



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108341912 A

(43)申请公布日 2018.07.31

(21)申请号 201810047174.1	<i>C08F 220/58</i> (2006.01)
(22)申请日 2018.01.18	<i>C08F 220/48</i> (2006.01)
(71)申请人 九洲生物技术(苏州)有限公司	<i>C08F 218/08</i> (2006.01)
地址 215021 江苏省苏州市工业园区星湖街218号生物纳米园	<i>C08F 220/54</i> (2006.01)
	<i>C08F 222/02</i> (2006.01)
	<i>C08F 220/20</i> (2006.01)
(72)发明人 詹新岭 张德合 戴玲 封玉凤	<i>C08F 220/32</i> (2006.01)
(74)专利代理机构 江苏圣典律师事务所 32237	<i>D21H 21/16</i> (2006.01)
代理人 王玉国	<i>D21H 21/18</i> (2006.01)
(51)Int.Cl.	
<i>C08F 251/00</i> (2006.01)	
<i>C08F 212/08</i> (2006.01)	
<i>C08F 220/18</i> (2006.01)	
<i>C08F 220/56</i> (2006.01)	
<i>C08F 220/34</i> (2006.01)	
<i>C08F 220/06</i> (2006.01)	

权利要求书2页 说明书12页

(54)发明名称

一种施胶增强剂的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种施胶增强剂的制备方法,将淀粉蒸煮、降粘处理后,通氮气,降温至60~80℃,加入引发剂,反应10~30分钟;分别滴加疏水性单体混合物、亲水性单体混合物溶液、内交联单体溶液和引发剂水溶液,控制滴加时间20~90分钟,期间反应温度控制在65℃~95℃;滴毕,控制温度在80℃~95℃反应10~60分钟,补加引发剂,继续在80℃~95℃反应30~90分钟,待反应器内无回流,25℃下粘度达到50~500mPa.s后,加终止剂,降温,加入外交联剂,调节pH值到4~6,即获得施胶增强剂。既可以用于浆内施胶,又可以用于表面施胶,具有增强效果好、施胶熟化速度快、抗返潮性好等特点。

1. 一种施胶增强剂的制备方法,其特征在于:将淀粉蒸煮、降粘处理后,通氮气,降温至60~80℃,加入引发剂,反应10~30分钟;分别滴加疏水性单体混合物、亲水性单体混合物溶液、内交联单体溶液和引发剂水溶液,控制滴加时间20~90分钟,期间反应温度控制在65℃~95℃;滴毕,控制温度在80℃~95℃反应10~60分钟,补加引发剂,继续在80℃~95℃反应30~90分钟,待反应器内无回流,25℃下粘度达到50~500mPa.s后,加终止剂,降温至20℃~60℃,加入外交联剂,调节pH值到4~6,即获得施胶增强剂。

2. 根据权利要求1所述的一种施胶增强剂的制备方法,其特征在于:将淀粉和水按质量比1:2~5混合,搅拌升温,加入淀粉降粘剂,在75~95℃保温降解,粘度达到5~50mPa.后,通氮气。

3. 根据权利要求1所述的一种施胶增强剂的制备方法,其特征在于:所述疏水性单体混合物为(甲基)苯乙烯、醋酸乙烯酯、丙烯腈、(甲基)丙烯酸烷基酯中的一种或多种的组合。

4. 根据权利要求3所述的一种施胶增强剂的制备方法,其特征在于:所述(甲基)丙烯酸烷基酯为(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯中的一种或多种的组合。

5. 根据权利要求1所述的一种施胶增强剂的制备方法,其特征在于:所述亲水性单体混合物溶液以水为溶剂,质量浓度在30%~60%,其中含有第一单体、第二单体及第三单体,其中:

所述第一单体为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺中的一种或多种的组合;

所述第二单体为二甲基二烯丙基氯化铵、(甲基)丙烯酸二甲胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙胺基乙酯、二甲氨基丙基(甲基)丙烯酰胺及其甲基氯、苄基氯季铵盐中的一种或多种的组合;

