



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104532660 B

(45)授权公告日 2016.09.07

(21)申请号 201410677383.6

*D21H 19/38*(2006.01)

(22)申请日 2014.11.21

*D21H 21/36*(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

*D21H 21/16*(2006.01)

申请公布号 CN 104532660 A

审查员 耿秀娟

(43)申请公布日 2015.04.22

(73)专利权人 国家纳米科学中心

地址 100190 北京市海淀区中关村北一条  
11号

(72)发明人 蒋兴宇 查瑞涛 杨路明 张凤山  
孙佳姝

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司  
11332

代理人 巩克栋

(51)Int.Cl.

*D21H 13/00*(2006.01)

权利要求书2页 说明书5页

(54)发明名称

一种纳米微晶纤维素涂料、制备方法及使用  
该涂料的涂布纸

(57)摘要

本发明提供了一种纳米微晶纤维素涂料,所述涂料包括如下组分:两性化纳米微晶纤维素、颜料、胶黏剂、杀菌剂、粘度调节剂和水;其中,两性化纳米微晶纤维素、颜料、胶黏剂、杀菌剂和粘度调节剂的质量比为0.1~15:70~95:10~20:0.15~5:0.2~5,所述涂料的固含量为15~60%。本发明通过添加两性化纳米微晶纤维素与其他组分相互配合,固含量高,较有利于纸张的涂布。此外,该涂料用于纸张的涂布,可以提高纸张的透气度和表面平滑度,降低涂布成本。

1. 一种NCC涂料,其特征在于,所述涂料包括如下组分:两性化纳米微晶纤维素、颜料、胶黏剂、杀菌剂、粘度调节剂和水;其中,两性化纳米微晶纤维素、颜料、胶黏剂、杀菌剂和粘度调节剂的质量比为0.1~15:70~95:10~20:0.15~5:0.2~5,所述涂料的固含量为15~60%;

所述两性化纳米微晶纤维素的制备方法为:

(1)将NaOH水溶液滴加到氯乙酸水溶液中,冷却至室温中和至pH=8,然后将二甲胺或/和三甲胺加入反应瓶中开动搅拌,慢慢滴加环氧氯丙烷并降温,滴加完后,升温至50~60℃,保温2小时,得到两性醚化剂;

(2)将粘度调节剂加入到纳米微晶纤维素悬浮液中,再加入两性醚化剂,最后加入引发剂,通氮气搅拌,升温至40~70℃,反应1.5~3.0h,得到两性化纳米微晶纤维素。

2. 如权利要求1所述的NCC涂料,其特征在于,所述两性化纳米微晶纤维素为修饰有叔胺基和羧基的两性化纳米微晶纤维素或/和修饰有季铵基和羧基的两性化纳米微晶纤维素。

3. 如权利要求1所述的NCC涂料,其特征在于,步骤(2)所述纳米微晶纤维素为植物纤维素制备得到。

4. 如权利要求1所述的NCC涂料,其特征在于,所述颜料为瓷土、碳酸钙、硫酸钡、二氧化钛、缎白、滑石粉、氢氧化铝、合成树脂颜料或有机淀粉颜料中的任意一种或者至少两种的混合物。

5. 如权利要求1所述的NCC涂料,其特征在于,所述胶黏剂为生物制胶黏剂或/和改性淀粉。

6. 如权利要求5所述的NCC涂料,其特征在于,所述生物制胶黏剂为干酪素或/和豆酪素。

7. 如权利要求5所述的NCC涂料,其特征在于,所述改性淀粉为氧化淀粉或/和酶转化淀粉。

8. 如权利要求1所述的NCC涂料,其特征在于,所述粘度调节剂为石蜡、微晶蜡、聚乙烯蜡、氧化聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、沙索蜡、超支化聚合物、APAO、亚乙基双硬脂酸酰胺、EVA、尿素、盐酸羟胺、硫酸羟胺或环己醇中的任意一种或者至少两种的混合物。

9. 如权利要求1所述的NCC涂料,其特征在于,所述杀菌剂为亚乙基双溴代乙酰、溴代乙酸苯酯、二甲基二硫代氨基甲酸钠、烷基二甲基苄基氯化铵、2,2-二溴-2-氰基乙酰胺或1,2-二溴-2,4-二氰基丁烯中的任意一种或者至少两种的混合物。

10. 一种如权利要求1-9之一所述的NCC涂料的制备方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤:

