℃,1小时后反应结束,得到固含量41wt%、黏度大约为1000cps的中间体。

[0153] (3).乙二醛改性的聚丙烯酰胺类共聚物1(GPAM共聚物溶液1)的合成

[0154] 向2L的玻璃仪器中分别加630克软水、300克的上述基础聚合物1和70克40%的乙二醛溶液,在25℃的条件下混合15分钟后,用48%的氢氧化钠将溶液的pH调节到7.5,反应过程中不断抽取样品测定黏度,直到得到黏度为13.3cps的产物,并用50%的硫酸将产物的pH值调节到3,得到固含量15wt%和分子量为150,000道尔顿的聚合物,标记为GPAM共聚物溶液1。

[0155] (4).乙二醛改性的聚丙烯酰胺类共聚物2(GPAM共聚物溶液2)的合成

[0156] 向2L的玻璃仪器中分别加630克软水、300克的上述基础聚合物1和70克40%的乙二醛溶液,在25℃的条件下混合15分钟后,用48%的氢氧化钠将溶液的pH值调节到7.5,反应过程中不断抽取样品测定黏度,直到得到黏度为14.8cps的产物,并用50%的硫酸将产物的pH值调节到3,得到固含量15wt%和分子量200,000道尔顿的聚合物,标记为GPAM共聚物溶液2。

[0157] (5).乙二醛改性的聚丙烯酰胺类共聚物3(GPAM共聚物溶液3)的合成

[0158] 向2L的玻璃仪器中分别加630克软水、300克的上述基础聚合物1和70克40%的乙二醛溶液,在25℃的条件下混合15分钟后,用48%的氢氧化钠将溶液的pH值调节到7.5,反应过程中不断抽取样品测定黏度,直到得到黏度为31.1cps的产物,并用50%的硫酸将产物的pH值调节到3,得到固含量15wt%和分子量800,000道尔顿的聚合物,标记为GPAM共聚物溶液3。

[0159] (6).乙二醛改性的聚丙烯酰胺类共聚物4(GPAM共聚物溶液4)的合成

[0160] 向2L的玻璃仪器中分别加605克软水、341克的上述基础聚合物2和26克40%的乙二醛溶液,在25℃的条件下混合15分钟后,用48%的氢氧化钠将溶液的pH值调节到8.4,反应过程中不断抽取样品测定黏度,直到得到黏度为32.2cps的产物,并用50%的硫酸将产物的pH值调节到3,得到固含量15wt%和分子量1,000,000道尔顿的聚合物,标记为GPAM共聚物溶液4。

[0161] 保质期实施例

[0162] 根据上述的保质期测试方法分别测试了GPAM共聚物溶液2和GPAM共聚物溶液3在40℃的保质期,数据如下表所示:

[0163]

	40℃凝胶化时间
GPAM共聚物溶液2	10天
GPAM共聚物溶液3	小于5天

[0164] 由上表可以看出,GPAM共聚物溶液2在40℃显示出更长的保质期,这相当于在25℃能够保存2~3个月。GPAM共聚物3则可以在25℃保存大约10天。

[0165] 实施例1

[0166] 将GPAM共聚物溶液1与两性聚丙烯酰胺共聚物1以1:1(重量比)预先混合得到组合1。使用所得组合1作为测试添加剂根据上述抄纸制备方法以两种剂量(3kg/ton或6kg/ton)制备根据本发明的抄纸样品为1A和1B。本实施例中使用的浓浆为循环废纸浆。本实施例中使用的定着剂为15kg/ton50wt%硫酸铝水溶液,保留助剂为二元保留助剂(0.2kg/ton的Nalco61067和2.0kg/ton的膨润土)。

[0167] 应当理解这里测试添加剂的剂量是指溶液(试剂)中的活性成分相对于纸浆中的干纤维的用量,在下文中的含义也是相同的。

[0168] 实施例2

[0169] 将GPAM共聚物溶液1与两性聚丙烯酰胺共聚物1以3:1(重量比)预先混合得到组合2。使用所得组合2为测试添加剂根据上述抄纸制备方法以两种剂量(3kg/ton或6kg/ton)制备根据本发明的抄纸样品为2A和2B。本实施例中使用的浓浆为循环废纸浆。本实施例中使用的定着剂为15kg/ton50wt%硫酸铝水溶液,保留助剂为二元保留助剂(0.2kg/ton的Nalco61067和2.0kg/ton的膨润土)。