所述第三单体为(甲基)丙烯酸、衣康酸、富马酸(酐)、马来酸(酐)、乙烯基磺酸钠,乙烯基苯磺酸钠、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸,苯乙烯磺酸及其盐类中的一种或多种的组合。

6. 根据权利要求1所述的一种施胶增强剂的制备方法,其特征在于:所述内交联单体溶液为羟甲基丙烯酰胺、亚甲基双丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯中的一种或多种的组合。

7. 根据权利要求1所述的一种施胶增强剂的制备方法,其特征在于:所述淀粉、疏水性单体混合物、亲水性单体混合物溶液、内交联单体溶液的质量比为15~60:20~70:20~65:0.005~2。

8. 根据权利要求1所述的一种施胶增强剂的制备方法,其特征在于:引发剂总用量为施胶增强剂质量的0.1%~2.5%,其中第一次加入的引发剂量占总用量的5%~50%,第二次加入的引发剂量占总用量的20%~70%,第三次加入的引发剂量占总用量的5%~30%。

9. 根据权利要求1或2所述的一种施胶增强剂的制备方法,其特征在于:所述淀粉为木薯淀粉、玉米淀粉、马铃薯淀粉、氧化淀粉、阳离子淀粉中的一种或多种的组合。

10. 根据权利要求2所述的一种施胶增强剂的制备方法,其特征在于:所述淀粉降粘剂为氧化剂或 α -淀粉酶,氧化剂为过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠、过氧化氢、次氯酸钠、高锰酸钾中的一种或多种的组合; α -淀粉酶为 α -中温淀粉酶、 α -高温淀粉酶中的一种或两种的组合。

11. 根据权利要求10所述的一种施胶增强剂的制备方法,其特征在于:所述 α -淀粉酶的用量为淀粉质量的0.01%~0.2%。

12. 根据权利要求1所述的一种施胶增强剂的制备方法,其特征在于:所述引发剂为过硫酸铵、过硫酸钾、硝酸铈铵、过氧化氢/硫酸亚铁、叔丁基过氧化氢、偶氮二异丁脒盐酸盐、偶氮二异丙基咪唑啉盐酸盐、过硫酸铵/亚硫酸氢钠中的一种或多种的组合。

13. 根据权利要求1所述的一种施胶增强剂的制备方法,其特征在于:所述外交联剂为硼酸、硼砂、乙二醛、戊二醛、硫酸铝、聚合氯化铝中的一种或多种的组合。

14. 根据权利要求1或14所述的一种施胶增强剂的制备方法,其特征在于:外交联剂的用量为施胶增强剂质量的0.2%~20%。

一种施胶增强剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种施胶增强剂的制备方法,属于高分子合成及造纸施胶剂和增强剂技术领域。

背景技术

[0002] 据统计,2016年全国纸和纸板总产量为10855万吨,其中总产量中的65%采用废纸浆抄造,85%以上的纸和纸板都需要施胶。针对我国造纸原料主要采用废纸浆的现状,为了提高纸张产品质量,国内造纸企业普遍采用浆内添加干强剂、浆内施胶剂,或者浆内添加干强剂结合表面施胶的方法。而浆内添加的干强剂成本高,浆内施胶剂留着率低,表面施胶剂则需要和淀粉液配合使用,淀粉液需要现场熬制,淀粉液的粘度差异会影响施胶和增强效果。

[0003] 目前,国内还没有一款产品能兼具施胶和增强效果,既能用于浆内做增强剂和施胶剂,还可以单独使用作为表面施胶增强剂。

发明内容

[0004] 本发明的目的是克服现有技术存在的不足,提供一种施胶增强剂的制备方法。

[0005] 本发明的目的通过以下技术方案来实现:

[0006] 一种施胶增强剂的制备方法,特点是:将淀粉蒸煮、降粘处理后,通氮气,降温至60~80℃,加入引发剂,反应10~30分钟;分别滴加疏水性单体混合物、亲水性单体混合物溶液、内交联单体溶液和引发剂水溶液,控制滴加时间20~90分钟,期间反应温度控制在65℃~95℃;滴毕,控制温度在80℃~95℃反应10~60分钟,补加引发剂,继续在80℃~95℃反应30~90分钟,待反应器内无回流,25℃下粘度达到50~500mPa·s后,加终止剂,降温至30℃,加入外交联剂,调节pH值到4~6,即获得施胶增强剂。

