



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105593434 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 18

(21) 申请号 201380032541. 6 (51) Int. Cl.
D21H 17/33(2006. 01)
(22) 申请日 2013. 06. 17 D21H 17/25(2006. 01)
(30) 优先权数据 D21H 17/01(2006. 01)
61/663, 317 2012. 06. 22 US
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2014. 12. 19
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/046102 2013. 06. 17
(87) PCT国际申请的公布数据
W02013/192082 EN 2013. 12. 27
(71) 申请人 凯米罗总公司
地址 芬兰赫尔辛基
(72) 发明人 陈君华 辰·卢
斯哥特·罗森克兰斯
弗兰克·齐默尔曼
(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理
有限公司 11262
代理人 牟静芳 郑霞

权利要求书2页 说明书18页

(54) 发明名称
制造纸产品的组合物及方法

(57) 摘要

提供包括纸、制造纸的方法、组合物以及类似物的一个或更多个实施方案。在本文描述的多种示例性的实施方案中,纸材料可以通过用包括阴离子型聚丙烯酰胺树脂和醛官能化的聚合物树脂的处理组合物处理纤维素纤维或含水纸浆浆体来形成。

1. 一种纸,所述纸通过包括用处理组合物处理纤维素纤维或含水纸浆浆体的方法形成,所述处理组合物包括:阴离子型聚丙烯酰胺树脂和醛官能化的聚合物树脂,其中所述阴离子型聚丙烯酰胺树脂和所述醛官能化的聚合物树脂的络合物具有净阳离子电荷。

2. 如权利要求1所述的纸,其中所述纸与未用所述处理组合物处理的纸相比具有较高的纤维/颗粒的助留。

3. 如权利要求1所述的纸,其中所述处理组合物为包含所述纤维素纤维的所述含水纸浆浆体的约0.01wt.%至2wt.%。

4. 如权利要求1所述的纸,其中醛官能化的聚合物树脂与阴离子型聚丙烯酰胺树脂的重量比为约100:1至约1:100。

5. 如权利要求1所述的纸,其中所述阴离子型聚丙烯酰胺树脂是具有约10wt%至约50wt%的总阴离子电荷的共聚物。

6. 如权利要求1所述的纸,其中所述阴离子型聚丙烯酰胺树脂具有高于1.8的标准粘度。

7. 如权利要求1所述的纸,其中所述醛官能化的聚合物具有大于20%的电荷密度。

8. 如权利要求1所述的纸,其中所述纸是选自由以下组成的组的纸产品:干纸板、高级纸、纸巾、棉纸和新闻纸产品。

9. 一种制造纸的方法,所述方法包括:向纤维素纤维或含水纸浆浆体引入包括阴离子型聚丙烯酰胺树脂和醛官能化的聚合物树脂的处理组合物,其中所述阴离子型聚丙烯酰胺树脂和所述醛官能化的聚合物树脂的络合物具有净阳离子电荷。

10. 如权利要求9所述的方法,其中产生的纸与未用所述处理组合物处理的纸相比具有较高的纤维/颗粒的助留。

11. 如权利要求9所述的方法,其中所述阴离子型聚丙烯酰胺树脂和醛官能化的聚合物树脂被分别添加至所述纤维素纤维。

12. 如权利要求9所述的方法,其中所述阴离子型聚丙烯酰胺树脂和所述醛官能化的聚合物树脂中的一种或更多种被同时添加至所述纤维素纤维。

13. 如权利要求9所述的方法,其中所述阴离子型聚丙烯酰胺树脂和所述醛官能化的聚合物树脂中的一种或更多种被相继添加至所述纤维素纤维。

14. 如权利要求9所述的方法,其中醛官能化的聚合物树脂与阴离子型聚丙烯酰胺树脂的重量比为约100:1至约1:100。

15. 如权利要求9所述的方法,其中所述阴离子型聚丙烯酰胺树脂是具有约5wt%至约70wt%的总阴离子电荷的共聚物。

16. 如权利要求9所述的方法,其中所述阴离子型聚丙烯酰胺树脂具有高于1.5的标准粘度。

17. 如权利要求9所述的方法,其中所述纸是选自由以下组成的组的纸产品:干纸板、高级纸、纸巾、棉纸和新闻纸产品。

18. 一种处理组合物,所述处理组合物包括阴离子型聚丙烯酰胺树脂和醛官能化的聚合物树脂,其中所述阴离子型聚丙烯酰胺树脂和所述醛官能化的聚合物树脂的络合物具有净阳离子电荷。

19. 如权利要求18所述的处理组合物,其中醛官能化的聚合物树脂与阴离子型聚丙烯

酰胺树脂的重量比为约100:1至约1:100。

20. 如权利要求18所述的处理组合物,其中所述阴离子型聚丙烯酰胺树脂是具有约5wt%至约70wt%的总阴离子电荷以及高于1.5的标准粘度的共聚物。

制造纸产品的组合物及方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2012年6月22日提交的具有序列号61/663,317的题为“COMPOSITIONS AND METHODS OF MAKING PAPER PRODUCTS(制造纸产品的组合物及方法)”的美国临时申请的优先权,其通过引用被整体并入本文。

[0003] 背景

[0004] 1. 技术领域

[0005] 本实施方案涉及纸以及造纸。

[0006] 2. 背景

[0007] 纸张通过使纸浆悬浮液脱水、形成均匀的幅(web)并且干燥幅来制造。纸浆悬浮液常常包含大量的阴离子物质,所述阴离子物质包括小纤维细粉、无机填料、疏水的沥青颗粒和来自废纸再循环的污染物。因此,助留(retention)化学品通常被添加至纸浆悬浮液以使阴离子物质固定至最终的纸张。此外,助留化学品加速纸浆脱水过程,导致更高的纸生产速率。

[0008] 广泛应用的助留程序之一利用高分子量阴离子型絮凝剂和低分子量阳离子型促凝剂的组合。典型的商业阴离子型絮凝剂是通过反相乳液聚合或通过溶液聚合制备的丙烯酸和丙烯酰胺的共聚物。常用的商业促凝剂是:聚(二烯丙基二甲基氯化铵),从二甲胺、乙二胺、以及表氯醇制备的聚胺,明矾,聚氯化铝(PAC),阳离子淀粉,含乙烯胺的共聚物,以及聚乙烯亚胺(PEI)。通常接受的是,促凝剂可以沉积在多种物质的阴离子表面上并且产生阳离子补丁。然后,高分子量阴离子型絮凝剂可以桥接阳离子补丁,增强细粉和填料的固定。

[0009] 近来,造纸厂的水系统已经变得始终关闭。此趋势导致溶解和悬浮的固体比如盐和阴离子物质的增加。水化学在助留程序的有效性中发挥主要作用。盐和阴离子物质常常干扰纸浆悬浮液中助留化学品和多种物质之间的相互作用,使得减少助留程序的有效性。此外,助留效率的减少导致进一步增加溶解和悬浮的固体。因此,有对更有效的助留程序的渐增的需求。

[0010] 乙二醛化的(glyoxalated)聚丙烯酰胺(GPAM)是常见的暂时湿强度树脂。GPAM通常通过使乙二醛和阳离子型聚丙烯酰胺基础聚合物反应来制备(例如,如在U.S. 3,556,932、4,605,702和7,828,934中讨论的,其中每个通过引用并入本文)。GPAM通常在纸张形成之前添加在纸浆悬浮液中。在干燥被处理的纸张时,GPAM被相信与纸纤维素形成共价键以增加纸的干强度。由于GPAM与纤维素之间的共价键在水中是可逆的,此湿强度可以随时间减小。当作为碳酸氢盐离子存在时,GPAM强度性能还可以受到相对高的pH和高的碱度水平不利地影响。

[0011] 本文对已知的方法和组合物的某些优点和缺点的描述不意图限制本公开内容的范围。实际上,本实施方案可以包括上文描述的特征中的某些或全部而不遭受相同缺点。

[0012] 概述

[0013] 鉴于前述事项,提供包括纸、制造纸的方法、组合物等的一个或更多个实施方案。

[0014] 至少一个实施方案提供通过包括用处理组合物处理纤维素纤维或含水纸浆浆体

的方法形成的纸,所述处理组合物包括:阴离子型聚丙烯酰胺树脂和醛官能化的聚合物树脂,其中所述阴离子型聚丙烯酰胺树脂和所述醛官能化的聚合物树脂的络合物具有净阳离子电荷。