将配方量的两性化纳米微晶纤维素、颜料、胶黏剂、杀菌剂、粘度调节剂和水混合均匀,得到NCC涂料;

所述两性化纳米微晶纤维素的制备方法为:

(1)将NaOH水溶液滴加到氯乙酸水溶液中,冷却至室温中和至pH=8,然后将二甲胺或/和三甲胺加入反应瓶中开动搅拌,慢慢滴加环氧氯丙烷并降温,滴加完后,升温至50~60℃,保温2小时,得到两性醚化剂;

(2)将粘度调节剂加入到纳米微晶纤维素悬浮液中,再加入两性醚化剂,最后加入引发

剂,通氮气搅拌,升温至40~70℃,反应1.5~3.0h,得到两性化纳米微晶纤维素。

11.如权利要求10所述的方法,其特征在于,所述两性化纳米微晶纤维素制备过程的物料配比如下:

所述NaOH水溶液、氯乙酸、二甲胺或/和三甲胺和环氧氯丙烷的质量比为1.0~1.3:1.0~1.4:1.2~1.6:1。

12.如权利要求10所述的方法,其特征在于,步骤(2)所述纳米微晶纤维素、粘度调节剂和两性醚化剂的质量比为1:0.1~0.3:0.2~0.8。

13.如权利要求10所述的方法,其特征在于,步骤(2)所述引发剂为硝酸铈铵和水溶性偶氮化合物V044的复合引发剂,硝酸铈铵和纳米微晶纤维素的质量比为0.1~2.0:1000,硝酸铈铵和水溶性偶氮化合物V044的质量比为100:5~8。

14.一种涂布纸,其特征在于,所述涂布纸通过将权利要求1-9之一所述的涂料涂于原纸上而得到。

## 一种纳米微晶纤维素涂料、制备方法及使用该涂料的涂布纸

### 技术领域

[0001] 本发明属于造纸领域,特别是涉及一种涂料、制备方法及应用该涂料的涂布纸。

### 背景技术

[0002] 在造纸领域,为了赋予纸张某种性能,通常需要在原纸的单面或者两面涂布涂料然后进行干燥形成涂层。因此涂布纸作为高档印刷纸,不仅要适应各种先进印刷机的印刷要求,而且要求印刷后印品色彩鲜艳,图像清晰、逼真,性价比高。对于涂布纸印刷适性的改善来说,原纸、涂布配方、涂布技术是3个主要的影响因素。已有的涂布纸面临着涂布表面粗糙度不良导致印刷效果不好,除此之外涂布还会影响纸张的白度和不透明度,从而影响印刷品的全面色彩的效果。

[0003] 现如今资源短缺已经成为全世界关注的热点,在造纸工业中更是备受关注,解决环保问题是我们造纸行业面临的一大难题,如何利用农产品等可再生资源生产环保型的绿色化工产品已经引起世界各国工业界的重视。而植物蛋白是农产品加工的主要副产品,有丰富的来源。植物蛋白不仅是重要的食品原料,而且在非食品领域也有广泛的应用。

[0004] 在我国大豆的应用广,出口量大,是我国主要的粮食作物以及油料作物,大豆蛋白质属于可再生性资源,资源丰富、品质好、加工简单、价格合理,则大豆蛋白质有机会成为环保型的木材用胶黏剂的原料。由于大豆胶中含有大量的氨基(-NH<sub>2</sub>)羧基(-COOH)等基团,这使得其被改性的几率增加,蛋白质改性技术的发展为改善大豆蛋白胶黏剂的性能提供了可能。改性之后的大豆基木材胶黏剂,其剪切力、耐水性等的性质都有增强,可作为涂料配方中的胶黏剂和束缚剂,可明显改善纸张的印刷性能。所以大豆蛋白质和豆粕能够开拓新的发展疆域,提供更好和更安全的胶黏剂。

[0005] 但是,已有的纸张涂布涂料还存在着固含量低,涂布后纸张粗糙度、透气度和平滑度较差的缺点。

### 发明内容

[0006] 针对已有技术中的问题,本发明的目的在于提供一种纸张涂布涂料,其具有固含量高,涂布后纸张粗糙度、透气度和平滑度等性能优异的特点。

[0007] 为了达到上述目的,本发明采用了如下技术方案:

[0008] 一种NCC涂料,所述涂料包括如下组分:两性化纳米微晶纤维素(两性化NCC)、颜料、胶黏剂、杀菌剂、粘度调节剂和水;其中,两性化纳米微晶纤维素、颜料、胶黏剂、杀菌剂和粘度调节剂的质量比为0.1~15:70~95:10~20:0.15~5:0.2~5,例如1:71:11:0.5:0.5,2:73:12:1:1,3:75:13:1.5:1.5,4:77:14:2:2,5:79:15:2.5:2.5,6:81:16:3:3,7:83:17:3.5:3.5,8:85:18:4:4,9:87:19:4.5:4.5,10:89:20:5:5或11:91:12:2.5:3,所述涂料的固含量为15~60%,例如20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%或55%。

[0009] 本发明通过添加上述含量的两性化纳米微晶纤维素可以有效的改善涂料与纸张表面的结合情况,改善涂布纸的性能,并通过其与其他上述含量的各组分相互配合,使得到

的涂料具有固含量高,涂布后纸张粗糙度、透气度和平滑度等性能优异的特点。

[0010] 根据本发明,所述两性化纳米微晶纤维素通过将纳米微晶纤维素进行两性化而得到,具体为向纳米微晶纤维素中加入两性醚化剂,升高至改性反应温度进行保温反应得到的。

[0011] 优选地,所述两性化纳米微晶纤维素为修饰有叔胺基和羧基的两性化纳米微晶纤维素或/和修饰有季铵基和羧基的两性化纳米微晶纤维素。

[0012] 即,所述两性化纳米微晶纤维素可以为修饰有叔胺基和羧基的两性化NCC,或者为修饰有季铵基和羧基的两性化NCC,或者为上述两种的组合。

[0013] 优选地,所述纳米微晶纤维素为植物纤维素制备得到,其直径小于100nm。

[0014] 优选地,所述颜料为瓷土、碳酸钙、硫酸钡、二氧化钛、缎白、滑石粉、氢氧化铝、合成树脂颜料或有机淀粉颜料中的任意一种或者至少两种的混合物。

[0015] 优选地,胶黏剂为生物制胶黏剂或/和改性淀粉。

[0016] 优选地,所述生物制胶黏剂为干酪素或/和豆酪素。

[0017] 优选地,所述改性淀粉为氧化淀粉或/和酶转化淀粉。

[0018] 优选地,所述粘度调节剂为石蜡、微晶蜡、聚乙烯蜡、氧化聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、沙索蜡、超支化聚合物、APAO、亚乙基双硬脂酸酰胺、EVA、尿素、盐酸羟胺、硫酸羟胺或环己醇中的任意一种或者至少两种的混合物。

[0019] 优选地,所述杀菌剂为亚乙基双溴代乙酰、溴代乙酸苯酯、二甲基二硫代氨基甲酸钠、烷基二甲基苄基氯化铵、2,2-二溴-2-氰基乙酰胺或1,2-二溴-2,4-二氰基丁烯中的任意一种或者至少两种的混合物。

[0020] 本发明的目的之二在于提供一种如上所述的NCC涂料的制备方法,所述方法包括如下步骤:

[0021] 将配方量的两性化纳米微晶纤维素、颜料、胶黏剂、杀菌剂、粘度调节剂和水混合均匀,即得到NCC涂料。

[0022] 优选地,所述两性化纳米微晶纤维素通过将纳米微晶纤维素进行两性化而得到。

[0023] 优选地,所述两性化纳米微晶纤维素的制备方法为:

[0024] (1)将NaOH水溶液滴加到氯乙酸水溶液中,冷却至室温中和至pH=8,然后将二甲胺或/和三甲胺加入反应瓶中开动搅拌,慢慢滴加环氧氯丙烷并降温,滴加完后,升温至50~60℃,保温2小时,得到两性醚化剂;

[0025] (2)将粘度调节剂加入到纳米微晶纤维素悬浮液中,再加入两性醚化剂,最后加入引发剂,通氮气搅拌,升温至40~70℃(例如43℃、46℃、49℃、52℃、55℃、58℃、61℃、64℃、67℃、70℃、73℃或76℃),反应1.5~3.0h(例如1.6h、1.8h、2.0h、2.2h、2.4h、2.6h或2.8h),得到两性化纳米微晶纤维素。

[0026] 在步骤(1)中,如果加入二甲胺,则得到的为修饰有叔胺基和羧基的两性化纳米微晶纤维素,如果加入三甲胺,则得到的为修饰有季铵基和羧基的两性化纳米微晶纤维素,如果加入二甲胺和三甲胺,则得到的是上述两种的组合。