[0007] 进一步地,上述的一种施胶增强剂的制备方法,其中,将淀粉和水按质量比1:2~5混合,搅拌升温,加入淀粉降粘剂,在75~95℃保温降解,粘度达到5~50mPa·s后,通氮气。

[0008] 进一步地,上述的一种施胶增强剂的制备方法,其中,所述疏水性单体混合物为(甲基)苯乙烯、醋酸乙烯酯、丙烯腈、(甲基)丙烯酸烷基酯中的一种或多种的组合。

[0009] 进一步地,上述的一种施胶增强剂的制备方法,其中,所述(甲基)丙烯酸烷基酯为(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯中的一种或多种的组合。

[0010] 进一步地,上述的一种施胶增强剂的制备方法,其中,所述亲水性单体混合物溶液以水为溶剂,质量浓度在30%~60%,其中含有第一单体、第二单体及第三单体,其中:

[0011] 所述第一单体为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺中的一种或多种的组合;

[0012] 所述第二单体为二甲基二烯丙基氯化铵、(甲基)丙烯酸二甲胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙胺基乙酯、二甲氨基丙基(甲基)丙烯酰胺及其甲基氯、苄基氯季铵盐中的一种或

多种的组合；

[0013] 所述第三单体为(甲基)丙烯酸、衣康酸、富马酸(酐)、马来酸(酐)、乙烯基磺酸钠、乙烯基苯磺酸钠、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸,苯乙烯磺酸及其的盐类中的一种或多种的组合。

[0014] 进一步地,上述的一种施胶增强剂的制备方法,其中,所述内交联单体溶液为羟甲基丙烯酸酰胺、亚甲基双丙烯酸酰胺、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯中的一种或多种的组合。

[0015] 进一步地,上述的一种施胶增强剂的制备方法,其中,所述淀粉、疏水性单体混合物、亲水性单体混合物溶液、内交联单体溶液的质量比为15~60:20~70:20~65:0.005~2。

[0016] 进一步地,上述的一种施胶增强剂的制备方法,其中,引发剂总用量为施胶增强剂质量的0.1%~2.5%,其中第一次加入的引发剂量占总用量的5%~50%,第二次加入的引发剂量占总用量的20%~70%,第三次加入的引发剂量占总用量的5%~30%。

[0017] 进一步地,上述的一种施胶增强剂的制备方法,其中,所述淀粉为木薯淀粉、玉米淀粉、马铃薯淀粉、氧化淀粉、阳离子淀粉中的一种或多种的组合。

[0018] 进一步地,上述的一种施胶增强剂的制备方法,其中,所述淀粉降粘剂为氧化剂或 α -淀粉酶,氧化剂为过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠、过氧化氢、次氯酸钠、高锰酸钾中的一种或多种的组合; α -淀粉酶为 α -中温淀粉酶、 α -高温淀粉酶中的一种或两种的组合。

[0019] 进一步地,上述的一种施胶增强剂的制备方法,其中,所述 α -淀粉酶的用量为淀粉质量的0.01%~0.2%。

[0020] 进一步地,上述的一种施胶增强剂的制备方法,其中,所述引发剂为过硫酸铵、过硫酸钾、硝酸铈铵、过氧化氢/硫酸亚铁、叔丁基过氧化氢、偶氮二异丁脒盐酸盐、偶氮二异丙基咪唑啉盐酸盐、过硫酸铵/亚硫酸氢钠中的一种或多种的组合。

[0021] 进一步地,上述的一种施胶增强剂的制备方法,其中,所述外交联剂为硼酸、硼砂、乙二醛、戊二醛、硫酸铝、聚合氯化铝中的一种或多种的组合。

[0022] 进一步地,上述的一种施胶增强剂的制备方法,其中,外交联剂的用量为施胶增强剂质量的0.2%~20%。

[0023] 本发明与现有技术相比具有显著的优点和有益效果,具体体现在以下方面:

[0024] ①制备的施胶增强剂,其分子链上的阳离子基团、酰胺基、醛基、羟基、羧基、磺酸基等可与纤维素分子之间产生离子键合、氢键和化学键结合,提高细小纤维留着率,在纸张干燥过程中,交联剂可将多个高分子链、纤维素分子串联起来,在纤维之间形成一张致密的大网,可大幅提高纸张环压强度、耐破度和层间结合强度等;而分子链上的苯环、烷基等疏水基团,在纸张烘干过程中定向排列于纸页表面,降低纤维表面张力,同时,交联剂和高分子链、纤维羟基、羧基在干燥过程中发生交联反应,也降低了纤维亲水性,在疏水基团和交联剂的共同作用下,大幅度提高纸张疏水性,施胶效果较好;

[0025] ②制备的施胶增强剂同时具有增强、施胶的作用,既可浆内添加,也可单独做表面施胶增强用,真正做到一助剂可替代干强剂、浆内施胶剂、表面施胶剂、淀粉和硫酸铝多个助剂组合使用的目的,简化纸张生产工艺、提高了生产效率、降低了能耗;同时,淀粉为绿色环保可再生资源,来源丰富,接枝共聚后的施胶增强剂生物降解性好,绿色环保;

[0026] ③既可以用于浆内施胶,替代浆内施胶剂和干强剂,又可以用于表面施胶,替代苯丙表胶、AKD表胶和固体表胶,具有增强效果好、施胶熟化速度快、抗返潮性好等特点;用于表面施胶时,常温稀释后直接使用,不用再熬制施胶淀粉,具有使用方便、节能环保等优点。

具体实施方式

[0027] 为了对本发明的技术特征、目的和效果有更加清楚的理解,现详细说明具体实施方案。

[0028] 施胶增强剂的制备方法,将淀粉和水按质量比1:2~5混合,搅拌升温,加入淀粉降粘剂,在75~95℃保温降解,粘度达到5~50mPa. s后,通氮气,降温至60~80℃,加入引发剂,反应10~30分钟,使降解后的淀粉分子链活化产生自由基;分别滴加疏水性单体混合物、亲水性单体混合物溶液、内交联单体溶液和引发剂水溶液,控制滴加时间20~90分钟,期间反应温度控制在65℃~95℃;滴毕,控制温度在80℃~95℃反应10~60分钟,补加引发剂,继续在80℃~95℃反应30~90分钟,待反应器内无回流,25℃下粘度达到50~500mPa. s后,加终止剂,降温至30℃,加入外交联剂,调节pH值到4~6,即获得施胶增强剂。

[0029] 其中,疏水性单体混合物为(甲基)苯乙烯、醋酸乙烯酯、丙烯腈、(甲基)丙烯酸烷基酯中的一种或多种的组合。(甲基)丙烯酸烷基酯为(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯中的一种或多种的组合。

[0030] 亲水性单体混合物溶液以水为溶剂,质量浓度在30%~60%,其中含有第一单体、第二单体及第三单体,其中:

[0031] 第一单体为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺中的一种或多种的组合;

[0032] 第二单体为二甲基二烯丙基氯化铵、(甲基)丙烯酸二甲胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙胺基乙酯、二甲氨基丙基(甲基)丙烯酰胺及其的甲基氯、苄基氯季铵盐中的一种或多种的组合;

[0033] 第三单体为(甲基)丙烯酸、衣康酸、富马酸(酐)、马来酸(酐)、乙烯基磺酸钠,乙烯基苯磺酸钠、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸,苯乙烯磺酸及其的盐类中的一种或多种的组合。

[0034] 内交联单体溶液为羟甲基丙烯酰胺、亚甲基双丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯中的一种或多种的组合。

[0035] 淀粉、疏水性单体混合物、亲水性单体混合物溶液、内交联单体溶液的质量比为15~60:20~70:20~65:0.005~2。

[0036] 引发剂总用量为施胶增强剂质量的0.1%~2.5%,其中第一次加入的引发剂量占总用量的5%~50%,第二次加入的引发剂量占总用量的20%~70%,第三次加入的引发剂量占总用量的5%~30%。