[0015] 至少一个实施方案提供制造纸的方法,所述方法包括:向纤维素纤维或含水纸浆浆体引入包括阴离子型聚丙烯酰胺树脂和醛官能化的聚合物树脂的处理组合物,其中所述阴离子型聚丙烯酰胺树脂和所述醛官能化的聚合物树脂的络合物具有净阳离子电荷。

[0016] 至少一个实施方案提供处理组合物,所述处理组合物包括:包括阴离子型聚丙烯酰胺树脂和醛官能化的聚合物树脂的处理组合物,其中所述阴离子型聚丙烯酰胺树脂和所述醛官能化的聚合物树脂的络合物具有净阳离子电荷。

具体实施方案

[0017] 在详细描述本公开内容的实施方案之前,应理解的是,除非另有指示,否则本公开内容不限于特定的材料、试剂、反应材料、制造工艺或类似的,因为这些可以变化。还应理解的是,本文使用的术语是为了仅仅描述特定实施方案的目的,并且不意图是限制的。本公开内容中还有可能的是,步骤可以以其中这在逻辑上是可能的不同顺序来执行。

[0018] 在值的范围被提供的情况下,应理解的是,每个介于该范围的上限和下限中间的值(至下限单位的十分之一)(除非上下文另外明确规定)以及在该陈述的范围中任何其他陈述的或居中的值都被包括在本公开内容内。这些较小范围的上下限可以被独立地包括在较小范围内并且也被包括在本公开内容内,服从在所陈述的范围内的任何被特别地排除的限制。在所陈述的范围包括极限中的一个或两个时,排除那些被包括的极限中的任一个或两个的范围也被包括在本公开内容内。

[0019] 除非另外界定,否则本文使用的所有技术以及科学术语具有本公开内容所属领域的普通技术人员所通常理解的含义。虽然在本公开内容的实施或测试中还可以使用与本文描述的方法和材料类似或等效的任何方法和材料,但现在描述优选的方法和材料。

[0020] 在本说明书中引用的所有出版物和专利通过引用被并入本文,如同每个单独的出版物或专利被特别地和单独地表明通过引用被并入一样,并且通过引用被并入本文以公开和描述与所引用的出版物相关的方法和/或材料。任何出版物的引用是用于其在申请日之前的公开内容,并且不应该被解释为承认本公开内容借助于在先公开内容不享有先于这样的出版物的权力。此外,所提供的出版日期可以与可能需要被独立地证实的实际的出版日期不同。

[0021] 如在阅读本公开内容后将对本领域技术人员明显的是,本文描述和例证的每个单个的实施方案具有离散的组成部分和特征,所述离散的组成部分和特征可以容易地从任何其他若干实施方案的特征中分离或与任何其他若干实施方案的特征组合而不脱离本公开内容的范围或精神。任何叙述的方法可以按照叙述的事件的顺序或按照在逻辑上是可能的任何其他顺序进行。

[0022] 除非另有指示,否则本公开内容的实施方案可以利用在本领域技术之内的化学技术、合成有机化学技术、纸化学技术以及类似的技术。这些技术在文献中被充分地解释。

[0023] 实施例被提出以便向本领域的普通技术人员提供关于如何进行方法和使用本文公开并且要求权利的组合物和化合物的完全的公开内容和描述。已经做出努力以确保关于

数字(例如量、温度等等)的精确度,但应该解释某些误差和偏差。除非另有指示,份数是重量份数,温度以℃计,并且压力是在或接近大气压。标准温度和标准压力被定义为20℃和1个大气压。

[0024] 必须指出的是,除非上下文另外明确规定,否则如在说明书和所附权利要求中使用的单数形式“一(a)”、“一(an)”和“所述(the)”包括复数指示物。因此,例如,提到的“支撑物”包括多个支撑物。在本说明书和随后的权利要求中,可以提到大量的术语和词组,所述术语和词组应该被定义为具有以下的含义,除非相反的意图是明显的。

[0025] 定义

[0026] 术语“取代”指的是在指定原子上或在化合物中的任何一个或更多的氢可以用来自指示的基团的选择替换,条件是不超过指定原子的正常化合价并且取代产生稳定的化合物。

[0027] “丙烯酰胺单体”指的是式 $H_2C=C(R_1)C(O)NR_2R_3$ 的单体,其中 R_1 可以为H或 C_1-C_4 烷基, R_2 和 R_3 可以独立地为H、 C_1-C_4 烷基、芳基或芳基烷基。示例性的丙烯酰胺单体包括丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。

[0028] “阴离子型单体”指的是式 $HOC(O)C(R_a)=CH_2$ 的单体,其中 R_a 可以为H、 C_1-C_4 烷基、芳基或芳基烷基。

[0029] “醛”指的是包含一个或更多个醛(-CHO)基的化合物,其中醛基能够与如本文描述的包含氨基或酰胺基的聚合物的氨基或酰胺基反应。示例性的醛可以包括甲醛、多聚甲醛、戊二醛、乙二醛以及类似的。

[0030] “脂肪族基团”指的是饱和或不饱和、直链或支链的烃基并且包括例如烷基、烯基和炔基。

[0031] “烷基”指的是通过移除单个氢原子从直链或支链的饱和烃衍生的单价基团。示例性的烷基包括甲基、乙基、正丙基和异丙基、十六烷基、以及类似的。

[0032] “亚烷基”指的是通过移除两个氢原子从直链或支链的饱和烃衍生的二价基团。示例性的亚烷基包括亚甲基、亚乙基、亚丙基、以及类似的。

[0033] “酰胺基”和“酰胺”指的是式 $-C(O)NY_1Y_2$ 的基团,其中 Y_1 和 Y_2 独立地选自H、烷基、亚烷基、芳基和芳基烷基。

[0034] “氨基”和“胺”指的是式 $-NY_3Y_4$ 的基团,其中 Y_3 和 Y_4 独立地选自H、烷基、亚烷基、芳基和芳基烷基。

[0035] “芳基”指的是约6个至约10个碳原子的芳香族单环或多环的环体系。芳基用一个或更多个的 C_1-C_{20} 烷基、亚烷基、烷氧基、或卤代烷基任选地取代。示例性的芳基包括苯基或萘基,或取代的苯基或取代的萘基。

[0036] “芳基烷基”指的是芳基-亚烷基-基团,其中芳基和亚烷基在本文中被定义。示例性的芳基烷基包括苄基、苯基乙基、苯基丙基、1-萘基甲基、以及类似的。

[0037] “烷氧基”指的是使指示数目的碳原子通过氧桥附接的如上文定义的烷基。示例性的烷氧基包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基和仲戊氧基。

[0038] “卤素”指的是氟、氯、溴或碘。

[0039] “纸强度”意指纸材料的性质,并且可以尤其以干强度和/或湿强度来表示。干强度

是由干纸张呈现出的抗张强度,所述干纸张通常在测试之前被调节为处于均匀的湿度和室温的条件。湿强度是在测试之前已经用水润湿的纸张呈现出的抗张强度。

[0040] 如本文所使用,术语“纸”或“纸产品”(这两个术语被可交换地使用)应被理解为包括包含纸纤维的片材,并且还可以包含其他材料。合适的纸纤维包括天然纤维和合成纤维,例如纤维素纤维、造纸中使用的所有种类的木纤维、其他植物纤维比如棉纤维、源自再生纸的纤维;和合成纤维,比如人造丝、尼龙、玻璃纤维、或聚烯烃纤维。纸产品可以仅由天然纤维、仅由合成纤维、或由天然纤维和合成纤维的混合物组成。例如,在纸产品的制备中,纸幅或纸材料可以用合成纤维比如尼龙或玻璃纤维加固。或纸产品可以用非纤维材料比如塑料、聚合物、树脂、或洗液浸渍。如本文所使用,术语“纸幅(paperweb)”和“幅(web)”被理解为包括正在形成和已经形成的、包含纸纤维的纸张材料、纸和纸材料。纸产品可以为涂覆的、层压的或复合纸材料。纸产品可以是漂白的或未漂白的。

