

基于专利分析的造纸助留助滤剂发展脉络研究

肖舒

(国家知识产权局专利局专利审查协作江苏中心, 苏州 215000)

摘要:助留助滤剂是添加于上网纸浆中、用于改善纸机网部保留和滤水的化学助剂。其与造纸技术发展同步,起步较早,但前期发展缓慢,国内相关技术的真正发展发生在最近15年。本文分别对胶体硅、有机聚合物、膨润土和新型纳米微粒类助留助滤剂的技术演进路线进行总结,分析了各类助留助滤剂的发展脉络,并对比分析了国内外技术发展的异同,最后给出了相应技术研发及专利布局建议:在基础材料与核心组分领域,应重点布局新型生物基微粒制备方法及其成分技术,抢占智能响应型单体或聚合物分子结构技术先机;在制备工艺与设备领域,应聚焦连续化、规模化绿色制备工艺,形成相关专利储备;在复合体系与应用方法领域,应构建多元复配体系技术池并明确组分协同比例与添加顺序,开拓纸浆模塑等新型应用场景且同步形成专利保护;在系统集成与智能控制领域,应重点布局助留助滤剂添加系统、在线监测装置相关技术及智能添加策略,完善智能化技术专利布局;在国际视野与规划领域,应在国内布局基础上,优先针对东南亚、欧洲等造纸产业集中或环保要求高的地区,通过《专利合作条约》(PCT)或《巴黎公约》途径开展海外专利布局,同步跟踪竞争对手专利动态并开展专利风险预警与规避设计,以保障技术自由实施(FTO)。

关键词:助留;助滤;专利;微粒;纳米

造纸助留助滤剂是在纸的抄造过程中加入的,用于改善纸机网部纤维和细料留着并兼有助滤作用的化学品。在造纸湿部加入助留助滤剂对造纸生产有重要作用,高效的助留助滤系统能使纸料中的细小组分和填料等有效吸附于纤维上,从而提高它们的留着率、降低白水浓度并改善滤水性能,保证纸机的高速运行和纸的质量^[1]。在所用的湿部助剂中,助留助滤剂是技术含量最高、最依赖使用经验的一类化学品。现代纸机的车速日益提高,白水循环系统愈加封闭,这使造纸企业越来越重视助留助滤剂的应用。我国造纸产业市场巨大,2024年的全国纸及纸板生产量约1.25亿t,消费量约1.23亿t,人均年消费量为87.6 kg^[2]。预计到2035年,全国纸及纸板总产量达到1.4亿t,人均年消费量达到100 kg^[3]。因此,造纸助留助滤剂的市场前景广阔。

目前,常用的助留助滤剂主要有两大类:第一

类是常规助留助滤剂,包括单元和二元系统,它们的特征是高聚物加在纸机压力筛出口,以高聚物为主,之前可添加明矾、聚合氧化铝(PAC)或定着剂;常规的定着剂为聚胺(polyamine)、聚二烯丙基二甲基氯化铵(polydadmac)和聚乙烯亚胺。第二类是微粒助留助滤剂,由阳离子聚丙烯酰胺和微粒子组成,微粒子是最后加入的化学品,常用的微粒子为膨润土(bentonite)、胶体硅(silica)和有机微聚物(micropolymer)。

助留助滤剂包括多种系统、组分和产品,但一般都具有以下特点:(1)仅在造纸湿部工序向纸浆中添加。(2)能提升纤维、填料在湿纸幅中的单程保留率,加快湿纸幅在成形网、压榨部的脱水速度,助留助滤两大作用协同,缺一不可。(3)絮凝是颗粒(纤维、填料)从分散状态变为聚集状态的过程,与匀度需要纤维彼此分散的要求正好相反,因此添加

助留助滤剂一般会对成纸匀度有负面影响,效果过强时,会使匀度变差。(4)助留助滤体系的“主效剂”是高分子量高聚物,如果没有高聚物产生絮聚,仅靠其他化学品很难获得一般纸机所需要的单程保留率。因此,助留助滤系统通常都包括至少一种高聚物产品,其他如铝盐、定着剂和微粒子等化学品则为助聚剂,主要起辅助作用,配合高聚物的使用。(5)化学絮凝产生的絮团极易受剪切力破坏,合适的加入点可以保证助留助滤系统发挥最佳作用。纸机上浆系统中产生剪切力最大的设备是冲浆泵和压力筛,为了避免强剪切力破坏絮团,需要把助留助滤剂中至少一种关键组分在压力筛之后加入,不能将所有助留助滤都在压力筛前加入。

本文在综述造纸助留助滤剂专利发展概况基础上,分别对胶体硅、有机聚合物、膨润土和新型纳米微粒类助留助滤剂的技术演进路线进行总结,分析了各类助留助滤剂的发展脉络,并对比分析了国内外技术发展的异同,最后给出相应技术研发及专利布局建议。所采用的专利文献数据主要来自专利检索与服务系统,包括中外文摘要数据库以及中外文全文数据库,相关专利申请法律状态数据来自 patentics、incopat、himpat 等商业数据库。

1 造纸助留助滤剂专利的整体发展概况

图1展示了常见造纸助留助滤剂的发展概况。由图1可知:将助留助滤剂用于抄纸,始于聚丙烯酰胺(PAM),并以单一聚丙烯酰胺为主。20世纪50年代,国外就开始使用PAM作为助留助滤剂,以提高填料的保留率和配合施胶,这期间由于受纸机装备和市场条件的制约,助留助滤剂研究发展缓慢。1983年,将胶体硅微粒用于造纸助留助滤的发明专利 WO8301970A1^[4]被首次公布,其是由瑞典依卡公司(Eka)开发出的新型助留助滤剂,通过在造纸湿部添加由胶体硅酸盐和瓜尔胶组成的黏结剂,从而改善造纸填料在浆料中的留着率,进而可以提高填料用量以降低生产成本。该新型胶体微粒的出现打破了以单一聚丙烯酰胺作为造纸助留助滤剂的格局。

值得一提的是,随着含无机粒子的化学材料不断发展,典型代表之一的有机微粒子 Polyflex 也于1991年首次在发明专利 CA2044698A^[5]中被公开应用。该有机微聚物与胶体硅可分别作为助留助滤

剂中的微粒子组分。此专利详细介绍了一种造纸方法:向造纸用浆料悬浮液中添加平均直径小于750 nm的离子型有机微聚物微粒,通过该方法能显著提高细小纤维和填料的滤水效率与留着率。

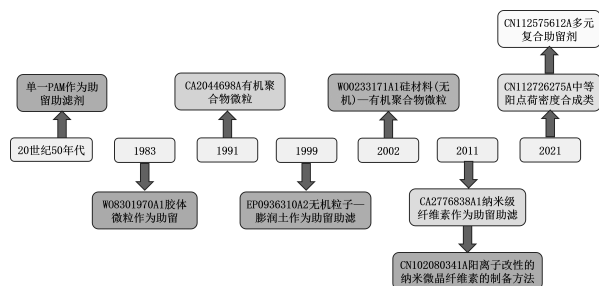


图1 常见造纸助留助滤剂的技术演进路线

随着无机材料生产技术及研制水平的持续发展,膨润土作为造纸助留助滤剂应运而生。1999年,欧洲发明专利 EP0936310A2^[6]首次提出一种能够平衡改善助留助滤和纸张成型的方法,其将膨润土加到造纸白水中,并将含有膨润土的白水加到含有细小纤维和纤维素的悬浮水溶液中。该方法可以增加细小纤维的留着和浆料的滤水性能,同时不影响纸张的成型。此后,微粒助留助滤剂的使用逐步推广。

2002年,发明专利 WO0233171A1^[7]首次公开一项新技术:采用包含硅材料(无机粒子)与有机聚合物微粒的絮凝系统,对纤维素悬浮体进行絮凝处理;此絮凝系统的滤水和留着性能,显著优于仅用聚合物微粒或仅用含硅材料的单一体系。这一技术将有机聚合物微粒与硅材料(无机粒子)协同用于改善造纸助留助滤效果,最终形成超微粒助留助滤剂体系。2004年,其同族中国发明专利 CN1476505A^[8]在我国公开。

在注重资源再利用与绿色化学的大趋势下,可生物降解的纳米纤维素原料成为造纸助留助滤剂的研究热点,并于2011年首次由加拿大发明专利 CA2776838A1^[9]公开。当纳米纤维素与阳离子聚丙烯酰胺一起使用时,其在助留助滤体系中充当有效的微粒状物质,这里的微粒状物质既可以是纳米纤维化/纳米纤维状纤维素,也可以是微纤维化/微纤维状纤维素。制备纳米纤维素的核心技术是通过细胞壁进行简单分层处理,释放出构成木材纤维的主要结构单元(原生微纤维)。纳米纤维素在极低浓度下便能形成凝胶状材料。纳米纤维素

纤维的宽度和长度因制备方法而不同,典型宽度为3 nm~100 nm,典型长度为100 nm~2 μm。其同族中国发明专利CN102666987A^[10]于2012年9月在中国公开。