[0170] 实施例3

[0171] 将GPAM共聚物溶液1与两性聚丙烯酰胺共聚物1以1:3(重量比)预先混合得到组合3。使用所得组合3作为测试添加剂根据上述抄纸制备方法以两种剂量(3kg/ton或6kg/ton)制备根据本发明的抄纸样品为3A和3B。本实施例中使用的浓浆为循环废纸浆。本实施例中使用的定着剂为15kg/ton50wt%硫酸铝水溶液,保留助剂为二元保留助剂(0.2kg/ton的Nalco61067和2.0kg/ton的膨润土)。

[0172] 实施例4

[0173] 将GPAM共聚物溶液2与两性聚丙烯酰胺共聚物1以1:1(重量比)预先混合得到组合4。使用所得组合4作为测试添加剂根据上述抄纸制备方法以两种剂量(3kg/ton或6kg/ton)制备根据本发明的抄纸样品4A和4B。本实施例中使用的浓浆为循环废纸浆。本实施例中使用的定着剂为15kg/ton50wt%硫酸铝水溶液,保留助剂为二元保留助剂(0.2kg/ton的Nalco61067和2.0kg/ton的膨润土)。

[0174] 实施例5

[0175] 在上述抄纸制备方法中,向纸浆中同时添加等量的GPAM共聚物溶液2与两性聚丙烯酰胺共聚物1制备抄纸样品5A和5B。这里,GPAM共聚物溶液2与两性聚丙烯酰胺共聚物1相对纸浆的剂量分别为1.5kg/ton(抄纸样品5A)或3kg/ton(抄纸样品5B),即,两种测试添加剂的剂量总和为3kg/ton或6kg/ton。本实施例中使用的浓浆为循环废纸浆。本实施例中使用的定着剂为15kg/ton50wt%硫酸铝水溶液,保留助剂为二元保留助剂(0.2kg/ton的Nalco61067和2.0kg/ton的膨润土)。

[0176] 实施例6

[0177] 将GPAM共聚物溶液3与两性聚丙烯酰胺共聚物1以1:1(重量比)预先混合得到组合5。使用所得组合5作为测试添加剂根据上述抄纸制备方法以两种剂量(3kg/ton或6kg/ton)制备根据本发明的抄纸样品6A和6B。本实施例中使用的浓浆为循环废纸浆。本实施例中使用的定着剂为15kg/ton50wt%硫酸铝水溶液,保留助剂为二元保留助剂(0.2kg/ton的Nalco61067和2.0 kg/ton的膨润土)。

[0178] 实施例7

[0179] 在上述抄纸制备方法中,向纸浆中同时添加等量的GPAM共聚物溶液3与两性聚丙烯酰胺共聚物1制备抄纸样品7A和7B。这里,GPAM共聚物溶液3与两性聚丙烯酰胺共聚物1相对纸浆的剂量分别为1.5kg/ton(抄纸样品7A)或3kg/ton(抄纸样品7B),即,两种测试添加剂的剂量总和为3kg/ton或6kg/ton。本实施例中使用的浓浆为循环废纸浆。本实施例中使用的定着剂为15kg/ton50wt%硫酸铝水溶液,保留助剂为二元保留助剂(0.2kg/ton的Nalco61067和2.0kg/ton的膨润土)。

[0180] 实施例8

[0181] 将GPAM共聚物溶液4与两性聚丙烯酰胺共聚物2以1:1(重量比)预先混合得到组合6。使用所得组合6作为测试添加剂根据上述抄纸制备方法以两种剂量(1kg/ton或2kg/ton或4kg/ton)制备根据本发明的抄纸样品8A和8B和8C。本实施例中使用的浓浆为循环废纸浆。本实施例中使用的定着剂为15kg/ton50wt%硫酸铝水溶液,保留助剂为二元保留助剂(0.4kg/ton的Nalco61067和2.0kg/ton的膨润土)。

[0182] 对比例1

[0183] 将GPAM共聚物溶液1作为唯一测试添加剂根据上述抄纸制备方法以相对纸浆的两种剂量(3kg/ton或6kg/ton)制备对比抄纸样品1a和1b。本实施例中使用的浓浆为循环废纸浆。本实施例中使用的定着剂为15kg/ton50wt%硫酸铝水溶液,保留助剂为二元保留助剂(0.2kg/ton的Nalco61067和2.0kg/ton的膨润土)。