[0041] 纸可以包括但不限于:书写纸和印刷纸(例如,未涂覆的机械纸、涂覆的不含机械木浆的纸(coated free sheet)、涂覆的机械纸、未涂覆的不含机械木浆的纸、以及类似的)、工业用纸、所有种类的棉纸、纸板、卡纸板、包装用纸(例如,未漂白的牛皮纸、漂白的牛皮纸)、包装纸、纸胶带、纸袋、纸布、纸巾、壁纸、地毯底布、纸过滤器、纸垫、装饰纸、饱和且层压的纸、覆饰纸(facing paper)、一次性亚麻布和服装、以及类似物。

[0042] 纸可以包括棉纸产品。棉纸产品包括卫生纸、家用棉纸、工业棉纸、面巾纸、化妆纸、柔软棉纸、吸收性棉纸、加药棉纸、厕纸、纸巾、纸餐巾、纸布、纸亚麻布(paper linen)、以及类似的。

[0043] 常用的纸产品包括印刷级(例如,新闻纸、目录、出版物、纸币、文件、圣经、债券、账簿、信纸)、工业级(例如,袋、挂面纸板(linerboard)、瓦楞芯纸(corrugating medium)、工作用纸、防油纸、玻璃纸)、以及棉纸级(卫生纸、纸巾、电容器纸、包装纸)。

[0044] 棉纸可以为毛毡压制的棉纸、图案致密化的棉纸、或高散装的未压实的棉纸。棉纸可以被表征为:绉绸化的(creped)或未绉绸化的;具有均匀或多层的构造;分层的或不分层的(掺和的);和/或一股、两股或三股或更多股。棉纸可以包括柔软且吸收性的棉纸产品,比如消费者棉纸产品(consumer tissue product)。

[0045] 纸板比常规的纸更厚、更重且更少柔性。多种硬木和软木树种被用来通过使纤维与木材基质分离的机械工艺和化学工艺来生产纸浆。纸板可以包括但不限于:半化学纸板、挂面纸板、盒纸板、瓦楞芯纸、折叠箱板、以及纸箱板(cartonboard)。

[0046] 纸可以指的是纸产品,比如干纸板、高级纸、纸巾、棉纸、以及新闻纸产品。干纸板应用包括衬垫、瓦楞芯纸、漂白的和未漂白的干纸板。

[0047] 纸可以包括纸箱板、盒纸板和特别的板/纸。纸可以包括箱板、折叠箱板、未漂白的牛皮纸板、再生纸板、食品包装纸板、白浆衬里的粗纸板(white lined chipboard)、实心漂白的纸板、实心未漂白的纸板、液体纸板、挂面纸板、瓦楞芯板、芯层用纸板、壁纸原纸(wallpaperbase)、灰泥纸板(plaster board)、装订厂纸板、木浆纸板、麻布袋纸板、涂覆纸板、以及类似的。

[0048] “纸浆”指的是含纤维的纤维素材料。用于生产纸浆的合适的纤维全部是常规等级的,例如机械纸浆、漂白和未漂白的化学纸浆、再生纸浆和从所有一年生植物中获得的纸料。机械纸浆包括例如磨木纸浆、热机械纸浆(TMP)、化学热磨机械纸浆(CTMP)、漂白的化学

热磨机械纸浆(BCTMP)、碱性过氧化氢机械纸浆(APMP)、通过加压研磨生产的磨木纸浆、半化学纸浆、高收率化学纸浆和盘磨机械纸浆(RMP)。合适的化学纸浆的实例为硫酸盐纸浆、亚硫酸盐纸浆和苏打纸浆。特别地可以使用也被称为未漂白的牛皮纸浆的未漂白的化学纸浆。

[0049] “纸浆浆体”指纸浆和水的混合物。纸浆浆体实际上使用可以部分地或完全地从造纸机中再循环的水来制备。水可以为处理过的或未处理的白水或这类水质的混合物。纸浆浆体可以包含干扰物质(例如填料)。纸的填料含量可以多达按重量计约40%。合适的填料为例如粘土、高岭土、天然和沉淀的白垩、二氧化钛、滑石、硫酸钙、硫酸钡、氧化铝、缎光白或所陈述的填料的混合物。

[0050] “造纸工艺”是从纸浆制造纸产品的方法,所述方法尤其包括:形成可以包括纤维素纤维的含水纸浆浆体,使纸浆浆体排水以形成薄片,并且干燥薄片。从造纸的配料(furnish)开始的形成、排水、以及干燥的步骤可以以本领域技术人员通常已知的任何常规方式来进行。

[0051] 一般讨论

[0052] 本文描述的多种示例性的实施方案包括纸材料,所述纸材料可以通过用包括阴离子型聚丙烯酰胺树脂和醛官能化的聚合物树脂的处理组合物处理纤维素纤维或含水纸浆浆体、并且之后形成纸幅并且干燥纸幅以形成纸来形成。在示例性的实施方案中,阴离子型聚丙烯酰胺与包含醛的聚合物的络合物具有净阳离子电荷。在示例性的处理组合物中,包含醛的聚合物可以为在基础聚合物中具有多于10wt%的阳离子型单体的乙二醛化的聚丙烯酰胺(GPAM)。

[0053] 示例性的处理组合物可以提供优越的助留性能和强度特性。虽然不意图受理论束缚,阴离子型聚丙烯酰胺树脂和醛官能化的聚合物树脂的组分可以通过静电相互作用和共价键合形成络合物。相比之下,常规的体系仅通过静电相互作用相互作用。阴离子型聚丙烯酰胺树脂和醛官能化的聚合物树脂的组分之间的强相互作用提供超过其他处理组合物的意料之外且惊人的助留和强度性能。在示例性的实施方案中,相对于未处理的纤维素纤维或含水纸浆浆体,处理过的纤维素纤维或含水纸浆浆体可以示出在纸幅中的改进的纤维助留和/或颗粒助留(例如,填料以及类似物)(本文中也被称为“纤维/颗粒”助留)。在示例性的实施方案中,相对于未处理的纤维素纤维或含水纸浆浆体,改进的助留为约1%至约90%。

[0054] 根据示例性的实施方案,相对于未处理的纤维素纤维或含水纸浆浆体,处理过的纤维素纤维或含水纸浆浆体可以示出改进的纤维脱水速率。示例性的处理组合物可以被用来增加纸的干燥强度并且增强细粉和填料的固定。

[0055] 在示例性的实施方案中,阴离子型聚丙烯酰胺树脂可以为阴离子型单体和非离子型单体比如丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺的共聚物。合适的阴离子型单体的实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酰胺2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸盐(AMPS)、苯乙烯磺酸、以及其混合物以及它们的相应的水溶性或可分散的碱金属盐和铵盐。在此公开内容的实施方案中有用的阴离子型高分子量聚合物还可以是:水解的丙烯酰胺聚合物;或丙烯酰胺或其同系物比如甲基丙烯酰胺与丙烯酸或其同系物比如甲基丙烯酸的共聚物;或丙烯酰胺或其同系物比如甲基丙烯酰胺与此类乙烯基单体如马来酸、衣康酸、乙烯基磺酸的聚合物或其他的包

含磺酸盐的单体的聚合物的共聚物。阴离子型聚合物可以包含磺酸盐或磷酸盐官能团或其混合物,并且可以通过衍生化聚丙烯酰胺或聚甲基丙烯酸酰胺聚合物或共聚物来制备。最优选的高分子量阴离子型絮凝剂为丙烯酸/丙烯酰胺共聚物和包含磺酸盐的聚合物比如通过使此类单体如2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、丙烯酰胺甲磺酸、丙烯酰胺乙磺酸以及2-羟基-3-丙烯酰胺丙磺酸与丙烯酰胺或其他非离子型乙烯基单体聚合制备的那些。当在本文中使用时,阴离子型乙烯基单体的聚合物和共聚物可以包含仅仅1摩尔百分比的带阴离子电荷的单体、并且优选地至少10摩尔百分比的阴离子型单体。此外,特定的阴离子聚合物的使用选择可以取决于配料、填料、水质、纸等级以及类似的。