2011年,中国发明专利CN102080341A^[11]公开了一种用于造纸微粒助留助滤体系的阳离子有机微粒的制备与应用技术。该阳离子有机微粒以木浆、微晶纤维素或棉花为原料,通过酸水解法或生物酶水解法制备得到纳米微晶纤维素,具体制备步骤为:先将质量分数为1%~12%的纳米微晶纤维素悬浮液置于质量分数为5%~17%的氢氧化钠体系中,再与3-氯羟丙基三甲基氯化铵、3-氯羟丙基三乙基氯化铵或2,3-环氧丙基三甲基氯化铵等阳离子改性试剂混合,在50~120℃条件下搅拌反应2~6 h;反应产物经透析处理后,最终得到目标阳离子有机微粒。应用时,只需在造纸微粒助留助滤体系中加入0.05%~2.0%的该阳离子有机微粒;该阳离子有机微粒具有比表面积大、表面电荷高、助留助滤效果好等特点。

2021年,玖龙纸业(东莞)有限公司的发明专利CN112726275A^[12]公开了一种造纸用助留助滤剂配方。该配方以聚丙烯酰胺为基础组分,进一步包含异烷烃和烷氧基化酒精,通过该配方可制备出一种中等阳电荷密度、中等分子量的乳液聚合物(即助留助滤剂的核心有效成分)。利用该乳液聚合物,可通过电中和、架桥吸附作用,将细小纤维与填料集结为较大凝聚物并黏附于纤维表面,这既能提升这些物质的留着率,又能加速网部脱水,进而提高所生产纸页的匀度。与传统助留剂相比,在添加相同用量的该助留助滤剂时,浆料的滤水性能可提高2%~10%。

2021年同年,中国发明专利CN112575612A^[13]公开了一种复合助留助滤剂制备方法,具体原料的质量配比为:高白度黏土矿物6~8份、碳酸钠或碳酸锂0.3~0.6份、高离子度低分子量阴离子聚丙烯酰胺0.5~1.5份、硅酸镁盐或硅酸铝盐1~3份。通过嫁接亲水的高离子度、低分子量阴离子聚丙烯酰胺,利用离子半径较小的一价离子Na⁺、Li⁺进行层间电荷交换,腾出电荷容量,加入具有很多微孔的硅酸镁盐、硅酸铝盐,增大助留助滤剂原料的空隙,这样获得的复合助留助滤剂层间距大,有很强的电荷平衡能力,吸附能力极强。这些特性能满足特种纸

抄造过程中的湿部成型和电荷平衡。此后,造纸助留助滤剂的开发步入以聚丙烯酰胺为核心、探索新配方或多元化配方的阶段。

各类造纸助留助滤剂专利的年申请量变化见表1。专利申请人主要为高校等科研机构,分布较分散。其中,2000年以前的主要为外国申请人,仅涉及聚丙烯酰胺单元助留助滤剂,申请量较少,年均申请量不足50件;2001年,国内开始出现胶体硅和膨润土用于助留助滤剂的专利申请,但申请量仅有10件左右;2010年,国内外各类助留助滤剂专利的申请数量均呈现明显增长,且主要集中在聚丙烯酰胺、胶体硅、有机聚合物微粒及膨润土这些研究热点方向;2016年,国内外出现了多种助留助滤混合构成多元助留助滤体系的专利,且申请量暴增;2018年,达到峰值,各类专利申请量总和达到了341件;2019年开始,申请总量略有回落,一方面可能是由于公开的滞后性,部分专利还未被公开,另一方面可能由于已进入技术成熟期,申请量较技术发展期略有降低。

表1 各类造纸助留助滤剂专利的年申请量

序号	年申请量/件				总计
	聚丙烯酰胺	胶体硅	有机聚合物	膨润土	
1	11	9	1	4	25
2	12	20	2	16	50
3	28	33	1	14	76
4	33	17	10	15	75
5	70	27	10	30	137
6	28	24	15	12	79
7	46	25	20	15	106
8	60	28	25	27	140
9	60	29	28	27	144
10	53	27	32	20	132
11	91	40	49	27	207
12	91	28	30	26	175
13	110	48	49	33	240
14	102	45	45	20	212
15	106	30	40	30	206
16	148	60	48	49	305
17	160	45	47	48	300
18	180	63	50	48	341
19	103	31	38	33	205
20	125	42	30	36	233

注:序号1—20代表2001—2020年;统计数据均以专利

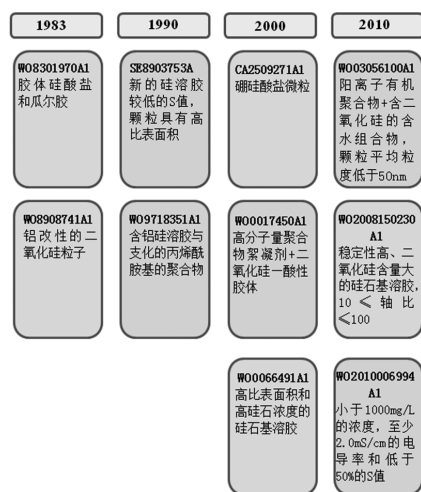
申请日为准,统计截止日期为2022年6月28日。

2 典型造纸助留助滤剂的技术演进路线

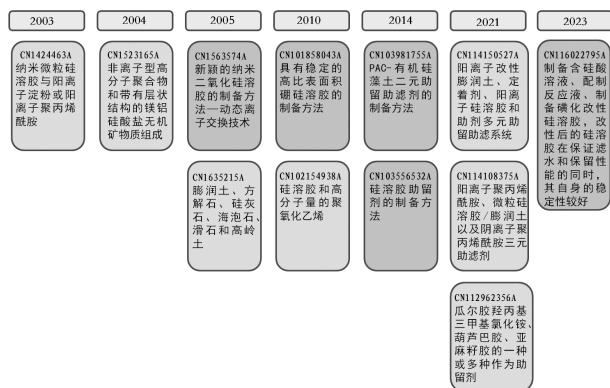
2.1 胶体硅微粒

2.1.1 技术演进路线

1983—2023年间公开的以胶体硅作为助留助滤剂的代表性专利见图2。其中,由于2010年后的助留助滤剂研发主要集中在国内,本文将着重进行分析,对国外专利的分析仅截至2010年。



(a)国外专利



(b)国内专利

图2 胶体硅微粒助留助滤剂的代表性专利

1983年,WO8301970A1^[4]通过在造纸湿部添加由胶体硅酸盐和瓜尔胶组成的黏结剂,以改善造纸填料在浆料中的留着率,进而可以采用填料代替部分造纸纤维,从而降低生产成本^[9]。该新型胶体微粒的出现打破了以单一聚丙烯酰胺作为造纸助留助滤剂的格局。

1983—2003年期间,在利用胶体硅改善造纸助留

助滤效果的相关专利中,专利权人以国外主体为主,其中代表性的专利有WO8301970A1、WO8908741A1^[14]、SE8903753A^[15]、WO9718351A1^[16]、CA2509271A1^[17]等。这些专利所采用的主体原料是硅酸盐,主要是从主体原料与其他辅助成分的结合使用或通过辅助成分对其改性的角度进行分析,并选择硅溶胶助留助滤剂。其中,SE8903753A是关于一种新的硅溶胶,它具有较低的硅溶胶聚集度指数以及较高的溶胶颗粒比表面积,当该含有阴离子颗粒的溶胶与阳离子型聚合物结合使用时,对改进留着率和滤水性能有很好的效果。值得注意的是,WO8908741A1所述纤维素纤维的成型与脱水过程是在阳离子硅基溶胶和阳离子聚合物共同存在的条件下进行的,所用的阳离子硅溶胶粒子是铝改性二氧化硅粒子,其首次将纳米级硅溶胶引入造纸助留助滤系统中。CA2509271A1从节约原料的角度分析,在对原料主体含硅化合物进行硼化改性后,所得硼硅酸盐胶态颗粒的加入量可以仅为0.000 05%~1.25%,助留助滤性能优异。

2003年,在已有采用纳米级硅溶胶的设计思路启示下,WO03056100A1^[18]从纳米级尺寸分析入手,对阳离子有机聚合物和含二氧化硅的含水组合物中的二氧化硅颗粒的平均粒度进行筛选、分析,最终获得平均粒度低于50 nm的助留助滤效果为宜的结论。

至2008年,对胶体硅溶胶的结构分析技术思路已经扩宽到一定范围。US2005228058A1^[19]用具有交换氢离子能力的阳离子交换树脂与水溶性碱金属硅酸盐反应,再将离子交换树脂从水相中分离出来,所得到胶体硅的内部结构决定了其具有高稳定性和高二氧化硅含量,能显著改善造纸滤水性能。该专利为后续通过阳离子聚合物对含硅化合物的改性研究奠定了基础。WO2008150230A1^[20]则从颗粒的胶体结构角度深入分析,获得一种快速并易于控制的制备方法,可以控制硅石基颗粒溶胶的轴比在10~100范围内,并控制硅溶胶聚集度指数小于25,从而也可以得到稳定性好、SiO₂含量高的硅溶胶。