[0027] 所述两性化纳米微晶纤维素制备过程的物料配比如下:

[0028] 优选地,所述NaOH水溶液、氯乙酸、二甲胺或/和三甲胺和环氧氯丙烷的质量比为1.0~1.3:1.0~1.4:1.2~1.6:1,例如1.05:1.05:1.25:1、1.1:1.1:1.3:1、1.15:1.15:

1.35:1、1.2:1.2:1.4:1或1.25:1.25:1.45:1。采用上述物料配比,两性醚化剂的产率高,可到40~70%。

[0029] 优选地,纳米微晶纤维素、粘度调节剂和两性醚化剂的质量比为1:0.1~0.3:0.2~0.8,例如1:0.12:0.25、1:0.14:0.3、1:0.16:0.35、1:0.18:0.4、1:0.2:0.45、1:0.22:0.5、1:0.24:0.55、1:0.26:0.6或1:0.28:0.7。采用上述物料配比,得到的纳米微晶纤维素的醚化度( $\gamma$ )高( $\gamma=20\sim60$ ),且节省原料。

[0030] 优选地,所述引发剂为硝酸铈铵和水溶性偶氮化合物V044的复合引发剂,硝酸铈铵和纳米微晶纤维素的质量比为0.1~2.0:1000,例如0.3:1000、0.5:1000、0.7:1000、0.9:1000、1.1:1000、1.3:1000、1.5:1000、1.7:1000或1.9:1000硝酸铈铵和V044的质量比为100:5~8,例如100:5.3、100:5.6、100:5.9、100:6.2、100:6.5、100:6.8、100:7.1、100:7.4或100:7.7。

[0031] 本发明的目的之三在于提供一种使用上述涂料的涂布纸,其通过将上述涂料涂于原纸上而得到。该涂布纸具有低的粗糙度、高的平滑度、透气度以及光滑度,且成本低。

[0032] 与已有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0033] 本发明通过添加两性化纳米微晶纤维素与其他组分相互配合,得到的涂料粘度较大,固含量高,较有利于纸张的涂布。此外,该涂料用于纸张的涂布,可以提高纸张的透气度和表面平滑度,降低涂布成本。

## 具体实施方式

[0034] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。

[0035] 实施例1

[0036] 1.1 改性纳米微晶纤维素的制备

[0037] 将100gNaOH水溶液滴加到100g氯乙酸水溶液中,加入30ml水,冷却至室温中和至pH=8。将120g二甲胺加入反应瓶中开动搅拌,慢慢滴加100g环氧氯丙烷并降温,滴加完后,升温50~60℃,保温2小时,得到两性醚化剂。取40g两性醚化剂和200gNCC悬浮液混合,通氮气搅拌,升温至50℃,反应2h,得到两性化NCC。在制备过程中加入20ml的含有硝酸铈铵0.02g和V0440.1mg的引发剂;再加入20g尿素。

[0038] 1.2 涂料的制备

[0039] 分别取两性化纳米微晶纤维素0.2g、研磨碳酸钙颜料95g、胶黏剂10g、杀菌剂0.15g和粘度调节剂0.2g,加入适量的水,控制固含量为40%,得到涂料,可用于纸张的涂布。

[0040] 实施例2

[0041] 2.1 改性纳米微晶纤维素的制备

[0042] 将110gNaOH水溶液滴加到110g氯乙酸水溶液中,加入30ml水,冷却至室温中和至pH=8。将110g二甲胺加入反应瓶中开动搅拌,慢慢滴加100g环氧氯丙烷并降温,滴加完后,升温50~60℃,保温2小时,得到两性醚化剂。取100g两性醚化剂和200gNCC悬浮液混合,通氮气搅拌,升温至50℃,反应2h,得到两性化NCC。在制备过程中加入20ml的含有硝酸铈铵0.2g和V0441.6mg的引发剂;再加入40g尿素。

[0043] 2.2 涂料的制备

[0044] 分别取改性纳米微晶纤维素7g、研磨碳酸钙颜料80g、胶黏剂15g、杀菌剂3g和粘度调节剂3g,加入适量的水,控制固含量为40%,得到涂料,可用于纸张的涂布。