[0184] 对比例2

[0185] 将GPAM共聚物溶液2作为唯一测试添加剂根据上述抄纸制备方法以相对纸浆的两种剂量(3kg/ton或6kg/ton)制备对比抄纸样品2a和2b。本实施例中使用的浓浆为循环废纸浆。本实施例中使用的定着剂为15kg/ton50wt%硫酸铝水溶液,保留助剂为二元保留助剂(0.2kg/ton的Nalco61067和2.0kg/ton的膨润土)。

[0186] 对比例3

[0187] 将GPAM共聚物溶液3作为唯一测试添加剂根据上述抄纸制备方法以相对纸浆的两种剂量(3kg/ton或6kg/ton)制备对比抄纸样品3a和3b。本实施例中使用的浓浆为循环废纸浆。本实施例中使用的定着剂为15kg/ton50wt%硫酸铝水溶液,保留助剂为二元保留助剂(0.2kg/ton的Nalco61067和2.0kg/ton的膨润土)。

[0188] 对比例4

[0189] 将两性聚丙烯酰胺共聚物1作为唯一测试添加剂根据上述抄纸制备方法以相对纸浆的两种剂量(3kg/ton或6kg/ton)制备对比抄纸样品4a和4b。本实施例中使用的浓浆为循环废纸浆。本实施例中使用的定着剂为15kg/ton50wt%硫酸铝水溶液,保留助剂为二元保留助剂(0.2kg/ton的Nalco61067和2.0kg/ton的膨润土)。

[0190] 对比例5

[0191] 将GPAM共聚物溶液4作为唯一测试添加剂根据上述抄纸制备方法以相对纸浆的两种剂量(1kg/ton或2kg/ton或4kg/ton)制备对比抄纸样品5a和5b和5c。本实施例中使用的浓浆为循环废纸浆。本实施例中使用的定着剂为15kg/ton50wt%硫酸铝水溶液,保留助剂为二元保留助剂(0.4kg/ton的Nalco61067和2.0kg/ton的膨润土)。

[0192] 对比例6

[0193] 将两性聚丙烯酰胺共聚物2作为唯一测试添加剂根据上述抄纸制备方法以相对纸浆的两种剂量(1kg/ton或2kg/ton或4kg/ton)制备对比抄纸样品6a和6b和6c。本实施例中使用的浓浆为循环废纸浆。本实施例中使用的定着剂为15kg/ton50wt%硫酸铝水溶液,保留助剂为双元保留助剂(0.4kg/ton的Nalco61067和2.0kg/ton的膨润土)。

[0194] 根据所描述的方法,分别测量上述抄纸样品的干强抗张指数、耐破指数以及临时湿强抗张指数,结果示于下表1中:

[0195] 表1:各抄纸张样品的干强抗张指数、耐破指数以及湿强抗张指数

[0196]

抄纸样品	干强抗张 指数 N•m/g	干强相对 于空白的 增量百分 比	耐破指数 kPa•m ² /g	耐破相对 于空白的 增量百分 比	临时湿强 抗张指数 N•m/g	临时湿强 相对于空 白的增量 百分比
纸浆批次 1						
1A	42.96	8.62%	2.56	13.78%	3.64	115.38%
1B	43.88	10.95%	2.62	16.44%	4.31	155.03%
2A	43.39	9.71%	2.51	11.56%	3.54	109.47%
2B	44.45	12.39%	2.64	17.33%	4.3	154.44%
3A	43.8	10.75%	2.57	14.22%	2.42	43.20%
3B	45.37	14.72%	2.67	18.67%	3.63	114.79%
1a	42.21	6.73%	2.51	11.56%	3.31	95.86%
1b	44.27	11.93%	2.58	14.67%	3.96	134.32%
4a	43.56	10.14%	2.45	8.89%	2.22	31.36%
4b	43.93	11.07%	2.62	16.44%	2.73	61.54%
空白	39.55	0.00%	2.25	0.00%	1.69	0.00%
纸浆批次 2						
4A	37.59	11.21%	2.74	28.64%	2.45	218.18%
4B	39.59	17.13%	2.76	29.58%	3.63	371.43%
5A	36.25	7.25%	2.48	16.43%	2.32	201.30%
5B	38.57	14.11%	2.69	26.29%	3.49	353.25%
6A	37.6	11.24%	2.54	19.25%	3.23	319.48%
6B	39.86	17.93%	2.79	30.99%	5.02	551.95%
7A	35.86	6.09%	2.57	20.66%	2.64	242.86%
7B	38.44	13.73%	2.69	26.29%	4.21	446.75%
2a	36.85	9.02%	2.41	13.15%	2.66	245.45%
2b	37.37	10.56%	2.64	23.94%	3.61	368.83%
3a	37.46	10.83%	2.54	19.25%	3.33	332.47%
3b	38.58	14.14%	2.74	28.64%	5.11	563.64%
4a	37.58	11.18%	2.37	11.27%	1.2	55.84%
4b	39.39	16.54%	2.63	23.47%	1.74	125.97%
空白	33.8	0.00%	2.13	0.00%	0.77	0.00%
纸浆批次 3						
8A	44.39	2.47%	2.82	25.33%	2.18	28.99%
8B	46.73	7.87%	3.19	41.78%	3.04	79.88%