[0056] 示例性的阴离子型聚丙烯酰胺树脂还可以包括不同于上文描述的单体的单体,更特别地包括非离子型单体和阳离子型单体,只要聚合物的净电荷为阴离子的。非离子型单体的实例包括:二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酸酯,比如(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯;二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺,比如二烷基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺;和N-乙烯基甲酰胺、苯乙烯、丙烯腈、乙酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯以及类似的。有用的合适的阳离子型乙烯基单体对本领域的技术人员可能是众所周知的。这些材料包括:甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEM)、丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEA)、丙烯酸二乙氨基乙酯(DEAEA)、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯(DEAEM)、或用硫酸二甲酯或甲基氯制成的其季铵形式;曼尼希反应改性的聚丙烯酰胺;二烯丙基环己基胺盐酸盐(DACHAHC1);二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC);甲基丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵(MAPTAC);乙烯基吡啶;乙烯基咪唑;以及烯丙胺(ALA)。

[0057] 示例性的阴离子型聚丙烯酰胺树脂可以具有高于1或高于1.5或高于1.8的标准粘度。在示例性的实施方案中,阴离子型聚丙烯酰胺树脂可以具有约1wt%至约100wt%或约5wt%至约70wt%或约10wt%至约50wt%的电荷密度。

[0058] 示例性的醛官能化的聚合物树脂可以通过使包括一个或更多个羟基、氨基或酰胺基的聚合物与一种或更多种醛反应来产生。示例性的聚合的醛官能化的聚合物树脂可以包括乙二醛化的聚丙烯酰胺、富含醛的纤维素、醛官能的多糖或醛官能的阳离子型、阴离子型或非离子型淀粉。示例性的材料包括在美国专利第4,129,722号中公开的那些,其通过引用被并入本文。可商购的可溶性的阳离子型醛官能的淀粉的实例为由National Starch出售的Cobond® 1000。另外的示例性的醛官能化的聚合物可以包括:醛聚合物,比如在美国专利第5,085,736号、美国专利第6,274,667号、以及美国专利第6,224,714号中公开的那些,其全部通过引用被并入本文;以及WO 00/43428的那些和在WO 00/50462 A1和WO 01/34903 A1中描述的醛官能的纤维素。在示例性的实施方案中,聚合的醛官能树脂可以具有约10,000Da或更大、约100,000Da或更大、或约500,000Da或更大的分子量。可选择地,聚合的醛官能化的树脂可以具有低于约200,000Da、比如低于约60,000Da的分子量。

[0059] 醛官能化的聚合物的另外的实例可以包括二醛瓜尔胶、如在W001/83887中公开的还包含羧基的醛官能添加剂、二醛菊粉、以及W000/11046的二醛改性的阴离子型聚丙烯酰胺和两性聚丙烯酰胺,这些中的每个通过引用被并入本文。另外示例性的醛官能化的聚合物是包含醛的表面活性剂,比如在美国专利第6,306,249号中公开的那些,其通过引用被并入本文。

[0060] 当在示例性的实施方案中使用时,醛官能化的聚合物可以具有每100克聚合物至

少约5毫当量(meq)的醛、至少约10meq的醛、约20meq的醛或更大、或每100克聚合物约25meq的醛或更大。

[0061] 示例性的聚合的醛官能化的聚合物可以为乙二醛化的聚丙烯酰胺,比如,如在美国专利第3,556,932号、美国专利第3,556,933号、美国专利第4,605,702号、美国专利第7,828,934号和美国专利申请2008/0308242中描述的阳离子型乙二醛化的聚丙烯酰胺,这些中的每个通过引用被并入本文。这类化合物包括来自Helsinki,Finland的Kemira Chemicals的FENNOBOND™ 3000和PAREZ™ 745、由Wilmington,Del的Hercules,Inc.制造的HERCOBOND™ 1366。

[0062] 示例性的醛官能化的聚合物是具有超过约0.03:1、超过约0.10:1、或超过约0.15:1的取代的乙二醛基的数目与乙二醛反应性的酰胺基的数目的比率的乙二醛化的聚丙烯酰胺树脂。

[0063] 示例性的醛官能化的聚合物可以是使丙烯酰胺与二甲基二烯丙基氯化铵的重量比少于90:10、或少于85:15、或少于80:20的具有聚丙烯酰胺骨架的乙二醛化的聚丙烯酰胺树脂。在示例性的实施方案中,聚丙烯酰胺骨架的重均分子量可以是约250,000Da或更少、约150,000Da或更少、或约100,000Da或更少。对于按重量计40%的水溶液,聚丙烯酰胺骨架的布鲁克菲尔德粘度(Brookfield viscosity)可以是约10cps至10,000cps、约25cps至5000cps、约50cps至2000cps。

[0064] 在示例性的实施方案中,阴离子型聚丙烯酰胺树脂和醛官能化的聚合物树脂的络合物具有净阳离子电荷。在示例性的实施方案中,阴离子型聚丙烯酰胺树脂和醛官能化的聚合物树脂的重量比可以是约1:100至约100:1、或约1:50至约50:1、或约1:20至约20:1。应注意的是,在示例性的实施方案中,该比率可以被修改以提供如必需的或期望的性能和/或成本特性。

[0065] 示例性的处理组合物还可以包括以下中的一种或更多种:阳离子型促凝剂或淀粉。在示例性的实施方案中,阳离子型促凝剂可以包括无机促凝剂、有机促凝剂、或其组合。示例性的无机促凝剂包括明矾、聚氯化铝(PAC)和聚氯化铝硅酸盐。示例性的有机促凝剂包括:聚DADMAC;DADMAC的共聚物;阳离子型聚丙烯酰胺;聚DIMAPA;二甲胺和表氯醇的缩合共聚物;二甲胺、表氯醇和乙二胺的缩合共聚物;聚酰胺-胺表氯醇(polyamidoamine epichlorohydrin);聚胺表氯醇;聚胺聚酰胺-胺表氯醇(polyamine polyamidoamine epichlorohydrin);包含乙烯胺的聚合物;聚乙烯亚胺(PEI);包含PEI的聚合物;壳聚糖;和阳离子型瓜尔胶。示例性的淀粉包括阳离子型淀粉、阴离子型淀粉和/或两性淀粉,比如通过衍生化淀粉可容易得到的那些。示例性的淀粉包括但不限于:玉米淀粉、糯玉米淀粉、土豆淀粉、小麦淀粉、木薯淀粉、或米淀粉、或类似物。在某些实施方案中,处理组合物包括具有0.001%至0.5%的取代度(DS)的淀粉(阳离子、阴离子和/或两性的)。在其他的实施方案中,处理组合物可以包括具有0.03%至0.4%的DS的淀粉。在还其他的实施方案中,处理组合物可以包括具有0.04至0.3的DS的淀粉。

[0066] 示例性的处理组合物还可以包括一种或更多种阳离子型聚合物絮凝剂。示例性的聚合物絮凝剂包括水溶性阳离子型乙烯基单体的均聚物以及水溶性阳离子型乙烯基单体与非离子型单体比如丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺的共聚物。聚合物可以包含仅一种阳离子型乙烯基单体,或可以包含超过一种的阳离子型乙烯基单体。可选择地,某些聚合物在聚合之

后可以被改性或衍生化,比如聚丙烯酰胺通过曼尼希反应以产生在本公开内容的实施方案中有用的阳离子型乙烯基单体。聚合物可以已经从仅仅1摩尔百分比的阳离子型单体至100摩尔百分比的阳离子型单体制备,或从后聚合改性的聚合物上的阳离子改性的官能团制备。示例性的阳离子型絮凝剂可以具有至少5摩尔百分比的阳离子型乙烯基单体或官能团、或至少10重量百分比的阳离子型乙烯基单体或官能团。在制造示例性的实施方案的带阳离子电荷的(cationically charged)乙烯基加成共聚物和均聚物中有用的合适的阳离子型乙烯基单体对本领域技术人员可能是众所周知的。示例性的乙烯基单体包括:甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEM)、丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEA)、丙烯酸二乙氨基乙酯(DEAEA)、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯(DEAEM)、或用硫酸二甲酯或甲基氯制造的其季铵形式;曼尼希反应改性的聚丙烯酰胺;二烯丙基环己基胺盐酸盐(DACHAHC1);二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC);甲基丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵(MAPTAC);以及烯丙胺(ALA)。在基于阳离子型聚合物的助留程序的领域中的技术人员可以容易地理解,特定聚合物的选择可以取决于纸系统的一种或更多种性质,包括例如配料、填料、等级、以及水质。