自2010年开始,对硅溶胶的研究不再仅是对其改性从而改变自身结构特点;随着绿色、环保意识的增强,研究进一步向低用量、节约成本方向转移。WO2010006994A1^[21]所使用的氧化硅基溶胶中,可

溶性二氧化硅的浓度小于 1000 mg/L,电导率大于 2.0 mS/cm,氧化硅基溶胶的聚集度指数低于 50%,将其用于造纸时,可在提高造纸机的生产速度、减少添加剂用量的同时,获得相同的助留助滤效果。

与国外专利发展趋势有所不同,直到 2003 年才出现关于胶体硅助留助滤剂的在华公开专利。2003 年,中国专利 CN1424463A^[22]首次将纳米微粒硅溶胶与阳离子淀粉或阳离子聚丙烯酰胺共同组成的微粒助留助滤系统应用到造纸网部工艺中,其具有目前造纸工业常用的单元、二元助留助滤系统所达不到的技术优势,能显著改善网部的滤水性,提高压榨部的脱水速度,还能大大地提高首程留着率,并得到更好的匀度。与同期国外采用阳离子聚合物对胶体硅改性的工艺思路不同,在华专利 CN1523165A^[23]将非离子型高分子聚合物和带有层状结构的镁铝硅酸盐无机矿物质组合,获得非离子型胶体硅助留助滤体系。

2005—2014 年,国内在胶体硅助留助滤剂专利所涉及的制备方法及工艺方面的研究呈现全面、快速的发展态势,其间代表性的专利有 CN1563574A^[24]、CN101858043A^[25]、CN103981755A^[26]及 CN103556532A^[27]。其中,CN1563574A 针对二氧化硅溶胶生产中易发生凝胶化的问题,提出一种新颖的造纸用纳米二氧化硅溶胶制造方法:以动态离子交换技术为核心,通过使硅酸钠与新鲜氢型强酸型阳离子交换树脂快速接触反应,将反应器内反应物的 pH 值维持在 ≤ 5 ,进而生成稳定溶胶,有效抑制凝胶化;同时,该方法还便于阳离子交换树脂的再生。CN103981755A 提供了一种用于废纸浆的助留助滤剂制备方法,该方法制备的助留助滤剂不仅能显著改善浆料滤水性能,对细小组分及填料也具有良好留着效果。其具体制备步骤如下:先将矿物土原土用热水洗涤,再加入硫酸,加热搅拌反应后过滤,滤渣用清水洗涤至中性后干燥,随后经煅烧活化,得到精制矿物土。利用上述精制矿物土,以阳离子表面活性剂为改性剂,通过特定工艺可制备得到 PAC-有机硅藻土二元助留助滤剂。CN103556532A 以硅衍生物(γ -氨丙基三乙氧基硅烷)为关键原料制备造纸用助留剂,具体步骤如下:先将阳离子聚丙烯酰胺与 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、水及催化剂混合,加热反应一定时间后,向反应体系中加入氧化铝,继续搅拌反应至终点,得到混合物料;最后对混合物料进行干燥处

理,得到目标助留剂。该助留剂因其结构特性不会堵塞滤水通道,能保证网部滤水顺畅,从而无需对网部进行定期清理,减少了停机维护时间,进而提高生产效率,降低生产损耗。

值得一提的是,为了解决当前硼改性硅溶胶制备工艺条件的不足,CN101858043A^[25]提供了一种适于商业应用、具有稳定的高比表面积的硼硅溶胶制备方法:将 SiO_2 质量分数为 1%~10% 的水玻璃和硼盐混合后,再通过强酸性阳离子交换树脂柱或直接和强酸性阳离子交换树脂混合搅拌处理,去除金属离子后得到稀硼硅酸;将稀硼硅酸加入碱中得到硼硅溶胶,硼硅溶胶在 20~70 °C 下反应得到熟化的硼硅溶胶;将熟化的硼硅溶胶用强酸性阳离子交换树脂处理至 pH 为 7.0~8.5,再加入稳定剂调节硼硅溶胶的 pH 为 9~10.0;将处理后的硼硅溶胶进行超滤得到净化硼硅溶胶,在浓缩后的硼硅溶胶中加入胶体保护剂,搅拌均匀即得。不难看出,该专利是前期 CA2509271A1^[17]及 US2005228058A1^[19]两专利的延伸。

2021 年,CN112962356A^[28]公开了一种高抗压强度、防水纸浆模塑材料及其制备方法,使用瓜尔胶羟丙基三甲基氯化铵、葫芦巴胶、亚麻籽胶中的一种或多种作为助留助滤剂,利用其特殊的多羟基结构与纸浆模塑中纤维作用,从而提高纸张强度和助留助滤效果。

2022 年,CN114150527A^[29]公开了一种助留助滤剂,其原料包含阳离子改性膨润土、定着剂、离子硅溶胶和助剂。其中,定着剂由二甲基乙酰胺、己二胺、环氧氯丙烷构成。通过优化定着剂的配方,利用阳离子改性膨润土、定着剂、阳离子硅溶胶和助剂之间的协同作用,形成多元助留助滤系统,不仅能达到较好的助留助滤效果,避免造纸过程中细小纤维和填料的流失,还能降低造纸中压榨和干燥阶段的脱水量,进而达到节约白水用量、减轻污水处理负荷的目的。同年,CN114108375A^[30]公开了一种多元助留助滤剂,其是由阳离子聚丙烯酰胺、微粒硅溶胶/膨润土以及阴离子聚丙烯酰胺组成的三元助滤剂。2023 年,CN116022795A^[31]公开了一种改性硅溶胶的制备方法和应用,其先以水玻璃为原料预先制备含硅酸的水溶液;而后将剩余的水玻璃、H 型阳离子交换树脂、去离子水及 3-氯-2-羟基丙烷磺酸钠加入反应器中,在搅拌状态下充分反

应,得到反应液;最后,将含硅酸的水溶液缓慢加入反应液中,制备得到磺化改性硅溶胶。改性硅溶胶在保证滤水和保留性能的同时,自身的稳定性好,能延长保存期限,可应用于多种造纸环境。

可见,近年来胶体硅微粒助留助滤剂开始朝着多元化方向发展,并开始出现新的助留助滤原料及改性工艺,发展进入新阶段。

2.1.2 小结

胶体硅助留助滤剂专利主要经历了三个发展阶段:1983—2003年属于技术起源与初期发展阶段,这期间的专利由国外主导,主要围绕硅酸盐与聚合物的复合使用。2003—2010年属于结构优化与性能提升阶段,研究方向主要集中在产品的粒度控制、结构调控以及稳定性提升方面,并开始注重环保与成本控制等方面。2003—2023年属于国内快速发展与多元化阶段,从引入国外技术发展为自主创新,并出现了非离子型、多元复合体系,近年来,也逐步向多元协同、天然多糖类助剂、高稳定性改性硅溶胶方向发展。

2.1.3 技术空白点及专利布局建议

目前,胶体硅助留助滤剂相关专利主要存在以下技术空白点:(1)绿色合成与可持续原料,即现有的改性仍依赖化学合成,缺乏基于生物基、可降解材料的胶体硅复合体系;(2)智能化响应型助剂,当前系统多为静态响应,缺乏pH、温度、剪切力等环境响应型智能助留助滤剂;(3)多功能一体化助剂,现有助留助滤剂主要集中在留着与滤水性能,缺乏兼具增强、抗菌、疏水等多功能的产品;(4)高浓度、高稳定性纳米硅溶胶的工业化制备,现有方法仍存在凝胶化风险,尤其是高浓度条件下稳定性不足;(5)适用于非木浆、废纸浆等复杂浆料的高效助留助滤剂,现有系统针对高阴离子垃圾、高填料体系仍有优化的空间;(6)数字化与过程控制集成,现有专利缺乏与造纸过程在线监测、自动控制系统集成的智能助剂添加策略。

基于上述空白点,建议从以下方向进行专利布局:从材料创新角度,可以考虑开发生物基改性硅溶胶,布局智能响应型胶体硅材料;从制备工艺角度,可以考虑研究高浓度纳米硅溶胶的绿色、连续化制备工艺,通过微波、超声辅助改性工艺,提升反应效率与产品稳定性;从应用系统类角度,可以考虑开发针对特种纸的功能性助留助滤剂;从环保与

节能角度,可从低添加量、高效率的助剂系统,减少白水负荷方向研究;从数字化与智能控制类角度,可以考虑助剂添加与纸机运行参数联动的控制系统专利,和基于机器学习预测助剂效果与用量的方法专利。