[0197]

8C	50.51	16.60%	3.43	52.44%	4.01	137.28%
5a	46.1	6.42%	2.97	32.00%	1.99	17.75%
5b	45.2	4.34%	3.25	44.44%	2.69	59.17%
5c	48.38	11.68%	3.47	54.22%	4	136.69%
6a	44.13	1.87%	2.97	32.00%	1.93	14.20%
6b	46.1	6.42%	3.31	47.11%	1.98	17.16%
6c	47.25	9.07%	3.34	48.44%	2.37	40.24%
空白	43.32	0.00%	2.25	0.00%	1.69	0.00%

[0198] 由表1可以看出,对于纸浆批次1,方案1A(使用3kg/t的组合1)提供了115.38%湿强增量,远高于方案1a(单独使用3kg/t的GPAM共聚物溶液1)或4a(单独使用3kg/t的两性聚丙烯酰胺共聚物1)所分别提供的95.86%或31.36%的湿强增量的平均值。同样的,对于纸浆批次1,方案1B(使用6kg/t的组合1)提供了155.03%的湿强增量,也远高于方案1b(单独使用6kg/t的GPAM共聚物溶液1)或4b(单独使用6kg/t的两性聚丙烯酰胺共聚物1)所分别提供的134.32%或61.54%的湿强增量的平均值。对于纸浆批次2,方案4A(使用3kg/t的组合4)提供了218.18%湿强增量,远高于方案2a(单独使用3kg/t的GPAM共聚物溶液2)或4a(单独使用3kg/t的两性聚丙烯酰胺共聚物1)所分别提供的245.45%或55.84%的湿强增量的平均值。同样的,对于纸浆批次2,方案4B(使用6kg/t的组合4)提供了371.43%的湿强增量,也远高于方案2b(单独使用6kg/t的GPAM共聚物溶液2)或4b(单独使用6kg/t的两性聚丙烯酰胺共聚物1)所分别提供的368.83%或125.97%的湿强增量的平均值。同样的,对于纸浆批次2,方案6A(使用3kg/t的组合5)提供了319.48%湿强增量,远高于方案3a(单独使用3kg/t的GPAM共聚物溶液3)或4a(单独使用3kg/t的两性聚丙烯酰胺共聚物1)所分别提供的332.47%或55.84%的湿强增量的平均值。同样的,对于纸浆批次2,方案6B(使用6kg/t的组合5)提供了551.95%的湿强增量,也远高于方案3b(单独使用6kg/t的GPAM共聚物溶液3)或4b(单独使用6kg/t的两性聚丙烯酰胺共聚物1)所分别提供的563.64%或125.97%的湿强增量的平均值。同样的,对于纸浆批次3,方案8A(使用1kg/t的组合6)提供了28.99%湿强增量,远高于方案5a(单独使用1kg/t的GPAM共聚物溶液4)或6a(单独使用1kg/t的两性聚丙烯酰胺共聚物2)所分别提供的17.75%或14.20%的湿强增量的平均值。同样的,对于纸浆批次2,方案8B(使用2kg/t的组合6)提供了79.88%的湿强增量,也远高于方案5b(单独使用2kg/t的GPAM共聚物溶液4)或6b(单独使用2kg/t的两性聚丙烯酰胺共聚物2)所分别提供的59.17%或17.16%的湿强增量的平均值。同样的,对于纸浆批次2,方案8C(使用4kg/t的组合6)提供了137.28%的湿强增量,也远高于方案5c(单独使用4kg/t的GPAM共聚物溶液4)或6c(单独使用4kg/t的两性聚丙烯酰胺共聚物2)所分别提供的136.69%或40.24%的湿强增量的平均值。这说明,本发明的组合物在造纸过程中不是提供简单的叠加作用,而存在一种相互作用。