[0067] 示例性的处理组合物中的一种或更多种可以被提供至可以用来产生纸产品的纸浆浆体。因此,处理组合物可以被分散到产生的纸产品中的各处。

[0068] 示例性的处理组合物(或其一种或更多种组分)可以被应用于纤维素纤维、含纤维的浆体、或单种纤维。根据示例性的实施方案,处理组合物(或其一种或更多种组分)可以以水溶液、悬浮液、浆体的形式应用,或作为干试剂(若有必要或有需要时)应用,这取决于特定的应用。在一个示例性的实施方案中,作为干试剂的处理组合物可以被提供足以允许处理组合物的组分的相互作用的水。

[0069] 在示例性的实施方案中,处理组合物的单独的组分可以首先组合并且然后应用于纤维素纤维。在另一个示例性的实施方案中,单独的组分可以以任何顺序相继地应用。在另一个示例性的实施方案中,单独的组分的组可以组合并且然后同时或相继地应用于纤维素纤维。

[0070] 仅通过实例的方式,处理组合物(或其一种或更多种组分)可以通过以下方法中的任一种或其组合来应用。

[0071] 示例性的方法可以包括在进入流浆箱(headbox)之前将处理组合物(或其一种或更多种组分)直接添加到含纤维的浆体中,比如通过将组分注入到浆体中。在示例性的实施方案中,浆体可以是处理组合物的约0.05%至约50%、约0.1%至约10%、约0.15%至约5%、或约0.2%至约4%。

[0072] 示例性的方法可以包括将处理组合物(或其一种或更多种组分)喷涂到纤维幅上。例如,喷雾嘴可以被安装在移动的纸幅的上方,以将期望剂量的溶液应用到可能为湿润或大体干燥的幅。

[0073] 示例性的方法可以包括通过喷涂或其他手段将处理组合物(或其一种或更多种组分)应用到移动的带或织物,所述移动的带或织物转而接触棉纸幅以将化学品应用于幅,比如在WO 01/49937中公开的。

[0074] 示例性的方法可以包括将处理组合物(或其一种或更多种组分)印刷到幅上,比如通过胶版印刷、照相凹版印刷、柔性版印刷、喷墨印刷、任何种类的数码印刷、以及类似的。

[0075] 示例性的方法可以包括将处理组合物(或其一种或更多种组分)涂覆到幅的一个

或两个表面上,比如刮涂、气刀涂覆、短驻留涂覆、铸涂、以及类似的。

[0076] 示例性的方法可以包括从模头挤压以溶液、分散液或乳液、或粘性混合物的形式的处理组合物(或其一种或更多种组分)。

[0077] 示例性的方法可以包括将处理组合物(或其一种或更多种组分)应用于个别化的纤维。例如,碎磨或急骤干燥的纤维可以被夹带于与化合物的气雾剂或喷雾剂组合的气流中,以在并入幅或其他纤维产品中之前处理单根纤维。

[0078] 示例性的方法可以包括用处理组合物(或其一种或更多种组分)的溶液或浆体浸渍湿的幅或干燥的幅,其中处理组合物(或其一种或更多种组分)渗透明显的距离到幅的厚度内,比如幅的厚度的约20%或更多、幅的厚度的约30%或更多、以及幅的厚度的约70%或更多,包括在遍及幅厚度的全部范围中完全渗透幅。

[0079] 用于浸渍湿润的幅的示例性的方法可以包括使用由Black Clawson Corp., Watertown, N.Y.生产的Hydra-Sizer®系统,如在“New Technology to Apply Starch and Other Additives”Pulp and Paper Canada, 100(2):T42-T44(1999年2月)中描述的。此系统包括模具、可调节的支撑结构、集料器(catch pan)、以及添加剂供应系统。产生下行的液体或浆体的薄幕,所述薄幕接触在其下方的移动的幅。据称,涂覆材料的应用剂量的宽范围可以良好的运转性能(runnability)实现。系统还可以被应用于幕涂相对干燥的幅,比如刚好在绉绸化之前或之后的幅。

[0080] 示例性的方法可以包括将处理组合物(或其一种或更多种组分)泡沫应用于纤维幅(例如,泡沫精加工),用于局部应用或用于在压差的影响下将添加剂浸渍到幅内(例如,泡沫的真空辅助浸渍)。添加剂(比如粘合剂)的泡沫应用原则在以下出版物中描述:F.Clifford,“Foam Finishing Technology:The Controlled Application of Chemicals to a Moving Substrate”,Textile Chemist and Colorist,第10卷,第12期,1978,第37-40页;C.W.Aurich,“Uniqueness in Foam Application”,Proc.1992Tappi Nonwovens Conference,Tappi Press,Atlanta,Georgia,1992,第15-19页;W.Hartmann,“Application Techniques for Foam Dyeing&Finishing”,Canadian Textile Journal,1980年4月,第55页;美国专利第4,297,860号;以及美国专利第4,773,110号,这些中的每个通过引用被并入本文。

[0081] 示例性的方法可以包括将包含处理组合物(或其一种或更多种组分)的溶液填补到现有的纤维幅中。

[0082] 示例性的方法可以包括将处理组合物(或其一种或更多种组分)的溶液辊流体进料以应用于幅。

[0083] 当应用于纸幅的表面时,本公开内容的示例性的实施方案可以包括在杨克干燥(Yankee drying)之前或在干燥中将处理组合物(或其一种或更多种组分)局部应用于萌芽期的(embryonic)幅上。

[0084] 在示例性的实施方案中,对于任何处理组合物,处理组合物的应用水平可以是相对于幅的干质量的按重量计约0.05%至约10%。在示例性的实施方案中,应用水平可以为约0.05%至约4%、或约0.1%至约2%。更高或更低的应用水平也在实施方案的范围内。在某些实施方案中,例如,可以考虑从约5%至约50%或更高的应用水平。

[0085] 当与幅或与纤维素纤维组合时,示例性的处理组合物可以具有任何pH,然而在多

个实施方案中,期望的是,在溶液中与幅或与纤维接触的脱水/处理组合物具有低于约10、约9、约8或约7的pH,比如约2至约8、约2至约7、约3至约6、以及约3至约5.5。可选择地,pH范围可以为约5至约9、约5.5至约8.5、或约6至约8。这些pH值可以适用于在接触幅或纤维之前的处理组合物聚合物的组分中的一种或更多种、或适用于在干燥之前与幅或纤维接触的脱水/处理组合物的混合物。

[0086] 在示例性的实施方案中,在处理组合物被应用于现有的幅比如湿润的萌芽期幅之前,幅的固体水平可以为约10%或更高(即,幅包含约10克干固体和90克水,比如约以下固体水平中的任一种或更高:约12%、约15%、约18%、约20%、约25%、约30%、约35%、约40%、约45%、约50%、约60%、约75%、约80%、约90%、约95%、约98%和约99%,伴随着约30%至约100%、或约65%至约90%的示例性的范围)。

[0087] 忽略除了处理组合物之外的化合物的存在并且专注于处理组合物在幅中的分布,本领域技术人员可以认识到,处理组合物(包括一种或更多种组分和/或其衍生物)可以以很多种方式分布。例如,处理组合物可以均匀地分布,或以图案存在于幅中,或选择性地存在于一个表面上或多层幅的一层中。在多层幅中,纸幅的整个厚度可以经受本文描述的处理组合物和其他化学处理的应用,或每个单独的层可以独立地用本公开内容的处理组合物和其他化学处理来处理或未处理。在示例性的实施方案中,处理组合物主要应用于多层幅中的一层。可选择地,至少一层用明显少于其他层的处理组合物来处理。例如,内层可以充当处理层。

[0088] 示例性的处理组合物还可以选择性地与多种纤维类型中的一种相结合,并且可以被吸附或化学吸附到一种或更多种纤维类型的表面上。例如,漂白的牛皮纸纤维对于处理组合物可以具有比可能存在的合成纤维更高的亲和力。