2.2 有机聚合物微粒

2.2.1 技术演进路线

图3列出了1991—2023年公开的有机聚合物微粒作为助留助滤剂的国内外代表性专利。

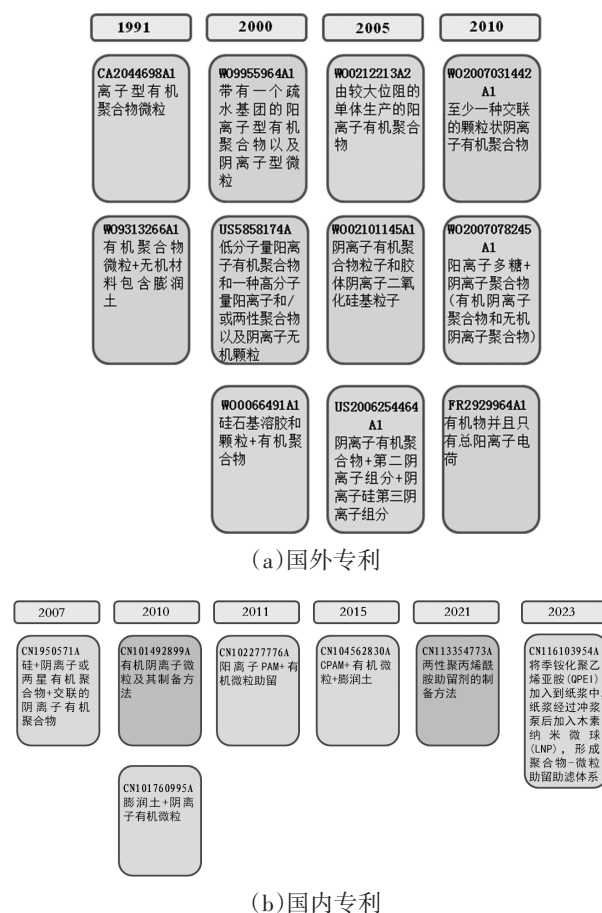


图3 有机聚合物微粒助留助滤剂的代表性专利

1991年,CA2044698A1^[5]首次公开了在造纸助留助滤系统中加入有机聚合物以改善对细小纤维和填料的滤水和留着率;向浆料悬浮液中添加离子型有机聚合物微粒;另外,还可以添加一种高分子量、亲水性的离子型有机聚合物,和/或一种离子型聚合物多糖,比如淀粉,该专利填补了有机微粒作为助留助滤剂的空白。

2000年以前,对有机聚合物微粒的研究主要体现在对微粒的电荷类型及微粒与其他组分的组合

使用方面,代表性专利有:WO9955964A1^[32]公开了一种采用包含带有一个疏水基团的阳离子型有机聚合物以及阴离子型微粒材料的助留助滤剂;US5858174A^[33]公开了一种向浆料悬浮液中加入使用的有机聚合物微粒,包括低分子量阳离子有机聚合物和一种高分子量阳离子和/或两性聚合物以及阴离子无机颗粒;WO0066491A1^[34]将硅石基溶胶和颗粒与阴离子、阳离子和/或两性有机聚合物结合使用,具有良好的滤水和留着效果,该专利将无机硅石基溶胶与有机聚合物微粒结合使用,为后续助留助滤微粒的复配组合使用奠定了基础。

2002—2005年,在对有机聚合物微粒的空间结构、微粒尺寸以及官能团选择方面逐步展开研究。其中,WO0212213A2^[35]提供了一种由较大位阻的单体生成的阳离子有机聚合物,对于含有高含量盐(高电导率)和胶体物料的原料,可以获得改善的助留助滤性能。WO0233171A1^[36]公开了一种促进悬浮体絮凝的絮凝系统,该系统包含硅材料和非溶胀粒径小于750 nm的有机聚合物微粒,与仅有聚合物微粒的系统或仅有含硅材料的系统相比,优化了助留和助滤性能。WO02101145A1^[37]将通过一种或多种烯属不饱和单体、一种或多种多官能支化剂/交联剂聚合而成的阴离子有机聚合物粒子与胶体阴离子二氧化硅粒子组合使用,获得了良好的滤水和助留性能。

除了与无机材料结合使用外,有机聚合物微粒还可以与多糖类物质及其他有机类物质结合使用作为造纸助留助滤剂。比如WO2007078245A1^[38]通过将有机阴离子聚合物、无机阴离子聚合物与阳离子多糖结合,改善了造纸的助留助滤效果。FR2929964A1^[39]利用至少两种助留助滤剂,每种助留助滤剂都包括主剂和第二助留剂,具体通过向纤维悬浮液添加以下组分:由阳离子(共)聚合物组成的主助留助滤剂;由交联的阳离子(共)聚合物组成的第二助留剂。使用时,在获得助留助滤剂分散体后,轻微搅拌下引入纤维悬浮液中。

以有机聚合物微粒作为造纸助留助滤剂的国内研究开始较晚,其相比于胶体硅颗粒属于相对较新的助留助滤剂。2007年,CN1950571A^[40]提供一种制造纸、纸板或类似产品的方法,具备优异的助留助滤性能,首先,向纤维悬浮液中添加由阳离子(共)聚合物构成的至少一种主剂,然后剪切得到絮

状物,随后向悬浮液中添加由硅石衍生物和阴离子或两性有机聚合物组成的第二助留剂和交联的阴离子有机聚合物构成的第三助留剂,其中阴离子有机聚合物具有 $\geq 1 \mu\text{m}$ 的尺寸,并且呈现至少3 dl/g的本征黏度。

同时,在有机聚合物微粒制备工艺方面也逐步展开研究。其中,CN101492899A^[41]提供了一种造纸湿部微粒助留助滤体系用有机阴离子微粒的制备工艺,在碱性条件下使树枝状聚酰胺-胺的外层末端基 $-\text{COOCH}_3$ 发生水解变成 COONa ,即通过对端酯基的树枝状聚酰胺-胺进行端基修饰制得有机阴离子微粒。该工艺对有机微粒组分的结构组成进行了选择,制得的有机微粒使纸料留着率高,纸料滤水速度快,纸机运行稳定,白水浓度降低,成纸匀度、光学性能高。CN101760995A^[42]提供了一种将阴离子有机微粒与膨润土无机粒子结合使用以改善造纸助留助滤的技术,拓宽了有机微粒与其他无机粒子结合作为助留助滤剂的范围。

2010年,CN104562830A^[43]公开了采用传统的聚丙烯酰胺与有机聚合物微粒、膨润土组成三元助留助滤体系在造纸助留助滤系统中的应用,不同类型微粒与聚丙烯酰胺结合使用也预示着助留助滤剂会朝着复配化和多元化方向发展。

2021年,CN113354773A^[44]提供了一种两性聚丙烯酰胺造纸助留助滤剂及其制备方法,其将盐类化合物和醇类有机物依次加入去离子水中,搅拌均匀后得到反应介质,再将丙烯酰胺、阴离子单体、阳离子单体、N-乙烯基吡咯烷酮、结构调节剂、螯合剂和稳定剂依次加入反应介质中,将混合溶液搅拌均匀后通入氮气,然后加入复合引发剂引发聚合反应,得到反应产物溶液,向反应产物溶液中加入盐析剂,便得到两性聚丙烯酰胺造纸助留助滤剂。所制备的两性聚丙烯酰胺造纸助留助滤剂在高剪切力、高电导率等复杂湿部化学条件下仍具有良好的稳定性和助留助滤效果。

2023年,CN116103954A^[45]将季铵化聚乙烯亚胺(QPEI)加入纸浆中,在纸浆经过冲浆泵后加入木素纳米微球(LNP),形成新的聚合物-微粒助留助滤体系,可以实现对植物纤维原料中木素的高值化利用。

2.2.2 小结

有机聚合物微粒专利经历了从概念提出到结

构探索、多元复配以及绿色智能的几个发展阶段:1991—2000年是技术起源与概念验证阶段,这期间主要集中在电荷类型和初步组合使用研究方向。2000—2010年,纳米微粒造纸助留助滤技术处于结构深化与系统构建阶段,同时还出现了针对高盐、高阴离子垃圾等复杂造纸环境的专用聚合物设计。2010年至今,纳米微粒造纸助留助滤技术进入多元化与绿色化发展阶段,中国相关专利数量显著增长,技术研发则向精细化合成、生物质资源高效利用两大方向持续拓展。

2.2.3 技术空白点及专利布局建议

(1)有机聚合物微粒助留助滤剂相关专利在精准结构与性能的构效关系方面研究不足:现有专利虽涉及树枝状、两性等结构,但对其精确的分子量分布、支化度、官能团位置如何影响絮凝动力学和最终纸页性能的研究缺乏理论指导下的“定向设计”。

(2)针对极端湿部化学环境的专用型聚合物缺失:现有专利多是利用高电导率环境,但针对极高阴离子干扰物、极宽pH范围、高温等极端条件的专用、高效、稳定的有机微粒产品仍是空白。

(3)真正的环境友好与全生命周期绿色化欠缺:当前“绿色化”主要体现在原料利用,但聚合过程仍大量使用传统引发剂、有机溶剂,生物催化聚合、无毒链转移剂、水相合成等真正绿色的制备工艺专利稀缺。