[0199] 此外,对于纸浆批次2,方案5A及5B(组合使用3kg/ton及6kg/ton的GPAM共聚物溶液2和3kg/ton及6kg/ton的两性聚丙烯酰胺共聚物1,且分别添加至纸浆中)分别提供了201.30%及353.25%的湿强增量,也大于方案2a和4a的湿强增量的平均值以及方案2b和4b的湿强增量的平均值;方案7A及7B(组合使用3kg/ton及6kg/ton的GPAM共聚物溶液3和3kg/ton及6kg/ton的两性聚丙烯酰胺共聚物1,且分别添加至纸浆中)分别提供了242.86%及

446.75%的湿强增量,也大于方案3a和4a的湿强增量的平均值以及方案3b和4b的湿强增量的平均值。这说明,即使在纸浆中,GPAMs和PAMs也能够发生上述的相互作用。

[0200] 这里需要说明的是,纸张性能的增长(干强抗张、耐破或临时湿强抗张等)并不一定随着增强剂用量的成倍增长而成倍增长。例如,对纸浆批次1,方案4b(单独使用6kg/t的两性聚丙烯酰胺共聚物1)是方案4a(单独使用3kg/t的两性聚丙烯酰胺共聚物1)增强剂用量的2倍,但是方案4b的干强增量11.07%却远小于方案4a的干强增量10.14%的2倍。再例如,对纸浆批次1,方案1b(单独使用6kg/t的GPAM共聚物溶液1)是方案1a(单独使用3kg/t的GPAM共聚物溶液1)增强剂用量的2倍,但是方案1b的湿强增量134.32%却远小于方案1a的湿强增量95.86%的2倍。所以,本发明中所有纸张性能的比较均在同等增强剂总用量(活性成分相对于纸浆的用量)的基础上进行比较。

[0201] 从表1中可以看出,对于纸浆批次2,方案2a及2b的干强抗张增量(9.02%、10.56%)和耐破增量(13.15%、23.94%)要远低于方案3a及3b的干强抗张增量(10.83%、14.14%)和耐破增量(19.25%、28.64%),但方案4A及4B的干强抗张增量(11.21%、17.13%)和耐破增量(28.64%、29.58%)则与抄纸样品6A及6B的干强抗张增量(11.24%、17.93%)和耐破增量(19.25%、30.99%)相当。同时,方案4A及4B的干强抗张增量和耐破增量均分别大于方案3a和4a的干强抗张增量的平均值和耐破增量的平均值、以及方案3b和4b的干强抗张增量的平均值和耐破增量的平均值,并且均分别远大于方案2a和4a的干强抗张增量的平均值和耐破增量的平均值、以及方案2b和4b的干强抗张增量的平均值和耐破增量的平均值。方案4A和4B(组合4)使用的是GPAM共聚物溶液2(分子量200,000道尔顿的聚合物),在常温下可以保存大约2到3个月,而方案6A和6B(组合5)使用的是GPAM共聚物溶液3(分子量800,000道尔顿的聚合物),在常温下可以保存大约10天,远远小于GPAM共聚物溶液2的保质期。这说明,本发明的组合物在造纸过程中不仅能够提供纸张临时湿强的增加,也能提供纸张干强的增加,并且,在这种组合中,小分子量(重均分子量10万~30万)的两性或阳性或阴性的二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂在与两性聚丙烯酰胺类干强剂组合使用时,在带来保质期大幅度提升的同时保持了大分子量的两性或阳性或阴性的二醛改性聚丙烯酰胺类增强剂所能带来的纸张干强的提升。

[0202] 此外,临时湿强的数据也表明根据本发明的组合物或方法也会具有出色的脱水效果。

[0203] 以上所述仅是本发明的示范性实施方式,而非用于限制本发明的保护范围,本发明的保护范围由所附的权利要求确定。