[0089] 在示例性的实施方案中,某些化学分布可以发生于图案致密化的幅中,比如在以下的美国专利第4,514,345号、美国专利第4,528,239号、美国专利第5,098,522号、美国专利第5,260,171号、美国专利第5,275,700号、美国专利第5,328,565号、美国专利第5,334,289号、美国专利第5,431,786号、美国专利第5,496,624号、美国专利第5,500,277号、美国专利第5,514,523号、美国专利第5,554,467号、美国专利第5,566,724号、美国专利第5,624,790号和美国专利第5,628,876号中的任一个中公开的幅,这些专利的公开内容在它们与本文不矛盾的程度通过引用被并入本文。

[0090] 示例性的处理组合物或其他化学品可以在幅的致密化区域(例如,对应于通过抵靠杨克干燥器按压幅的印刻织物压缩的幅的区域的致密化网络,其中致密化网络可以向三维幅提供良好的抗张强度)中选择性地集中。当致密化区域已经抵靠热干燥器表面印刻然而幅仍足够湿润以允许当一部分幅被干燥时借助于毛细管力使纤维之间的液体的迁移发生时,这特别如此。在此情况下,处理组合物水溶液的迁移可以使处理组合物朝向经历最快速干燥或最高水平的热传递的致密化区域移动。

[0091] 在干燥期间在显微水平下的化学迁移的原则在文献中被充分证实。参见例如A.C.Dreshfield,“The Drying of Paper”,Tappi Journal,第39卷,第7期,1956,第449-455页;A.A.Robertson,“The Physical Properties of Wet Webs.Part I”,Tappi Journal,第42卷,第12期,1959,第969-978页;美国专利第5,336,373号和美国专利第6,210,528号,这些中的每个通过引用被并入本文。

[0092] 不希望受理论束缚,相信化学迁移可以在干燥期间当幅的初始固体含量(干燥水平)低于约60%(例如,少于约65%、约63%、约60%、约55%、约50%、约45%、约40%、约35%、约30%和约27%中的任一种,比如比如约30%至约60%或约40%至约60%)时发生。化学迁移的程度可以取决于例如纤维的表面化学、所涉及的化学品、干燥的细节、幅的结构等等。在另一方面,如果具有低于约60%的固体含量的幅被充分干燥到高的干燥水平,比如约60%固体、约70%固体和约80%固体(例如,从约65%固体至99%固体、或从70%固体至87%固体)中的至少任一种,那么安置于偏转导管上方的幅区域(即,图案致密化的幅的体积大的“圆顶(dome)”)可以具有比致密化区域更高浓度的处理组合物或其他水溶性化学品,因为干燥倾向于首先在空气可以容易地通过的幅区域中发生,并且毛细管芯吸可以将流体从幅的邻近部分带到其中干燥发生得最迅速的区域。简而言之,取决于如何进行干燥,水溶性试剂可以以相对较高的浓度(相比于幅的其他部分)存在于致密化区域或更少致密化的区域(“圆顶”)中。

[0093] 示例性的处理组合物(或其一种或更多种组分或其衍生物)也可以大体均匀地存在于幅中,或在致密化或未致密化区域中至少没有以选择性的浓度存在。

[0094] 根据示例性的方法,纸浆浆体和工艺的条件(例如,纸浆浆体的温度、预混合组分的温度、预混合组分的时间、纸溶液的浓度、固体共混合以及类似的)可以在必要时或需要时改变,这取决于待被形成的特定的纸产品、形成的纸产品的特性以及类似的。在实施方案中,当处理组合物被添加至纸浆浆体时,纸浆浆体的温度可以为约10°C至80°C。在实施方案中,工艺变量可以在必要时或需要时修改,所述工艺变量包括例如预混合组分的温度、预混合组分的时间和纸浆浆体的浓度。

[0095] 在多种示例性的实施方案中,纸可以通过用如本文描述的处理组合物处理纤维素纤维或含水纸浆浆体来形成。纸可以使用包括本文描述的那些的一种或更多种方法来形成。

[0096] 实施例

[0097] 现已描述实施方案,一般来说,实施例描述某些另外的实施方案。虽然结合实施例和相应的文本和图来描述实施方案,不意图将本公开内容的实施方案限制于这些描述。相反,意图涵盖被包括在示例性的实施方案的精神和范围内的所有备选、修改和等效物。

[0098] 电荷滴定

[0099] 使用Mutek PCD-03滴定仪来测定聚合物电荷密度。阳离子滴定剂为0.001N聚(二甲基二烯丙基氯化铵),并且阴离子滴定剂为0.001N聚(乙烯基硫酸盐)。在典型的实验中,添加0.2mL至0.5mL的聚合物溶液(1wt%)到滴定管中并且用10mL去离子水稀释。然后,对于阴离子聚合物pH被调节至7.5并且对于阳离子聚合物pH被调节至4.0。然后,缓慢添加带相反电荷的滴定剂直到电荷指示器达到终点(中性电荷),其中消耗的滴定剂的量被用来计算聚合物电荷密度(mEq/g)。

[0100] 标准粘度(SV)

[0101] 在此研究中应用标准粘度方法来表征线性聚合物分子量。标准粘度指的是在1MNaCl中的0.100wt%活性聚合物的粘度(以cps)。较高的标准指示较高的分子量。对于典型的标准粘度测定,纯的产品(乳液、干燥或溶液)首先在去离子水中被稀释至0.2wt%的浓度,并且使用闪式混合器(Lightning mixer)在室温下搅拌45分钟。然后,产品被进一步稀

释至在1M NaCl溶液中的0.1%并且被搅拌持续另外的5分钟。对于阴离子型絮凝剂,溶液的pH被调节至8.0-8.5并且对于阳离子型絮凝剂,溶液的pH被调节至<7.0。最终的溶液被滤过尼龙过滤器,并且使用具有ULA适配器和转子设置的布鲁克菲尔德DV-II粘度计来测量其粘度。

[0102] 乙二醛化的聚丙烯酰胺样品

[0103] 三种乙二醛化的聚丙烯酰胺(GPAM)样品通过聚(丙烯酰胺-共-二甲基二烯丙基氯化铵)基础聚合物与乙二醛之间的交联反应来制备,如在美国专利3,556,932和4,605,702以及美国专利申请出版物2008/0308242和2009/0071618(这些中的每个通过引用被并入本文)中讨论的。表1示出三种GPAM样品的性质。

[0104] 表1.GPAM的性质

[0105]

样品	基础聚合物 Mw(Da)	基础聚合物 DADMAC的含 量(wt%)	乙二醛/基 础聚合物的 重量比	GPAM的 活性含量 (wt%)	GPAM的 粘度(cps)	GPAM的电 荷密度 (meq/g)
GPAMA	12000	10	3:10	7	20	+0.3
GPAMB	10000	30	3:10	12	28	+1.2
GPAMC	10000	58	3:10	14	22	+2.3

[0106] 高分子量絮凝剂

[0107] 来自Kemira Chemicals的多种商业絮凝剂与GPAM样品组合来评估,并且它们的性质被概括在表2中。分子量通常被视为絮凝剂的重要性质,并且较高的分子量通常产生优越的助留/排水性能。在此研究中选择广泛范围的商业APAM样品来研究APAM分子量对助留/排水的影响。APAM 1具有对应于8.2的SV的最高的分子量。相比之下,以明显较低的分子量产生商业CPAM絮凝剂。在此研究中使用的最高分子量的CPAM具有4.3的SV。

[0108] 表2.絮凝剂的性质

絮凝剂	描述	电荷含量	电荷密度 (mEq/g)	标准粘度 (cps)
APAM 1(1883)	丙烯酸和丙烯酰胺的共 聚物乳液	30 mol.%	-3.6	8.2
[0109] APAM 2 (85)	丙烯酸和丙烯酰胺的共 聚物溶液	10 mol.%	-1.2	1.2
APAM 3 (130V)	丙烯酸和丙烯酰胺的干 燥共聚物	30 mol.%	-3.6	7.3
APAM 4 (130)	丙烯酸和丙烯酰胺的干 燥共聚物	30 mol.%	-3.6	5.5

	APAM 5 (786)	丙烯酸和丙烯酰胺的共聚物溶液	30 mol.%	-3.6	1.3
[0110]	CPAM 1	丙烯酸二甲氨基乙酯甲基氯季盐 (dimethylaminoethyl acrylate methyl chloride quaternary salt)和丙烯酰胺的干燥共聚物	8 mol.%	NA	3.5
	CPAM 2	丙烯酸二甲氨基乙酯甲基氯季盐和丙烯酰胺的干燥共聚物	8 mol.%	NA	4.3