(4)智能化与数字化的融合程度低:有机聚合物体系多为“被动”响应,开发能实时响应纸机运行参数或在线质量监测信号而自动调整添加策略的“智能”聚合物微粒,是未来方向之一。

基于上述技术空白,建议从以下方向进行专利布局:从结构创新角度,可以考虑精准定制聚合物,如基于机器学习预测分子结构与性能关系,设计特定支化度、序列结构的功能聚合物;还可以考虑生物仿生结构,如模拟天然絮凝剂的结构特点,开发仿生有机微粒。从绿色工艺角度,可以考虑绿色合成路径,如开发酶催化聚合、紫外光引发等低温、低能耗、无毒的制备方法,还可以考虑废弃物资源化,如拓展除木素外的其他生物质原料制备微粒。从智能系统角度,可以考虑刺激响应材料,如开发温敏、pH敏、剪切力敏的智能聚合物,还可以考虑将聚合物添加策略与纸机大数据模型联动,将算法与添

加系统结合。

2.3 膨润土微粒

2.3.1 技术演进路线

图4列出了1999—2021年公开的膨润土微粒作为助留助滤剂的国内外代表性专利。

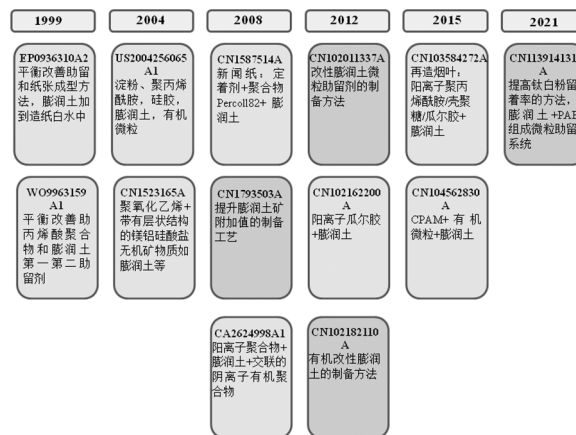


图4 膨润土微粒助留助滤剂的代表性专利

1999年,EP0936310A2^[46]首次提供一种能够平衡改善助留助滤和纸张成型的方法,将其将膨润土加入造纸白水中,并将含有膨润土的白水加入含有细小纤维和纤维素的悬浮水溶液中,剪切所述浆料悬浮液,通过筛网过滤后成纸。该方法可以增加细小纤维的留着和浆料的滤水性能,同时不影响纸张的成型。

膨润土应用专利的首次公开时间较晚,国内外研究在借鉴已经应用的微粒胶体硅及有机聚合物基础上开展,其研究相对顺利,发展速度较快。在EP0936310A2公开不久后,WO9963159A1^[47]公开了使用聚丙烯酸聚合物与膨润土的双元助留助滤剂,可以很大程度上改进造纸的留着率和滤水性能。

2002年,WO0233171A1^[7]将无机硅材料和有机微粒聚合物共同用于改进造纸助留助滤性能。随后在2004—2008年期间,出现了一系列将膨润土与其他成分组合使用的方案,代表性的技术有:US2004256065A1^[48]提供了一种淀粉、聚丙烯酰胺、硅胶、膨润土与有机微粒共同作用的助留助滤剂;CN1523165A^[49]提供了一种由非离子高分子聚合物和膨润土等带有层状结构的镁铝硅酸盐无机矿物质构成的非离子型微粒助留助滤体系;CN1587514A^[50]提供了一种包括定着剂Akofix160、聚合物Percol182和膨润土在内的用于高速新闻纸机的三元助留助

滤体系。

随着新闻纸、文化用纸、箱板纸及瓦楞原纸生产相关技术的快速发展,膨润土由于具有较好的强度性能,备受国内企业的青睐。国内科研机构也积极展开对于膨润土助留助滤剂加工工艺的研究。2008—2014年,相关专利主要集中在膨润土的加工工艺研究方面。为克服现有加工工艺的缺点,CN102011337A^[51]提供了一种能够去除膨润土中的杂质,提高膨润土中有效成分含量,且能够在干燥前进行挤压脱水处理,从而提高干燥效率,降低生产成本的造纸用改性膨润土微粒助留助滤剂的制备方法。具体制备工艺如下:先将其机械粉碎,在水中分散后去除杂质;随后加入酸性溶液进行反应,再次分离去除杂质。得到膨润土悬浮液后,经挤压脱水、反复洗涤与挤压处理,后续可通过两种路径完成制备:一是直接对其进行稀释并实施钠化改性;二是先将其干燥,再进行稀释与钠化改性。

随着绿色、环保加工意识的增强,对膨润土的加工工艺向简化工艺、节约原料方向发展。2012年公开的专利CN102182110A^[52],便提供了一种工艺简单、生产成本较低、应用效果较好的球磨有机改性膨润土造纸助留助滤剂的制备方法。该方法具有无中间产物、对环境污染负荷小的优势,同时能提升细小纤维留着率,加快压榨部滤水速度,提高废纸浆回用率,具体制备步骤如下:将过200目筛的膨润土分散于水中,经搅拌与超声分散处理,形成膨润土悬浮液;向膨润土悬浮液中加入表面活性剂,制得混合液;搅拌混合液,并置于水浴中反应,得到反应液;用蒸馏水对反应液进行多次冲洗与抽滤,收集所得滤饼;将滤饼干燥后进行球磨处理,最后自然降温,即完成制备。上述专利为膨润土作为造纸助留助滤剂前的备料过程提供了简单、完善的工艺参考。

2015年,以膨润土为核心,与其他无机微粒、有机微粒及多糖进行复合配伍,并协同聚丙烯酰胺构建助留助滤体系的多项专利正式公开。代表性的专利有,CN102162200A^[53]公开了一种助留助滤剂的制备方法,其技术方案为将阳离子改性瓜尔胶与膨润土混合使用,以实现助留助滤功能。CN102767117A^[54]则针对造纸法烟草薄片浆料,提出一种专用性能优化方法:采用经脱乙酰基处理的阳离子壳聚糖(脱乙酰基型)或阳离子瓜尔胶,分别与经钠盐或钙盐改性

的阴离子膨润土复配,构建二元微粒助留助滤体系,从而提升浆料的留着率与滤水性能。CN103584272A^[55]提供的二元微粒助留助滤体系,由阳离子聚丙烯酰胺、壳聚糖、瓜尔胶中的任意一种与膨润土组成,该体系可有效改善再造烟叶生产过程中的助留助滤效果与原料得率,并提高烟浆滤水性能。此外,CN104562830A^[56]公开了传统聚丙烯酰胺与有机聚合物微粒、膨润土组成的三元助留助滤体系在造纸助留助滤系统中的应用。

2021年,以膨润土为基础,结合已有辅料,通过组合使用以获得新作用的相关技术陆续出现。其中CN113914131A^[57]最具代表性,该专利公开了一种提高造纸钛白粉留着率的方法,创新性地提出:在纸张成纸过程中,首先使用聚羧酸钠盐分散剂对钛白粉进行分散,再将其与纸浆混合,随后利用湿强剂与助留剂组成的微粒助留助滤体系,最后进行抄纸,从而提高钛白粉在纸张中的留着率。

2.3.2 小结

膨润土微粒专利的发展,经历了从应用借鉴、工艺优化到复配创新的演进阶段。其中,1999—2008年是技术引入与初步探索阶段,此阶段早期专利聚焦于膨润土与其他组分的复配使用。2008—2014年是工艺深化与国产化发展阶段,此阶段的国内专利申请量显著增加,研究焦点从“用什么”转向“怎么造”。2015年至今是多元复配与专用化阶段,膨润土成为构建复杂多元助留系统的核心组件之一,并针对特定浆料开发专用体系。

2.3.3 技术空白点及专利布局建议

(1)机理研究的深度不足:现有专利多为实验性配方和工艺,对膨润土与不同聚合物、不同纤维/填料之间的微观作用机制研究不够深入,缺乏理论指导下的理性设计;

(2)高端精细化产品缺失:目前产品多集中于钠基膨润土的改性,对有机膨润土、锂基膨润土和高附加值产品的开发不足,无法满足特种纸或极端工况需求;

(3)与最新纳米技术融合不足:对膨润土与石墨烯、MXene(二维过渡金属碳化物/氮化物/碳氮化物)、碳纳米管等新型纳米材料的复合探索刚刚起步,如何利用这些新材料提升膨润土体系的性能,尚未形成系统性的专利布局。

基于上述空白点,建议从以下方向进行专利布

局:从机理与设计创新角度,可以考虑构效关系模型和精准结构调控,如基于分子模拟或大数据分析,建立膨润土层结构、电荷密度与助留助滤效果的预测模型,开发可精确控制膨润土层间距、孔径分布的功能化改性技术。从高端精细化产品角度,可以考虑开发有机/锂基膨润土专用品和核壳结构材料。从智能与响应型系统角度,可以考虑开发可将助留助滤组分负载于膨润土层间并可控制释放的技术。从新型复合体系角度,可以考虑与新型纳米材料复合或专用配方体系,如系统研究膨润土与石墨烯、纳米纤维素等材料的复合,布局其复合方法和应用的技术,针对海洋纤维、高得率浆、高填料纸种等开发专用膨润土复配体系。

