



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108138448 B

(45) 授权公告日 2021.01.12

(21) 申请号 201680056977.2

(22) 申请日 2016.09.30

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108138448 A

(43) 申请公布日 2018.06.08

(66) 本国优先权数据

PCT/CN2015/091314 2015.09.30 CN

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2018.03.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/CN2016/101171 2016.09.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02017/054774 EN 2017.04.06

(73) 专利权人 艺康美国股份有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 饶庆隆

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 蔡胜有 冷永华

(51) Int.CI.

D21H 17/69 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101375000 A, 2009.02.25

WO 2015095377 A1, 2015.06.25

CN 1238820 A, 1999.12.15

WO 2015101499 A1, 2015.07.09

审查员 王镜

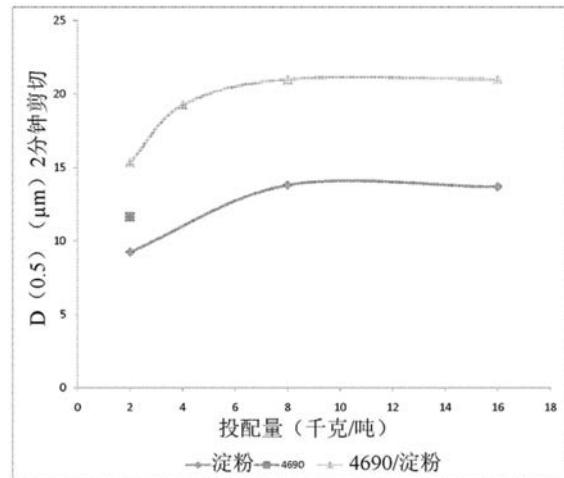
权利要求书2页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

用于在造纸中处理填料的组合物和方法

(57) 摘要

本发明涉及造纸方法，包含：用淀粉和絮凝剂处理填料以形成填料絮凝物；将所述填料絮凝物与纤维素纤维原料组合；以及由填料絮凝物和纤维素纤维原料的组合形成纸垫。已发现所述方法使所述填料絮凝物的粒度更大，剪切稳定性提高并且纸垫的纸张强度提高。



1. 一种造纸方法,包含:
  - a. 用淀粉和阳离子絮凝剂处理填料以形成填料絮凝物;
  - b. 将所述填料絮凝物与纤维素纤维原料组合;以及
  - c. 由填料絮凝物和纤维素纤维原料的组合形成纸垫,  
其中淀粉:阳离子絮凝剂的重量比是1:9到9:1。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述淀粉和所述阳离子絮凝剂在处理所述填料之前已经预混合在一起。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述淀粉和所述阳离子絮凝剂同时添加到所述填料中。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述填料是分散填料。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述填料是非分散填料。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述填料是分散填料和非分散填料的组合。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述填料选自由以下组成的群组:碳酸钙、高岭土、滑石、二氧化钛、二氧化硅、硅酸盐、氢氧化铝、硫酸钙、三水合氧化铝、硫酸钡、氢氧化镁及其组合。
8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述淀粉选自由以下组成的群组:生淀粉、非离子淀粉、阴离子淀粉、阳离子淀粉、两性离子淀粉及其组合。
9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述淀粉为两性淀粉。
10. 根据权利要求8所述的方法,其中所述淀粉是阳离子淀粉。
11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述阳离子淀粉经过选择以具有1摩尔%到5摩尔%的电荷密度。
12. 根据权利要求1所述的方法,其中所述阳离子絮凝剂选自由以下组成的群组:(甲基)丙烯酰胺、二烯丙基-N,N-二取代卤化铵、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯和其季铵盐、丙烯酸二甲基氨基乙酯和其季铵盐、甲基丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵、二烯丙基甲基(β-丙酰胺基)氯化铵、(β-甲基丙烯酰氧基乙基)三甲基甲基硫酸铵、季铵化聚乙烯基内酰胺、乙烯胺、已反应生成曼尼希或季铵化曼尼希衍生物的丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺的均聚物、共聚物和三元共聚物及其组合。
13. 根据权利要求12所述的方法,其中所述阳离子絮凝剂选自由以下组成的群组:(甲基)丙烯酸季铵化N,N-二烷基氨基乙酯与丙烯酰胺的共聚物、二烯丙基二甲基氯化铵与丙烯酰胺的共聚物及其组合。
14. 根据权利要求2所述的方法,其中所述淀粉和所述絮凝剂按1:9到9:1的重量比预混合在一起。
15. 根据权利要求14所述的方法,其中所述淀粉和所述絮凝剂按1:4到4:1的重量比预混合在一起。
16. 根据权利要求1所述的方法,其中所述阳离子絮凝剂的电荷密度是1摩尔%到50摩尔%。
17. 根据权利要求16所述的方法,其中所述阳离子絮凝剂的电荷密度是10摩尔%到30摩尔%。
18. 根据权利要求1所述的方法,其中所述填料絮凝物的中值粒度是5微米到150微米。