[0045] 实施例3

[0046] 3.1 改性纳米微晶纤维素的制备

[0047] 将130gNaOH水溶液滴加到140g氯乙酸水溶液中,加入30ml水,冷却至室温中和至pH=8。将160g二甲胺加入反应瓶中开动搅拌,慢慢滴加100g环氧氯丙烷并降温,滴加完后,升温50-60℃,保温2小时,得到两性醚化剂。取100g两性醚化剂和200g NCC悬浮液混合,通氮气搅拌,升温至50℃,反应2h,得到两性NCC。在制备过程中加入30ml的含有硝酸铯铵0.4g和V0441.2mg的引发剂;再加入60g尿素。

[0048] 3.2 涂料的制备

[0049] 分别取改性纳米微晶纤维素15g,研磨碳酸钙颜料70g,胶黏剂20g,杀菌剂5g,粘度调节剂5g,加入适量的水,控制固含量为40%,得到涂料,可用于纸张的涂布。

[0050] 应用实例1

[0051] 将实施例2中的涂料用作纸张涂布,采用一般的涂布工艺,取一种未涂布原纸,定量为45g/m<sup>2</sup>,涂布量为25g/m<sup>2</sup>。分别使用加入两性纳米微晶纤维素和未加纳米微晶纤维素的涂料采用相同的涂布工艺对涂布原纸进行涂布。对涂布后的纸张进行物理指标的测试。得到如下结果:

[0052]

项目	未加纳米微晶纤维素涂料	加纳米微晶纤维素涂料
粗糙度μm	1.13	1.02
平滑度s	512	519
透气度s	3154	3326
光滑度%	65.3	66.7

[0053] 应用实例2

[0054] 将实施例2中的涂料用作纸张涂布,采用一般的涂布工艺,取一种未涂布原纸,定量为45g/m<sup>2</sup>,涂布量为15g/m<sup>2</sup>。分别使用加入两性纳米微晶纤维素和未加纳米微晶纤维素的涂料采用相同的涂布工艺对涂布原纸进行涂布。对涂布后的纸张进行物理指标的测试。得到如下结果:

[0055]

项目	未加纳米微晶纤维素涂料	加纳米微晶纤维素涂料
粗糙度μm	1.13	1.11
平滑度s	512	513
透气度s	3154	3210

[0056]

光滑度%	65.3	65.7
------	------	------

[0057] 应用实例3

[0058] 将实施例2中的涂料用作纸张涂布,采用一般的涂布工艺,取一种未涂布原纸,定量为65g/m<sup>2</sup>,涂布量为25g/m<sup>2</sup>。分别使用加入两性纳米微晶纤维素和未加纳米微晶纤维素的涂料采用相同的涂布工艺对涂布原纸进行涂布。对涂布后的纸张进行物理指标的测试。

得到如下结果：

[0059]

项目	未加纳米微晶纤维素涂料	加纳米微晶纤维素涂料
粗糙度 $\mu\text{m}$	1.87	1.81
平滑度s	578	580
透气度s	3356	3390
光滑度%	63.5	64.3

[0060] 应用实例4

[0061] 将实施例2中的涂料用作纸张涂布,采用一般的涂布工艺,取一种未涂布原纸,定量为 $75\text{g}/\text{m}^2$ ,涂布量为 $25\text{g}/\text{m}^2$ 。分别使用加入两性化纳米微晶纤维素和未加纳米微晶纤维素的涂料采用相同的涂布工艺对涂布原纸进行涂布。对涂布后的纸张进行物理指标的测试。

得到如下结果：

[0062]

项目	未加纳米微晶纤维素涂料	加纳米微晶纤维素涂料
粗糙度 $\mu\text{m}$	1.96	1.87
平滑度s	594	623
透气度s	3527	3825
光滑度%	61.2	63.3

[0063] 应用实例5

[0064] 将实施例2中的涂料用作纸张涂布,采用一般的涂布工艺,取一种未涂布原纸,定量为 $85\text{g}/\text{m}^2$ ,涂布量为 $25\text{g}/\text{m}^2$ 。分别使用加入两性化纳米微晶纤维素和未加纳米微晶纤维素的涂料采用相同的涂布工艺对涂布原纸进行涂布。对涂布后的纸张进行物理指标的测试。

得到如下结果：

[0065]

项目	未加纳米微晶纤维素涂料	加纳米微晶纤维素涂料
粗糙度 $\mu\text{m}$	2.01	1.91
平滑度s	613	657
透气度s	3678	3729
光滑度%	60.4	62.1

[0066] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细方法,但本发明并不局限于上述详细方法,即不意味着本发明必须依赖上述详细方法才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。