2.4 纳米微粒

2.4.1 技术演进路线

图8列出了1989—2023年公开的纳米微粒用于造纸助留助滤技术的国内外代表性专利。

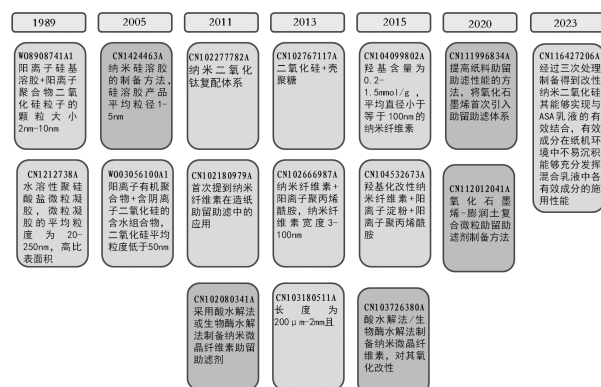


图8 纳米微粒助留助滤剂的代表性专利

纳米微粒早在20余年前就已经引入造纸助留助滤体系中,并取得了良好的效果。近年来,纳米微粒用于造纸湿部助留助滤体系的研究成为研究热点。该技术能够顺应纸机高速化与抄纸中性化的发展趋势,兼具提升生产效率、改善产品质量、降低生产成本等优势。因此,对纳米微粒助留助滤体系的研究与发展,是造纸湿部助留助滤技术演进的必然方向。

1989年,专利WO8908741A^[14]公开了一种造纸方法:将纤维素纤维与选定的填料悬浮液在造纸网部进行成形和脱水,最终制得留着率与滤水性能均获改善的纸张。该成形与脱水过程,需在由铝改性纳米二氧化硅粒子和阳离子聚合物组成的助留

助滤剂存在下完成,此为纳米级硅溶胶首次被引入造纸助留助滤系统。2003年,专利WO03056100A1^[18]提出,将至少一种阳离子有机聚合物与一种含阴离子二氧化硅的含水组合物作为助留助滤剂,共同加入浆料悬浮液中;其中,所用阴离子二氧化硅颗粒的平均粒度低于50 nm。

国内将纳米微粒应用于造纸湿部助留助滤技术的研究起步相对较晚,但与国外相比,研究范围更宽,近年来涌现出较多成果。1999年,中国专利CN1212738A^[58]首次公开了水溶性聚硅酸盐微粒凝胶的应用:该微粒凝胶的平均粒度为20~250 nm,比表面积超过1000 m²/g,其应用可有效改善纸张的助滤与助留性能。

2002年,中国专利CN1424463A^[59]提出一种制备硅溶胶产品的方法:在经过预处理的聚合硅酸反应初期加入聚合引发剂,最终制得的纳米硅溶胶,具备当前造纸工业常用单元、二元助留助滤系统无法达到的技术优势。该纳米硅溶胶的平均粒径可缩小至1~5 nm,不仅能显著改善网部滤水性、提高压榨部脱水速度,还可大幅提升首程留着率,并使纸张获得良好匀度。由此可见,对硅溶胶的研究正逐步向获取尺寸更小的纳米级产品方向发展。

2005年,中国专利CN1616765A^[60]公开了一种造纸助留助滤剂的应用方法:将纳米二氧化硅与特定分子量的壳聚糖组合使用,此举拓宽了纳米微粒与其他多糖类助剂复配应用于助留助滤体系的范围。2011年,中国专利CN10227782A^[61]则公开了一种纳米TiO₂复配体系,该体系包含纳米TiO₂与聚合物(所述聚合物为淀粉类或聚丙烯酰胺类聚合物);使用该体系不仅助留助滤效果良好,能为纤维、DCS(溶解与胶体物质)等提供更多结合机会,还为助留助滤体系所用纳米微粒新增了品类。

2011年,中国专利CN102180979A^[62]首次公开了纳米纤维素在造纸助留助滤中的应用:将定量纳米纤维素分散于水中,依次加入KOH、阳离子醚化试剂及醚化反应促进剂,在特定温度下反应,制得纳米纤维素水分散体;经改性的纳米纤维素兼具留着与增强功能。该专利的公开,使中国在造纸助留助滤新型纳米材料领域的发明专利申请起步早于国外。

同年,中国专利CN102080341A^[63]公开了一种技术方案:以木浆、微晶纤维素或棉花为原料,通过

酸水解法或生物酶水解法制备纳米微晶纤维素;将该纳米微晶纤维素产品(质量分数0.05%~2.0%)作为助留助滤剂,应用于造纸微粒助留助滤体系。

2011年起,将纳米级纤维素类产品应用于造纸助留助滤系统中的研究在国内全面展开,且研究力度超过国外相关领域。其中,代表性专利如下:中国专利CN102767117A^[64]公开了将纳米二氧化硅与壳聚糖复配,用作造纸助留助滤系统的技术。中国专利CN102666987A^[65]公开了一种助留助滤体系,当纳米纤维素与阳离子聚丙烯酰胺协同使用时,纳米纤维素可在体系中充当有效的微粒物质,其宽度为3~100 nm,长度为100~1000 nm。中国专利CN103180511A^[66]公开了一种造纸用配方,其包含含水媒介物中的原纤化长纤维、填料颗粒、阴离子黏合剂与纤维素原纤;其中,填料颗粒占总固体的用量不超过90%,纤维素原纤则包含长200 μm~2 mm、宽30 nm~500 nm的纤维素纳米纤丝,该配方可有效提高填料留着率与浆料滤水性能。中国专利CN103726380A^[67]公开了改性纳米微晶纤维素作为造纸助留助滤剂的应用,以木浆、微晶纤维素或棉花为原料,通过酸水解法或生物酶水解法制备纳米微晶纤维素,再对其进行氧化改性,最终制得造纸用助留助滤剂。中国专利CN104099802A^[68]公开了一种特定参数的纳米纤维素(羧基含量0.2~1.5 mmol/g、平均直径≤100 nm),并详细探讨了该纳米纤维素的尺寸、改性官能团及用量。相较于无机微粒助留助滤技术,该专利提出的方法所对应的造纸工艺,在提升助留助滤性能的同时,还能使抄造纸张的强度性能至少与现有技术持平。

2015年,中国专利CN104532673A^[69]公开了一种羧基化改性纳米纤维素复配助留助滤体系,该体系在现有纳米纤维基础上,进一步探究其与其他原料的复配应用及对助留助滤效果的影响;其组成包括羧基化改性纳米纤维素与阳离子聚合物,所述阳离子聚合物为阳离子淀粉或阳离子聚丙烯酰胺。中国专利CN104583491A^[70]则提出:将带阴离子电荷的纳米原纤纤维素与阳离子强度添加剂加入水性配料中,可提高填料对纤维网的亲和力,在提升填料比例的同时,确保填料颗粒留存于纤维网络,且不过多影响纸产品的强度性能。与现有“通过原纤纤维素改性填料颗粒表面”的技术相比,该方案的核心差异在于:纳米原纤纤维素直接加入含纤

维、阳离子强度添加剂及填料的水性配料混合物中,无需对填料进行预处理以提升其留着性,纳米纤维素的添加方式更简洁、操作更便捷。

2020年开始,陆续出现向纳米微粒助留助滤体系中引入石墨烯原料的相关专利。CN111996834A^[71]公开了一种提高纸料助留助滤性能的方法,首先将混合均匀的纸料进入纸机网前流送系统,阳离子聚合物以0.01%~0.2%的质量分数在网前流送系统的冲浆泵之前或压力筛之前加入。随后,在压力筛或流浆箱之前加入质量分数为0.01%~0.3%的氧化石墨烯,在压力筛或流浆箱之前加入质量分数为0%~0.5%的膨润土微粒或胶体二氧化硅微粒。最后,在纸机上抄造成型,干燥,生产出合格纸张。该方法将氧化石墨烯首次引入助留助滤体系,比现有助留助滤体系具有更好助留助滤效果,能进一步提高纸机车速、生产效率和产品质量,降低生产成本。

2023年,中国专利CN116427206A^[72]公开了一种经三次处理法制备的改性纳米二氧化硅,该材料解决了以往用于改善ASA乳液储存稳定性时,存在有效成分易在纸机环境中沉积、单程留着性能不佳的技术问题。所制备的改性纳米二氧化硅,能有效实现与ASA乳液的结合,且有效成分不易在纸机环境中沉积,可充分发挥混合乳液中各有效成分的作用,不仅提升了混合乳液的单程留着性能,还改善了成纸的抗水性能与印刷性能。该专利推动纳米微粒助留助滤体系向多元体系构建及体系内有效成分协同配合的新发展模式转变。