19. 根据权利要求18所述的方法,其中所述填料絮凝物的中值粒度是10微米到75微米。
20. 根据权利要求1所述的方法,其中所述填料是100%非分散填料,并且在添加所述阳离子絮凝剂和所述淀粉之前将阴离子絮凝剂添加到所述填料中。

## 用于在造纸中处理填料的组合物和方法

[0001] 本申请要求于2015年9月30日申请的国际PCT专利申请第PCT/CN2015/091314号的优先权益，其全部公开内容以全文引用的方式并入本文中。

### 背景技术

[0002] 为了提高产品质量以及降低原材料和能量成本，增加印刷和书写纸中的填料含量受到极大关注。然而，用例如碳酸钙和黏土的填料代替纤维素纤维会降低成品纸张的强度。当填料含量增加时产生的另一问题是，保持填料在三维纸张结构中平均分布的难度增加。一种减小由填料含量增加带来的这些负面影响的方法是在将填料添加到造纸机的湿段处理系统之前将其预絮凝。

[0003] 术语“预絮凝”是指在填料粒子絮凝之前将其通过用凝结剂和/或絮凝剂处理改性成附聚物并且添加到配料原料中。絮凝处理和工艺的剪切力决定在添加到配料原料中之前絮凝物的尺寸分布和稳定性。在现代高速造纸中存在的化学环境和较高流体剪切速率需要填料絮凝物稳定且耐剪切。通过预絮凝处理提供的絮凝物尺寸分布将会最小化由填料含量增加导致的纸张强度的降低，最小化由填料粒子导致的光效率损失，且最小化对纸张均匀性和适印性的负面影响。此外，整个系统必须在经济上可行。

[0004] 因此，高剪切稳定性与尖锐粒度分布的组合对填料预絮凝技术的成功至关重要。然而，仅由低分子量凝结剂(包括常用的淀粉)形成的填料絮凝物往往具有相对小的粒度以致在造纸机的高剪切力下分解。由单一高分子量絮凝剂形成的填料絮凝物往往具有难以控制的宽粒度分布，并且在较高填料固体含量下主要由于粘性絮凝剂溶液向浆料的混合不良而使得粒度分布变得更差。因此，一直需要改良的预絮凝技术。

### 发明内容

[0005] 在一个实施例中，本公开涉及一种造纸的方法，其中填料经淀粉与阳离子絮凝剂的组合处理形成填料絮凝物。随后将填料絮凝物与纤维素纤维原料组合以由填料絮凝物与纤维素纤维原料的组合形成纸垫(paper mat)。在一些实施例中，在处理填料之前将淀粉和阳离子絮凝剂预混合在一起。在一些实施例中，淀粉和阳离子絮凝剂同时添加到填料中。

[0006] 在另一个实施例中，本公开涉及一种造纸的方法，其中填料经淀粉和絮凝剂的其它离子组合处理以形成填料絮凝物。示范性组合包括非离子淀粉与阴离子絮凝剂、或阴离子淀粉与阴离子絮凝剂的组合。随后将填料絮凝物与纤维素纤维原料组合以由填料絮凝物与纤维素纤维原料的组合形成纸垫。在一些实施例中，在处理填料之前将淀粉和絮凝剂预混合在一起。在一些实施例中，淀粉和絮凝剂同时添加到填料中。