[0037] 淀粉为木薯淀粉、玉米淀粉、马铃薯淀粉、氧化淀粉、阳离子淀粉中的一种或多种的组合。

[0038] 淀粉降粘剂为氧化剂或 α -淀粉酶,氧化剂为过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠、过氧化氢、次氯酸钠、高锰酸钾中的一种或多种的组合; α -淀粉酶为 α -中温淀粉酶、 α -高温淀粉酶中的一种或两种的组合; α -淀粉酶的用量为淀粉质量的0.01%~0.2%。

[0039] 引发剂为过硫酸铵、过硫酸钾、硝酸铈铵、过氧化氢/硫酸亚铁、叔丁基过氧化氢、偶氮二异丁脒盐酸盐、偶氮二异丙基咪唑啉盐酸盐、过硫酸铵/亚硫酸氢钠中的一种或多种的组合。

[0040] 外交联剂为硼酸、硼砂、乙二醛、戊二醛、硫酸铝、聚合氯化铝中的一种或多种的组合。外交联剂的用量为施胶增强剂质量的0.2%~20%。

[0041] 终止剂为苯醌、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、亚硫酸钾、亚硫酸氢钾、硫代硫酸钠、次磷酸钠中的一种或多种的组合，终止剂的用量为施胶增强剂(产物)总重量的0.05%~2%。

[0042] pH调节剂为硫酸、盐酸、磷酸、醋酸、氢氧化钠、氢氧化钾、氨水、三乙胺、三乙醇胺以及强酸弱碱盐或强碱弱酸盐中的一种或多种的组合，pH调节剂的用量为使最终产品的pH至4~6之间所需要的量。

[0043] 以下结合具体实施例对本发明做进一步详细说明。应理解，这些实施例是用于说明本发明的基本原理、主要特征和优点，而本发明不受以下实施例的限制。实施例中采用的实施条件可以根据具体要求做进一步调整，未注明的实施条件通常为常规实验中的条件。另外，没有特殊说明时，组分的用量均为质量(份)和质量百分比(%),粘度值均为25℃下所测。

[0044] 实施例1

[0045] 所用主要原料及投料量参见下表：

[0046]

原料	名称	用量(份)
淀粉	木薯淀粉	60份
水	去离子水	180份
降粘剂	20%过硫酸铵水溶液	15份
引发剂	第一次	5%过硫酸铵水溶液
	第二次	5%过硫酸铵水溶液
	第三次	5%过硫酸铵水溶液
疏水单体混合液	苯乙烯	30份
	丙烯酸丁酯	15份
亲水单体	第一单体	丙烯酰胺
	第二单体	甲基丙烯酸二甲氨基乙酯+甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(有效成分78%)
		30份
		2份+10份

[0047]

第三单体	丙烯酸	1.7 份
水	去离子水	85.0 份
内交联单体	10%羟甲基丙烯酰胺水溶液	5 份
终止剂	5%的亚硫酸钠水溶液	10 份
外交联剂	5%硼砂水溶液	16 份
pH 调节剂	20%硫酸水溶液	调 pH 为 5 所需 用量

[0048] 向带有搅拌机、温度计、回流冷凝管及氮气导入管的反应釜中加入去离子水180份,在搅拌状态下缓慢加入木薯淀粉60份,加入降粘剂20%的过硫酸铵15份,升温至90℃,在88~93保温60分钟,85℃下检测粘度为15mPa.s;通氮气,当温度降至75℃时,加入第一次引发剂5%过硫酸铵水溶液4份,反应15分钟,然后同时分别滴加疏水单体混合液,亲水性单体混合溶液,内交联单体溶液和引发剂水溶液,其中,疏水单体混合液由苯乙烯30份,丙烯酸丁酯15份组成,亲水性单体混合溶液由丙烯酰胺30份,甲基丙烯酸二甲氨基乙酯2份,甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵10份(有效成分78%),丙烯酸1.7份,去离子水85份组成,内交联单体溶液为10%羟甲基丙烯酰胺水溶液5份,第二次引发剂5%过硫酸铵水溶液13份,60分钟滴完,滴加过程中温度控制在70℃~95℃之间,滴完后在88℃-90℃之间反应15分钟,加第三次引发剂5%过硫酸铵水溶液3份,继续在85℃-90℃之间反应30分钟,反应瓶内无单体回流,检测粘度为190mPa.s,加5%的亚硫酸钠水溶液10份终止反应,加外交联剂5%硼砂水溶液16份,用20%硫酸调节pH值至5.0,得到固含量为29.9%,粘度为150mPa.s施胶增强剂。