2.4.2 小结

纳米微粒造纸助留助滤专利,经历了从无机纳米先行、生物纳米崛起、新型碳纳米材料融合到系统智能化的发展阶段,具体可分为以下三个时期:1989—2010年,纳米微粒造纸助留助滤技术处于技术启蒙与无机纳米主导阶段。2011—2019年,纳米微粒造纸助留助滤技术进入生物物质纳米材料革命阶段。其中,纳米纤维素因具备天然、可再生、可生物降解的特性,且兼具增强功能,成为核心研究热点。2020年至今,纳米微粒造纸助留助滤技术进入新型纳米材料与多元复合阶段。此阶段的研究呈现材料多元化、复合深入化、系统化与功能化四大特征。

2.4.3 技术空白点及专利布局建议

(1)成本与规模化生产的矛盾:纳米纤维素、氧

化石石墨烯等高性能纳米材料的低成本、高效率、连续化绿色制备工艺仍是产业化的最大瓶颈；

(2)长期使用稳定性与环境影响未知:纳米材料在纸机白水封闭循环系统中的长期化学稳定性、累积效应及其对纸机运行的影响研究不足,纳米材料在纸张中的迁移性、生物毒性及其对整个产品生命周期环境影响的评估几乎是空白；

(3)精准结构与性能的构效关系不明确:对于纳米材料而言,尺寸、形貌、表面官能团种类与密度如何精确影响絮凝动力学和最终纸页性能,缺乏系统性的理论模型指导,目前多为“试错式”研究。

基于上述空白点,建议从以下方向进行专利布局:从绿色低碳制备工艺角度,可以考虑纳米纤维素连续化生产,开发新型预处理、酶催化/机械法制备一体化装备与工艺,大幅降低能耗;从环境安全与评价角度,可以考虑通过对纳米材料进行表面钝化、封装,降低其生物活性和迁移性,建立纳米助留剂从制备、使用到废弃的全生命周期环境影响评价模型;从精准设计与应用角度,可以考虑利用机器学习,建立纳米材料结构参数与助留助滤/增强效果的映射模型,用于反向设计,精准合成不同长径比的纳米纤维素晶须、片层状黏土纳米片等,并布局其特定应用。

3 总结与展望

基于本文对助留助滤剂国内外专利的全面梳理,为进一步推动我国助留助滤剂产业高质量发展,分别从技术研发与专利布局两方面提出建议。其中,在技术研发方向可聚焦四大重点:(1)绿色化与可持续技术,应重点研发以纳米纤维素、木质素、淀粉、壳聚糖等天然高分子为基材的助留助滤剂,提升其生物降解性与环境相容性;推广低毒/无毒性改性剂及离子交换、酶催化、超声辅助等绿色制备工艺,发展低能耗、低废弃物排放的清洁生产技术。(2)高性能与多功能一体化,可以开发pH响应、温度响应、剪切响应型聚合物或复合微粒,实现絮凝行为“按需调控”,减轻对纸张匀度的影响;研发兼具助留、助滤、增强、抗菌、疏水等功能的一体化助留剂系统,减少湿部化学品添加种类,简化生产流程。(3)纳米技术与复合材料深度融合,如拓展石墨烯、MXene、碳纳米管等新型纳米材料在助留助滤体系中的应用,探索其独特界面效应与增强机制;开展

核壳结构精准调控,构建生物-无机杂化材料。(4)数字化与智能化应用,如构建湿部化学在线监测与智能调控系统,建立从浆料配比对成纸性能的预测模型,为助留助滤剂的筛选、优化提供理论支撑与虚拟仿真平台。

在专利布局策略方面,建议如下:(1)在基础材料与核心组分领域,重点布局新型生物基微粒(如改性木质素纳米微球、羧基化纳米纤维素)的制备方法及其成分技术,抢占智能响应型单体或聚合物的分子结构技术布局先机。(2)在制备工艺与设备领域,聚焦连续化、规模化绿色制备工艺,如微反应器合成纳米溶胶、酶催化聚合等技术方向,形成工艺和与设备相关的专利储备。(3)在复合体系与应用方法领域,构建多元复配体系技术池,明确各组分的复配比例与添加顺序;开拓纸浆模塑、特种纸、包装纸等新型应用场景,同步形成专利保护。(4)在系统集成与智能控制领域,重点布局助留助滤剂添加系统、在线监测装置等相关技术,以及基于算法模型的智能添加策略,完善智能化技术专利布局。(5)在国际视野与规划领域,应在国内布局基础上,优先针对东南亚、欧洲等造纸产业集中或环保要求高的地区,通过《专利合作条约》(PCT)或《巴黎公约》途径开展海外专利布局;同步跟踪竞争对手的专利动态,开展专利风险预警与规避设计,保障技术的自由实施(FTO)。

参考文献:

- [1] 余小藏. 复合改性膨润土微粒助留助滤剂研发及作用机理[D]. 西安: 陕西科技大学, 2016.
- [2] 中国造纸协会. 中国造纸工业 2024 年度报告[J]. 造纸信息, 2025(5): 7-18.
- [3] 中国造纸协会. 造纸行业“十四五”及中长期高质量发展纲要[J]. 造纸信息, 2022(1): 9-13.
- [4] Eka Nobel AB, Eka AB. Process for papermaking: WO8301970A1[P]. 1983-06-09.
- [5] American Cyanamid Company, CIBA Specialty Chemicals Corporation, CYTEC Technology Corporation. Charged organic polymer microbeads in paper making process: CA2044698A[P]. 1991-06-14.
- [6] Nalco Chemical Company. Improving the balance of retention and formation in paper and paperboard production: EP0936310A2[P]. 1999-08-18.
- [7] Allied Colloids Group Limited, Ciba Specialty Chemicals

- Water Treatments Limited. Manufacture of paper and paperboard: WO0233171A1[P]. 2002-04-25.
- [8] 西巴特殊化学水处理有限公司. 纸和纸板的制造: CN1476505A[P]. 2004-02-18.
- [9] JUPPO A R I, STENBACKA U L F, KEMIRA O Y J, et al. Process for production of paper: CA2776838A1[P]. 2011-05-12.
- [10] 凯米罗总公司. 生产纸张的方法: CN102666987A[P]. 2012-09-12.
- [11] 山东轻工业学院. 一种阳离子有机微粒及其制备与应用: CN102080341A[P]. 2011-06-01.
- [12] 玖龙纸业(东莞)有限公司. 一种造纸用助留剂及其应用: CN112726275A[P]. 2021-04-30.
- [13] 杭州玖圩新材料科技有限公司. 一种复合助留剂及其制备方法和用途: CN112575612A[P]. 2021-03-30.
- [14] Eka Nobel AB. A process for the production of paper: WO8908741A1[P]. 1989-09-21.
- [15] Eka Nobel AB. Silica sols having high surface area: SE8903753A[P]. 1991-05-10.
- [16] Eka Chemicals AB. Process for the production of paper: WO9718351A1[P]. 1997-05-22.
- [17] Nalco Chemical Company. Colloidal borosilicates and their use in the production of paper: CA2509271A1[P]. 1999-04-08.
- [18] Akzo Nobel N.V., Eka Chemicals AB. Aqueous silica-containing composition and process for production of paper: WO03056100A1[P]. 2003-07-10.
- [19] MANKIN G, TOKARZ M, HANSSON F, et al. Silica-based sols and their production and use: US2005228058A1[P]. 2005-10-13.
- [20] PERSSON M, HANSSON F, PAL A V, et al. Silica-based sols: WO2008150230A1[P]. 2008-12-11.
- [21] Akzo Nobel N.V. Silica-based sols: WO2010006994A1[P]. 2010-01-21.
- [22] 岳阳纸业股份有限公司. 造纸助留助滤剂纳米硅溶胶的制备方法: CN1424463A[P]. 2003-06-18
- [23] 周小凡. 非离子型微粒助留助滤体系及其在造纸过程中的应用方法: CN1523165A[P]. 2004-08-25.
- [24] 苏州天马医药集团有限公司. 造纸用纳米二氧化硅溶胶的制造方法: CN1563574A[P]. 2005-01-12.
- [25] 湖北达雅化工技术发展有限公司. 一种稳定的高比表面积硼硅溶胶的制备方法: CN101858043A[P]. 2010-10-13.
- [26] 华南理工大学. 一种用于废纸浆的助留助滤剂的制备方法: CN103981755A[P]. 2014-08-13.
- [27] 东莞理文造纸厂有限公司. 一种造纸用助留剂及其制备方法: CN103556532A[P]. 2014-02-05.
- [28] 湖南工业大学. 一种高抗压强度、防水纸浆模塑材料及其制备方法: CN112962356A[P]. 2021-06-15.
- [29] 杭州绿邦科技有限公司. 一种助留助滤剂: CN114150527A[P]. 2022-03-08.
- [30] 金东纸业(江苏)股份有限公司. 一种轻质印刷纸及其制备方法: CN114108375A[P]. 2022-03-01.
- [31] 九州生物技术(苏州)有限公司. 一种改性硅溶胶及其制备方法和应用: CN116022795A[P]. 2023-04-28.
- [32] Akzo Nobel N.V., Eka Chemicals AB. A process for the production of paper: WO9955964A1[P]. 1999-11-04.
- [33] Eka Chemicals AB. Process for the production of paper: US5858174A[P]. 1999-01-12.
- [34] Akzo Nobel N.V., Eka Chemicals AB. Silica-based sols: WO0066491A1 [P]. 2000-11-09.
- [35] Ciba Specialty Chemicals Water Treatments Limited, MOHMOOD A M, SINGH M, et al. Novel monomers, polymers thereof and the use of the polymers: WO0212213A2 [P]. 2002-02-14.
- [36] Allied Colloids Group Limited, Ciba Specialty Chemicals Water Treatments Limited, RICHARDSON G P, et al. Manufacture of paper and paperboard: WO0233171A1[P]. 2002-04-25.
- [37] Akzo Nobel N.V., Eka Chemicals AB. Aqueous composition useful as retention aid in papermaking contains anionic organic polymeric particles: WO02101145A1 [P]. 2002-12-19.
- [38] SOLHAGE F, CARLEN J, JOHANSSON B, et al. A process for the production of paper: WO2007078245A1[P]. 2007-07-12.
- [39] SNF SAS. Method for production paper and cardboard: FR2929964A1[P]. 2009-10-16.
- [40] SNF 股份有限公司. 制造纸和纸板的方法、相应的新型助留助滤剂及由此所得的纸和纸板: CN1950571A[P]. 2007-04-18.
- [41] 山东轻工业学院. 造纸微粒助留助滤体系用有机阴离子微粒的制备与应用: CN101492899A[P]. 2009-07-29
- [42] 武汉晨鸣汉阳纸业股份有限公司. 改善废纸脱墨浆造纸的助留方法: CN101760995A[P]. 2010-06-30.
- [43] 东莞玖龙纸业有限公司. 一种用于提高再生纤维文化用纸网部保留率的方法: CN104562830A[P]. 2015-04-29.
- [44] 山东诺尔生物科技有限公司. 一种两性聚丙烯酰胺造纸助留剂及其制备方法: CN113354773A[P]. 2021-09-07.
- [45] 山东金蔡伦纸业股份有限公司. 季铵化聚乙烯胺-木素纳米球助留助滤体系用于文化纸抄造: CN116103954A