[0111] 对比阳离子型促凝剂

[0112] 在此研究中,测试两种常用的商业阳离子型促凝剂以与GPAM样品相比。表3概括这两种促凝剂的性质。

[0113] 表3. 阳离子型促凝剂的性质

[0114]

化学	电荷密度(mEq/g)	描述
聚胺	6.5	二甲胺、表氯醇和乙二胺的共聚物, 50%, 粘度=300 cps。
聚 DADMAC	6.0	聚二烯丙基二甲基氯化铵 20%, 粘度=850 cps

[0115] 包含约2%至约5%的干质量的纸浆配料从多种造纸机中获得并且用来自相同机器的白水稀释至最终的0.8%-0.9%的干质量。使用0.5N的氢氧化钠或盐酸将pH调节至7.0至8.0。乙二醛化的聚丙烯酰胺和阴离子型聚丙烯酰胺的另外的剂量基于干化学品质量和干纤维质量。DFR 05(BTG Americas)被用于评估。约1000mL的稀释的纸浆配料被放置于DFR05中用于化学处理。搅拌器被设置为在800RPM下持续25秒的总混合时间。

[0116] 详细的接触时间和化学品添加顺序如下示出:

[0117] @0秒 启动搅拌器

[0118] @5秒 GPAM/促凝剂

[0119] @15秒 絮凝剂

[0120] @25秒 停止搅拌器并且排出纸浆

[0121] 在搅拌器停止之后,处理过的纸浆通过40目或50目的筛过滤。在80秒后收集的滤液的量或收集700g的滤液的时间被记录为排水速率的指示。滤液的浊度通过HACH 2100P来测量并且用作为用于助留的指示。

[0122] 手抄纸的制备

[0123] 使用漂白的硬木和漂白的软木的纸浆混合物来制备手抄纸。去离子水被用于配料制备,添加另外的150ppm的硫酸钠和35ppm的氯化钙。虽然用顶置式搅动器混合,包含8.7g纤维素纤维的一批0.6%固体用被去离子水稀释到1%重量%的多种强度剂样品(下面描述)处理。在添加强度剂之后,纸浆浆体被混合30秒。然后,使用标准(8" x 8")的Nobel&Woods手抄纸模具形成四个3g的纸张,以靶向521bs/3470ft²的基础重量。手抄纸在约15psig下被

压在气动辊式压制机的压印线(nip)中的毛毡之间并且在110°C下在旋转干燥器上被干燥。纸样品在110°C的温度下被烘箱固化10分钟,然后在标准的TAPPI控制室中被适应过夜。

[0124] 干抗张强度的测试

[0125] 抗张强度是通过将恒定的伸长速率应用于样品并且记录破坏样品需要的每单位宽度的力来测量。此程序参考TAPPI Test Method T494(2001),其通过引用被并入本文并且如描述地被修改。

[0126] 初始的湿抗张强度的测试

[0127] 这样的测试方法被用来测定已经与水接触2秒的纸或纸板的初始的湿抗张强度。1英寸宽的纸带样品被放置于张力测试机中并且通过漆刷用蒸馏水在两个带侧面上润湿。在2秒的接触时间之后,如TAPPI Test Method 494(2001)的6.8-6.10中所陈述地使带伸长。初始的湿抗张强度用于评估在加工或使用期间经受应力的棉纸产品、纸巾和其他纸在即刻润湿时的性能特性。此方法参考美国专利4,233,411,其通过引用被并入本文,并且如本文描述地被修改。

[0128] 永久的湿抗张强度的测试

[0129] 使用此测试方法来测定已经与水接触持续30分钟的延长期的纸或纸板的湿抗张强度。1英寸宽的纸带样品被浸泡在水中持续30分钟并且被放置于张力测试机中。如TAPPI Test Method 494(2001)的6.8-6.10中陈述地使带伸长。低的永久湿抗张强度指示,纸产品可以在无明显的机械能的情况下被再浆化于水中,或被容易地分散于水中而不堵塞污水系统。

[0130] 实施例1:用于100%回收混合的办公用纸的GPAM和APAM

[0131] 在此实施例中使用的配料为100%混合的办公用纸。此配料的pH为约7.0,并且电导率为约1300 μ S/cm。纤维的电动电势用Mutek ZDT06来测量并且被测量为-10.9mV。阳离子需求量用Mutek PCD03来测量并且被测量为183 μ Eq./L。选择APAM 1与GPAM一起使用,并且在表4中示出结果。单独使用的APAM 1不显示良好的助留和排水益处。然而,当与GPAM、尤其与带较高电荷的GPAM C一起使用时,存在非常强的协同作用。双组分程序的助留和排水两者皆比单独的GPAM或APAM 1明显更好。与单独使用的GPAM C相比,GPAM C和APAM 1的组合的排水被增加直到约42%,并且浊度被减少直到66.5%,如从表4中计算。

[0132] 表4.100%回收混合的办公用纸配料的助留/排水研究

[0133]

GPAM	APAM	GPAM/APAM 络合物的电荷 (Eq/吨纤维)	排水(g)	浊度(NTU)
4 磅/吨 GPAM C	/	/	413	221
4 磅/吨 GPAM C	0.67 磅/吨 APAM 1	+1.5	586	74.2
4 磅/吨 GPAM B	/	/	424	235
4 磅/吨 GPAM B/	0.67 磅/吨 APAM 1	+0.5	489	143
/	0.67 磅/吨 APAM 1	/	312	836
/	/	/	379	955

[0134] 实施例2:用于OCC纤维的GPAM和APAM

[0135] 在此实施例中使用的配料是来自用于包装级的旧瓦楞箱(OCC)中层(填料级)的100%回收的纤维。配料的pH为约7.8,并且电导率为约1350 μ S/cm。纤维的电动电势为-9.1mV并且阳离子需求量为446 μ Eq./L。在此实施例中,排水被记录为在80秒后收集的滤液的量。如表5中所示,只有4磅/吨的GPAM没有示出明显的排水益处。然而,当4磅/吨的GPAM B和GPAM C与0.67磅/吨的APAM 1一起使用时,对于助留(54%的改进)和排水(11.3%的改进)两者皆有明显的改进。此外,GPAM C示出比GPAM B更好的每干固体基础的结果。

[0136] 表5还示出助留/排水性能与添加的GPAM/APAM络合物的净电荷之间的非常强的相关性。与空白实验相比,在0.67磅/吨的APAM 1下,络合物的净负电荷减小排水速率。增加络合物的阳离子电荷含量导致明显的排水速率增加。在+3.1Eq/吨下,GPAM C+APAM 1络合物使排水速率增加12%。

[0137] 表5.100%OCC配料的助留/排水研究

[0138]

GPAM	APAM	GPAM/APAM 络合物的电荷 (Eq/吨纤维)	排水(g)	超过空白的 排水增加 (%)	浊度 (NTU)
/	/	/	679	/	545
4 磅/吨 GPAM C	/	/	683	1%	303
1.1 磅/吨 GPAM C	0.67 磅/吨 APAM 1	+0.1	684	1%	347
2 磅/吨 GPAM C	0.67 磅/吨 APAM 1	+1.0	741	9%	225
4 磅/吨 GPAM C	0.33 磅/吨 APAM 1	+3.6	731	8%	193
4 磅/吨 GPAM C	0.67 磅/吨 APAM 1	+3.1	760	12%	139
4 磅/吨 GPAM A	/	/	684	1%	381
4 磅/吨 GPAM A	0.67 磅/吨 APAM 1	-0.5	602	-11%	353
4 磅/吨 GPAM B	/	/	686	1%	311
2 磅/吨 GPAM B	0.67 磅/吨 APAM 1	0	656	-3%	294
4 磅/吨 GPAM B	0.67 磅/吨 APAM 1	+1.1	738	9%	193