[0049] 实施例2

[0050] 所用主要原料及投料量参见下表:

[0051]

原料	名称	用量 (份)
淀粉	阳离子淀粉 (取代度 0.02)	90 份
水	去离子水	180 份
降粘剂	α -中温淀粉酶	0.036 份
引发剂	第一次	5%硫酸亚铁水溶液
		10%过氧化氢水溶液
	第二次	10%过氧化氢水溶液
	第三次	10%过氧化氢水溶液
疏水单体混合液	苯乙烯	15 份
	丙烯腈	20 份
	醋酸乙烯酯	2 份
	丙烯酸丁酯	15 份
亲水单体混合液	第一单体	丙烯酰胺+N,N-二甲基丙烯酰胺
	第二单体	甲基丙烯酸二甲氨基乙酯+甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵 (有效成分 60%)
	第三单体	衣康酸
	水	去离子水
内交联单体	丙烯酸羟乙酯+10%羟甲基丙烯酰胺水溶液	2 份+5 份
终止剂	5%的亚硫酸氢钠水溶液	15 份
外交联剂	40%乙二醛+32%硫酸铝水溶液	0.2 份+25 份
pH 调节剂	20%氢氧化钠水溶液	调 pH 为 4.5 所需用量

[0052] 向带有搅拌机、温度计、回流冷凝管及氮气导入管的反应釜中加入去离子水180份,在搅拌状态下缓慢加入阳离子淀粉(取代度0.02)90份,加入 α -中温淀粉酶0.036份,升温至80℃,在78℃~82℃之间保温20分钟,77℃下检测粘度为10mPa.s;通氮气,当温度降至75℃时,加入第一次引发剂5%硫酸亚铁水溶液3份,10%过氧化氢水溶液6份,反应20分钟,然后同时分别滴加疏水单体混合液,亲水性单体混合溶液,内交联单体溶液和引发剂水溶

液,其中,疏水单体混合液由苯乙烯15份,丙烯腈20份,醋酸乙烯酯2份,丙烯酸丁酯15份组成,亲水性单体混合溶液由丙烯酰胺30份,N,N-二甲基丙烯酰胺1份,甲基丙烯酸二甲氨基乙酯3份,甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵12份(有效成分60%),衣康酸1.5份,去离子水80份组成,内交联单体溶液为丙烯酸羟乙酯2份,10%羟甲基丙烯酰胺水溶液5份,第二次引发剂10%过氧化氢水溶液20份,70分钟滴完,滴加过程中温度控制在75℃~90℃之间,滴完后在85℃~90℃之间反应30分钟,加第三次引发剂10%过氧化氢水溶液液4份,继续在85℃~90℃之间反应60分钟,反应瓶内无单体回流,25℃下检测粘度为350mPa.s,加5%的亚硫酸氢钠水溶液15份终止反应,加外交联剂40%乙二醛0.2份,32%硫酸铝水溶液25份,用20%氢氧化钠溶液调节pH值至4.5,得到固含量为35.3%,粘度为275mPa.s施胶增强剂。

[0053] 实施例3

[0054] 所用主要原料及投料量参见下表:

[0055]

原料	名称	用量(份)	
淀粉	氧化淀粉	30份	
	玉米淀粉	30份	
水	去离子水	250份	
降粘剂	α -高温淀粉酶	0.032份	
引发	第一次	5%亚硫酸氢钠水溶液	2份
		5%过硫酸铵水溶液	5份

[0056]