### 附图说明

[0007] 图1是随着阳离子淀粉的浓度增加，各种填料处理得到的粒度情况的图。

[0008] 图2是显示随着纸的填料含量增加，各种填料处理得到的纸张强度情况的图。

[0009] 图3是随着剪切时间增加，各种填料处理得到的粒度情况的图。

[0010] 图4是显示随着纸的填料含量增加,各种填料处理得到的纸张强度情况的图。

### 具体实施方式

[0011] 在一些实施例中,本公开涉及一种通过将淀粉与阳离子絮凝剂预混合且随后将预混合的淀粉/絮凝剂混合物与填料组合来处理造纸工艺中的填料粒子的方法。已发现在添加到填料中之前将淀粉与阳离子絮凝剂预混合会引起填料的粒度增加。认为增加填料的粒度具有几点优势。第一,引起填料的剪切稳定性提高。第二,降低填料的表面积,使得在填料和纤维素组合后填料对纤维素-纤维素氢键结合的干扰较少。第三,纤维素键合提高带来更强的纸张强度。

[0012] 在一些实施例中,本公开涉及一种处理造纸工艺中的填料粒子的方法,其中淀粉和阳离子絮凝剂同时添加到填料中。这一工艺还引起填料的粒度增加、纤维素-纤维素键合提高以及纸张强度更强,尤其相比于依序添加淀粉和絮凝剂的情况。

[0013] 在一些实施例中,本公开涉及一种通过将淀粉与絮凝剂预混合且随后将预混合的淀粉/絮凝剂混合物与填料组合来处理造纸工艺中的填料粒子的方法。淀粉与絮凝剂的示范性组合包括:阳离子淀粉与阳离子絮凝剂;阳离子淀粉与非离子絮凝剂;非离子淀粉与阳离子絮凝剂;非离子淀粉与非离子絮凝剂;非离子淀粉与阴离子絮凝剂;或阴离子淀粉与阴离子絮凝剂。还可以使用两性离子或两性淀粉与阳离子絮凝剂、非离子絮凝剂或阴离子絮凝剂。

#### [0014] 填料

[0015] 示范性填料包括用于增加不透明度或亮度、增加平滑度或降低纸张或纸板的成本的任何无机或有机粒子或颜料。示范性填料包括:碳酸钙、高岭土、滑石、二氧化钛、二氧化硅、硅酸盐、氢氧化铝、硫酸钙、三水合氧化铝、硫酸钡、氢氧化镁等等。碳酸钙包括:呈干燥或分散浆料形式的重质碳酸钙(或GCC)、白垩、任何形态的沉淀碳酸钙(或PCC)以及呈分散浆料形式的沉淀碳酸钙。GCC或PCC的分散浆料形式通常使用聚丙烯酸聚合物分散剂或聚磷酸钠分散剂产生。这些分散剂中的每一个均赋予碳酸钙粒子大量阴离子电荷。高岭土浆料也可使用聚丙烯酸聚合物或聚磷酸钠分散。

[0016] 在一些实施例中,填料选自碳酸钙、高岭土及其组合。在一些实施例中,填料选自沉淀碳酸钙、重质碳酸钙、高岭土及其组合。在一些实施例中,填料是100%重质碳酸钙、100%沉淀碳酸钙、重质碳酸钙与其它填料的混合物、沉淀碳酸钙与其它填料的混合物、或重质碳酸钙和沉淀碳酸钙任选地与其它填料的混合物。

#### [0017] 淀粉

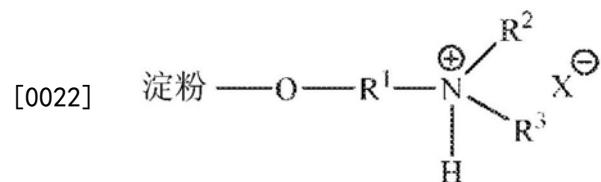
[0018] 淀粉优选地是生淀粉、非离子淀粉、阳离子淀粉、阴离子淀粉、两性离子或两性淀粉、或其混合物。在一些实施例中,淀粉优选地是生淀粉、非离子淀粉或阳离子淀粉。在一些实施例中,淀粉是阳离子淀粉。

[0019] 生淀粉包括但不限于未经化学改性的玉米、马铃薯、稻米、糯玉米、小麦、西米以及木薯淀粉。

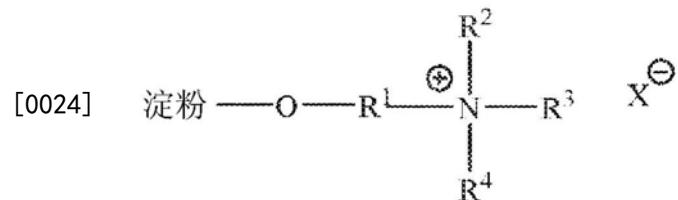
[0020] 非离子淀粉包括但不限于已经以使其带中性电荷的方式改性的玉米、马铃薯、稻米、糯玉米、小麦、西米和木薯淀粉。示范性非离子改性包括:酸改性淀粉、氧化淀粉(例如经过氧化氢、过氧乙酸、高锰酸盐、过硫酸盐氧化的)、卤素改性淀粉(例如氯、次氯酸盐、溴、次溴