- [P]. 2023-05-12.
- [46] Nalco Chemical Company. Production of paper and board products with improved retention, drainage and formation: EP0936310A2[P]. 1999-08-18.
- [47] SNF SA. Making paper with improved retention and dewatering properties: WO9963159A1[P]. 1999-12-09.
- [48] Corner Pulp and Paper Inc. Method for producing corn stalk pulp and paper products from corn stalk pulp: US2004256065A1[P]. 2004-12-23.
- [49] 周小凡. 非离子型微粒助留助滤体系及其在造纸过程中的应用方法: CN1523165A[P]. 2004-08-25.
- [50] 福建省南纸股份有限公司. 一种高速新闻纸机的三元助留助滤方法: CN1587514A[P]. 2005-03-02.
- [51] 陕西科技大学. 一种造纸用改性膨润土微粒助留剂的制备方法: CN102011337A[P]. 2011-04-13.
- [52] 华南理工大学. 造纸助留助滤剂球磨有机改性膨润土的制备方法及其应用: CN102182110A[P]. 2011-09-14.
- [53] 上海东升新材料有限公司. 助留助滤剂及其制备方法: CN102162200A[P]. 2011-08-24.
- [54] 湖北中烟工业有限责任公司, 武汉淡雅香科技发展股份有限公司. 一种提高造纸法烟草薄片浆料留着率和滤水性能的方法: CN102767117A[P]. 2012-11-07.
- [55] 上海烟草集团有限责任公司, 上海烟草集团太仓海烟烟草薄片有限公司. 一种双元微粒助留助滤体系在再造烟叶中的应用: CN103584272A[P]. 2014-02-19.
- [56] 东莞玖龙纸业股份有限公司. 一种用于提高再生纤维文化用纸网部保留率的方法: CN104562830A[P]. 2015-04-29.
- [57] 龙佰集团股份有限公司, 河南佰利联新材料有限公司. 一种提高造纸钛白粉留着率的方法: CN113914131A[P]. 2022-01-11.
- [58] 英特拉特斯有限公司, 伊卡化学(AC)有限公司. 造纸方法: CN1212738A[P]. 1999-03-31.
- [59] 岳阳纸业股份有限公司. 造纸助留助滤剂纳米硅溶胶的制备方法: CN1424463A[P]. 2003-06-18.
- [60] 武汉大学. N-(2-羟基-3-三甲基)丙基氯化铵壳聚糖和纳米二氧化硅的用途: CN1616765A[P]. 2005-05-18.
- [61] 华南理工大学. 纳米TiO₂复配体系及在废纸脱墨浆助留助滤中的应用: CN102277782A[P]. 2011-12-14.
- [62] 牡丹江恒丰纸业股份有限公司. 纳米纤维素阳离子化改性方法和高强度卷烟纸的制备方法: CN102180979A[P]. 2011-09-14.
- [63] 山东轻工业学院. 一种阳离子有机微粒及其制备与应用: CN102080341A[P]. 2011-06-01.
- [64] 湖北中烟工业有限责任公司, 武汉淡雅香科技发展股份有限公司. 一种提高造纸法烟草薄片浆料留着率和滤水性能的方法: CN102767117A[P]. 2012-11-07.
- [65] 凯米罗总公司. 生产纸张的方法: CN102666987A[P]. 2012-09-12.
- [66] FP创新研究中心. 纤维素增强的高矿物质含量产品及其制备方法: CN103180511A[P]. 2013-06-26.
- [67] 齐鲁工业大学. 改性纳米微晶纤维素作为造纸助留助滤剂的应用: CN103726380A[P]. 2014-04-16.
- [68] 金东纸业(江苏)股份有限公司. 造纸工艺: CN104099802A[P]. 2014-10-15.
- [69] 广西大学. 一种羧基化改性的纳米纤维素复配助留助滤体系: CN104532673A[P]. 2015-04-22.
- [70] 芬欧汇川集团. 制备纸产品的方法以及纸产品: CN104583491A[P]. 2015-04-29.
- [71] 浙江理工大学. 一种提高纸料助留助滤性能的方法: CN111996834A[P]. 2020-11-27.
- [72] 山东奥赛新材料有限公司. 改性纳米二氧化硅、制备方法及其在硅溶胶混合乳液的应用: CN116427206A[P]. 2023-07-14.

Study on the Development Venation of Papermaking Retention and Drainage Aids Based on Patent Analysis

XIAO Shu

(Patent Examination Cooperation Jiangsu Center of the Patent Office, China National Intellectual Property Administration, Suzhou 215000, China)

Abstract: The retention and drainage aid is added to the net pulp, which is for improving paper machine wire retention and drainage. In synchrony with paper making technology development, paper retention and drainage aid developed early onset and slowly. The true development of retention filter aid in China occurred in the last 15 years. The technological evolutions of colloidal silicon, organic polymers, bentonite and novel nanoparticles retention aid filter

aids were summarized respectively. The development of various retention and drainage aids were analyzed and compared to the development of domestic and foreign technology. Finally, the development of corresponding technology and patent layouts were proposed: In the field of basic materials and core components, priority should be given to laying out patents for the preparation methods and component technologies of new bio-based micro-particles (such as modified lignin nanospheres and carboxylated nano-cellulose), so as to seize the first-mover advantage in the molecular structure technology of intelligent responsive monomers or polymers. In the field of preparation processes and equipment, focus should be placed on continuous and large-scale green preparation processes (e.g., technical directions like nano-sol synthesis via micro-reactors and enzyme-catalyzed polymerization) to form a reserve of patents related to processes and equipment. In the field of composite systems and application methods, it is necessary to build a technology pool for multi-component compound systems, clarify the synergistic ratio and addition sequence of each component, and at the same time explore new application scenarios such as pulp molding, specialty paper, and packaging paper while forming patent protection simultaneously. In the field of system integration and intelligent control, emphasis should be laid on the layout of technologies related to retention and drainage aid addition systems and online monitoring devices, as well as intelligent addition strategies based on algorithm models, so as to improve the patent layout for intelligent technologies. In the field of international perspective and planning, on the basis of domestic patent layout, priority should be given to carrying out overseas patent layout in regions with concentrated paper industry or high environmental protection requirements (such as Southeast Asia and Europe) through channels like the Patent Cooperation Treaty (PCT) or the Paris Convention. Meanwhile, it is essential to track the patent dynamics of competitors, conduct patent risk early warning and evasion design, and ensure the Free To Operate (FTO) of technologies.

Key words: retention; drainage; patent; microparticle; nano

(责任编辑:常涛)