	第二次	5%过硫酸铵水溶液	12份
	第三次	5%过硫酸铵水溶液	3份
疏水性单体混合液		丙烯腈	20份
		甲基丙烯酸丁酯	12份
		丙烯酸-2-乙基己酯	10
	第一单体	丙烯酰胺	35份
	第二单体	甲基丙烯酸二甲氨基乙酯+二甲基二烯丙基氯化铵（有效成分 60%）	8份+2份
	第三单体	丙烯酸+2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸	0.8份+0.8份
	水	去离子水	130份
	内交联单体	丙烯酸羟丙酯+甲基丙烯酸缩水甘油酯	2份+0.5份
	终止剂	5%的硫代硫酸钠水溶液	15份
	外交联剂	40%乙二醛+5%硼酸水溶液	0.3+5份
	pH 调节剂	20%硫酸水溶液	调 pH 为 5 所需用量

[0057] 向带有搅拌机、温度计、回流冷凝管及氮气导入管的500ml升四口烧瓶中加入去离子水180份,在搅拌状态下缓慢加入氧化淀粉30份,玉米淀粉30份, α -高温淀粉酶0.032份,升温至90℃,在88~92保温30分钟,85℃下检测粘度为8mPa.s;通氮气,当温度降至65℃时,加入第一次引发剂5%亚硫酸氢钠水溶液2份,5%过硫酸铵水溶液5份,反应20分钟,然后同时分别滴加疏水单体混合液,亲水性单体混合溶液,内交联单体溶液和引发剂水溶液,其中,疏水单体混合液由丙烯腈20份,甲基丙烯酸丁酯12份,丙烯酸-2-乙基己酯10份组成,亲水性单体混合溶液由丙烯酰胺35份,甲基丙烯酸二甲氨基乙酯8份,二甲基二烯丙基氯化铵2份(60%),丙烯酸0.8份,2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸0.8份,去离子水130份组成,内交联单体为丙烯酸羟丙酯2份,甲基丙烯酸缩水甘油酯0.5份,第二次引发剂5%过硫酸铵水溶液12份,60分钟滴完,滴加过程中温度控制在80℃90℃之间,滴完后在85℃~90℃之间反应20分钟,加第三次引发剂5%过硫酸铵水溶液3份,继续在85℃~90℃之间反应45分钟,反应瓶内无单体回流,检测粘度为130mPa.s,加5%的硫代硫酸钠水溶液15份终止反应,加外交联剂40%乙二醛0.3份,5%硼酸水溶液5份,用20%硫酸调节pH值至5.0,得到固含量为25.2%,粘度为108mPa.s施胶增强剂。

[0058] 应用例1(浆内添加)

[0059] 采用回收废纸箱作为原料进行疏解、打浆,叩解度达到 36°SR 后,加入 $3.0\text{‰}\sim 6.0\text{‰}$ 的施胶增强剂(绝干/绝干浆)搅拌5分钟,用手抄片机制得定量 $110\text{g}/\text{m}^2$ 的手抄片,采用标准纸页压榨机压榨,经回转干燥机烘干后,在恒温恒湿条件下平衡24小时,测定其环压强度、耐破度和吸水值(Cobb60),结果如表1。

[0060] 表1添加施胶增强剂的手抄片施胶和强度指标

[0061]

样品名称	添加量(绝干/绝干浆)‰	环压指数(N.m/g)	增加率/%	耐破指数(Kpa.m ² /g)	增加率/%	Cobb60值
空白	0	8.31	0	1.73	0	全透
实施例1	3	9.41	13.2	2.06	19	48
	6	9.98	20.1	2.22	28.3	31
实施例2	3	9.54	14.8	2.11	21.5	53
	6	10.23	23.1	2.35	35.8	35
实施例3	3	9.56	15	2.08	20.2	57

[0062]

	6	10.15	22.1	2.29	34.1	34
对比例 1 (干强剂 /AKD 浆内施胶剂)	3.0/0	9.61	15.6	2.09	20.8	全透
对比例 2 (干强剂 /AKD 浆内施胶剂)	0/1.5	8.12	-2.3	1.61	-6.9	58
对比例 3 (干强剂 /AKD 浆内施胶剂)	3/1.5	9.38	12.9	2.12	22.5	45
对比例 4 (干强剂 /AKD 浆内施胶剂)	6/3	10.17	22.4	2.33	34.7	30