[0139] 实施例3:与商业的阳离子型促凝剂相比的GPAM

[0140] 此实施例比较GPAM产品和两种常用的商业阳离子型促凝剂。在此实施例中使用的配料为来自包装纸板厂的100%OCC纤维,中层(填料级)。配料的pH为约7.5。纤维的电动电势为-11.3mV并且阳离子需求量为314 μ Eq./L。排水结果被报道为收集700克的滤液需要的时间。如表6中所示,当添加的GPAM和APAM的净电荷为阳离子时,GPAM C仍示出对干固体基础最好的总体助留和排水性能。即使聚胺和聚DADMAC具有明显较高的电荷密度并且化学添加剂的净电荷为更多阳离子,助留和排水性能劣于GPAM C。在此情况下,在此络合物中阳离子组分的高电荷密度的协同效应对于GPAM是独有的。从包含GPAM B的程序中发现类似的助留和排水性能。

[0141] 表6.GPAM样品与商业促凝剂的对比

[0142]

添加剂	APAM	GPAM/APAM 络合物的电荷(Eq/吨纤维)	排水(秒)	浊度(NTU)
/	/	/	68	511
1 磅/吨聚胺	0.67 磅/吨 APAM 1	+1.9	46	307
2 磅/吨聚胺	0.67 磅/吨 APAM 1	+4.8	42	236
1 磅/吨聚 DADMAC	0.67 磅/吨 APAM 1	+1.6	42	273
2 磅/吨聚 DADMAC	0.67 磅/吨 APAM 1	+4.3	47	195
4 磅/吨 GPAMA	0.67 磅/吨 APAM 1	-0.5	79	340
8 磅/吨 GPAMA	0.67 磅/吨 APAM 1	0	59	279
2 磅/吨 GPAMB	0.67 磅/吨 APAM 1	0	60	279
4 磅/吨 GPAMB	0.67 磅/吨 APAM 1	+1.1	40	172
2 磅/吨 GPAMC	0.67 磅/吨 APAM 1	+1.0	37	174
4 磅/吨 GPAMC	0.67 磅/吨 APAM 1	+3.1	39	108

[0143] 实施例4:絮凝剂的效果

[0144] 在此实施例中评估絮凝剂性质对助留/排水的效果,并且在表7中示出结果。在此实施例中使用的配料与实施例3中的相同。排水结果被报道为收集700克的滤液需要的时间。商业APAM产品可以以比商业的CPAM产品明显更高的分子量产生。因此,此研究中最高分子量的APAM样品具有8.2的SV,并且此研究中最高分子量的CPAM样品具有4.3的SV。首先,GPAM/APAM组合的助留/排水性能强有力地取决于APAM分子量。在四个测试的APAM样品中,最高分子量的APAM 1(SV=8.2)导致在0.33磅/吨APAM下的最高的排水速率和最高的助留百分比。第二最高分子量的APAM 3(SV=7.3)导致在0.67磅/吨APAM下的最高的排水速率和最高的助留百分比。相比之下,APAM 6(SV=1.3)仅提供正助留益处但提供负的排水影响。此外,GPAM/APAM组合示出优于GPAM/CPAM组合的助留/排水性能。与单独使用0.67磅/吨的CPAM 2相比,当与4磅/吨GPAM C一起使用时,0.67磅/吨的CPAM 2示出几乎没有区别的排水性能并且示出仅仅轻微的助留益处。与GPAM的协同效应仅对阴离子型PAM有效。

[0145] 表7. 絮凝剂对助留/排水的效果

[0146]

GPAM	絮凝剂	絮凝剂 SV(cps)	排水(秒)	浊度(NTU)
/	/	/	68	511
4 磅/吨 GPAM C	0.33 磅/吨 APAM 1	8.2	48	169
4 磅/吨 GPAM C	0.67 磅/吨 APAM 1	8.2	39	108
4 磅/吨 GPAM C	0.33 磅/吨 APAM 3	7.3	60	207
4 磅/吨 GPAM C	0.67 磅/吨 APAM 3	7.3	28	83
4 磅/吨 GPAM C	0.33 磅/吨 APAM 4	5.5	71	227
4 磅/吨 GPAM C	0.67 磅/吨 APAM 4	5.5	48	148
4 磅/吨 GPAM C	0.33 磅/吨 APAM 5	1.3	80	247
4 磅/吨 GPAM C	0.67 磅/吨 APAM 5	1.3	90	261
4 磅/吨 GPAM C	0.33 磅/吨 CPAM 1	3.5	65	209
4 磅/吨 GPAM C	0.67 磅/吨 CPAM 1	3.5	44	173
4 磅/吨 GPAM C	0.33 磅/吨 CPAM 2	4.3	67	248
4 磅/吨 GPAM C	0.67 磅/吨 CPAM 2	4.3	47	180
/	0.67 磅/吨 CPAM 2	4.3	47	382

[0147] 实施例5:GPAM/APAM对纸强度的影响

[0148] 已经被广泛接受的是,GPAM性能取决于纸浆悬浮液中的碱度水平。增加碱度水平通常降低由GPAM产品增加的纸强度。如表8中所示,在pH 7.5下在100ppm的碱度下,9磅/吨GPAMA不提供任何强度增加。相比之下,GPAM C和APAM 2的组合导致高的干抗张强度增加和高的湿抗张强度增加两者。此外,强度增加取决于GPAM与APAM的重量比。在1:1的比率下,纸产品示出最高的干抗张强度以及还有最高的湿抗张强度。

[0149] GPAM产品包含可以与APAM丙烯酰胺官能团共价反应的醛官能团。在混合时,阳离子的GPAM和APAM经由静电相互作用以及还有共价相互作用形成强的络合物。如表8中所表明,在最佳的GPAM/APAM比率下,此强的络合物形成提供最高的强度增加。在较低的比率下,没有足够的醛基来增加纸强度。在较高的比率下,没有足够的APAM与GPAM形成络合物。

[0150] 对于工业应用,常规的GPAM产品通常被应用于生产包装和纸板(P&B)纸级。那些级别的纤维来源常常为回收的旧瓦楞箱纸板(OCC),所述回收的旧瓦楞箱纸板(OCC)常常包含高填料含量和高碱度水平。在本申请中可以应用高电荷的GPAM和APAM的组合以进一步增强纸强度。此外,这样的新程序还可以被应用于增加生产速率,节省单独的助留/排水程序以及相关的泵送设备的成本。

[0151] 表8.GPAM/APAM对纸强度的影响

[0152]

样品	GPAM/APAM 络合物的电荷 (Eq/吨纤维)	干抗张强度 (磅/英寸 (lb/in))	干抗张强 度增加(%)	初始的湿 抗张强度 (磅/英寸)	永久的湿抗 张强度(磅/ 英寸)
空白		20.1±0.8	NA	0.9±0.1	0.3±0.1
9 磅/吨 GPAMA	/	19.3±0.5	0	0.8±0.1	0.5±0.1
6.8 磅/吨 GPAM C – 2.2 磅/吨 APAM 2	+5.9	24.1±0.9	19.9	1.5±0.6	1.4±0.1
4.5 磅/吨 GPAM C – 4.5 磅/吨 APAM 2	+2.2	24.5±0.5	21.9	1.9±0.1	1.7±0.1
3.2 磅/吨 GPAM C – 5.8 磅/吨 APAM 2	0	23.4±0.5	16.4%	1.0±0.1	0.5±0.1

[0153] 应注意的是,比率、浓度、量和其他数值数据在本文中可以有范围格式表示。应理解的是,为了便利和简洁,这种范围格式被使用并且因此应该以灵活的方式被解释为不仅包括作为范围的限值被明确叙述的数值,而且包括被包括在该范围内的所有个别数值或子范围,如同每个数值和子范围被明确叙述一样。举例而言,“约0.1%至约5%”的浓度范围应该被解释为不仅包括约0.1wt%至约5wt%的明确叙述的浓度,而且包括在指示的范围内的个别浓度(例如,1%、2%、3%和4%)和子范围(例如,0.5%、1.1%、2.2%、3.3%和4.4%)。在实施方案中,术语“约”可以包括根据提供的数值和使用的技术/系统/设备的传统舍入。此外,词组“约‘x’至‘y’”包括“约‘x’至约‘y’”。

[0154] 应强调的是,本公开内容的上文描述的实施方案仅仅是实施方式的可能的实例,并且仅为了清楚理解本公开内容的原则而陈述。可以对本公开内容的上文描述的实施方案进行多种变型和修改而实质上不脱离本公开内容的精神和原则。所有此类修改和变型在本文中被意图被包括在本公开内容的范围内并且通过以下的权利要求被保护。