[0063] 应用例2(表面施胶涂布)

[0064] 将实施例中的施胶增强剂用自来水稀释至固含量10%，对比例中的淀粉先熬制成固含量为10%，65℃下粘度为20mPa.s的淀粉液，然后再和苯丙表面施胶剂、硫酸铝混合均匀，用RK303自动涂布机涂布到定量为110g/m²未施胶的瓦楞纸上，经回转干燥机烘干后，在恒温恒湿条件下平衡24小时，测定其环压强度、耐破度和吸水值(Cobb60)，结果如表2。

[0065] 表2施胶增强剂用于表面涂布时的施胶和强度指标

[0066]

样品名称	添加量 (绝干/ 吨纸) %	环压指数 (N. m/g)	增加率/%	耐破指数 (Kpa. m ² /g)	增加率/%	Cobb60 值
空白	0	7.84	0	1.73	0	全透
实施例 1	4.5	9.47	20.8	2.19	26.5	32
	9	10.59	35.3	2.4	38.9	24
实施例 2	4.5	9.7	23.7	2.1	21.5	31
	9	10.98	40	2.35	35.8	21
实施例 3	4.5	9.6	22.4	2.08	20.2	35
	9	10.86	38.5	2.32	34.1	25
对比例 1 (淀粉/硫酸铝/苯丙 表面施胶 剂)	60.0/0/1.2	10.77	37.4	2.31	33.5	63
对比例 2 (淀粉/硫酸铝/苯丙 表面施胶 剂)	60/3.0/1.2	10.92	39.3	2.29	32.4	22

[0067] 由上述实施例和应用例可知,本发明制备的施胶增强剂无论是应用于浆内施胶增强,还是表面涂布,均有良好的增强和施胶效果,且对硫酸铝无依赖性,减少了对设备的腐蚀,是一款使用方便、绿色环保的新型产品。

[0068] 综上所述,本发明所制备的施胶增强剂,其分子链上的阳离子基团、酰胺基、醛基、羟基、羧基、磺酸基等可与纤维素分子之间产生离子键合、氢键和化学键结合,提高细小纤维留着率,在纸张干燥过程中,交联剂可将多个高分子链、纤维素分子串联起来,在纤维之间形成一张致密的大网,可大幅提高纸张环压强度、耐破度和层间结合强度等;而分子链上的苯环、烷基等疏水基团,在纸张烘干过程中定向排列于纸页表面,降低纤维表面张力,同时,交联剂和高分子链、纤维羟基、羧基在干燥过程中发生交联反应,也降低了纤维亲水性,

在疏水基团和交联剂的共同作用下,大幅度提高纸张疏水性,施胶效果较好。

[0069] 所制备的施胶增强剂同时具有增强、施胶的作用,既可浆内添加,也可单独做表面施胶增强用,真正做到了一只助剂即可替代干强剂、浆内施胶剂、表面施胶剂、淀粉和硫酸铝多个助剂组合使用的目的,简化纸张生产工艺、提高了生产效率、降低了能耗;同时,淀粉为绿色环保可再生资源,来源丰富,接枝共聚后的施胶增强剂生物降解性好,绿色环保。

[0070] 既可以用于浆内施胶,替代浆内施胶剂和干强剂,又可以用于表面施胶,替代苯丙表胶、AKD表胶和固体表胶,具有增强效果好、施胶熟化速度快、抗返潮性好等特点;用于表面施胶时,常温稀释后直接使用,不用再熬制施胶淀粉,具有使用方便、节能环保等优点。

[0071] 需要说明的是:以上所述仅为本发明的优选实施方式,并非用以限定本发明的权利范围;同时以上的描述,对于相关技术领域的专门人士应可明了及实施,因此其它未脱离本发明所揭示的精神下所完成的等效改变或修饰,均应包含在申请专利范围中。