酸盐)、二醛淀粉、糊精、乙酰化淀粉、羟乙基化淀粉(例如与环氧乙烷反应的淀粉)、羟丙基化淀粉(例如与环氧丙烷反应的淀粉)、磷酸化淀粉(例如与邻、焦、间或三聚磷酸酯反应的淀粉)、淀粉磷酸二酯、淀粉磷酸酯、淀粉硫酸酯、淀粉硝酸酯、以及淀粉黄原酸酯、烯丙基淀粉、苯甲基淀粉、氨基甲酰乙基淀粉、羧基甲基淀粉、氰基甲基淀粉、以及甲基以及乙基淀粉。

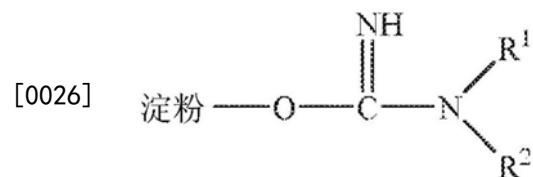
[0021] 阳离子淀粉包括不限于已经以使其带正电荷的方式改性的玉米、马铃薯、稻米、糯玉米、小麦、西米和木薯淀粉。用于制备阳离子淀粉的主要试剂包括具有氨基、亚氨基、铵、锍或𬭸的试剂。因此，阳离子淀粉的一个示范性类别包括具有如下通式结构的叔氨基烷基淀粉醚：



[0023] 其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>是经取代或未经取代的烷基并且X<sup>-</sup>是平衡离子。另一类别的阳离子淀粉包括具有如下通式结构的季铵淀粉醚：



[0025] 其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>是经取代或未经取代的烷基并且X<sup>-</sup>是平衡离子。另一类别的阳离子淀粉包括具有如下通式结构的亚氨基烷基淀粉：



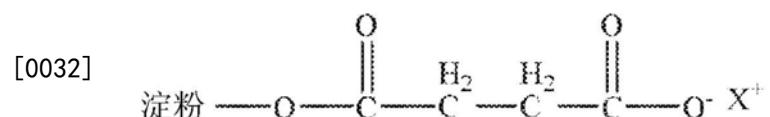
[0027] 其中R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>是经取代或未经取代的烷基。这些亚氨基烷基淀粉在用酸酸化之后显示出阳离子活性。另一类别的阳离子淀粉包括具有如下通式结构的氨基烷基淀粉：

[0028] 淀粉-0-RNH<sub>2</sub>

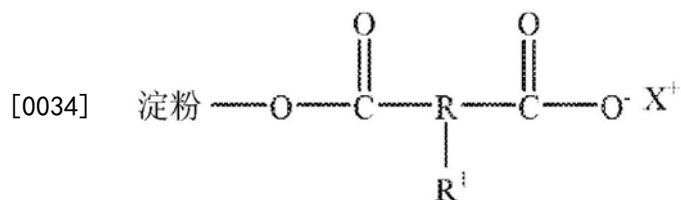
[0029] 其中R是经取代或未经取代的烷基。这些氨基烷基淀粉在用酸酸化之后显示出阳离子活性。

[0030] 在一些实施例中，选择具有约1到约10摩尔%、约2到约8摩尔%或约3到约5摩尔%的电荷密度的阳离子淀粉。

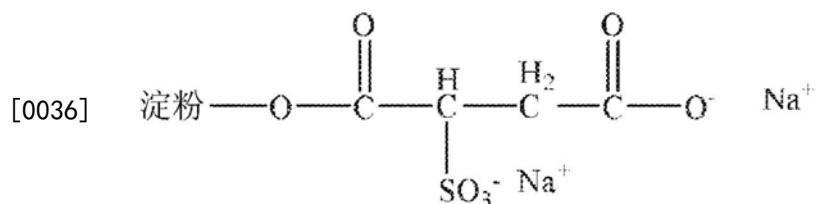
[0031] 阴离子淀粉包括不限于已经以使其带负电荷的方式改性的玉米、马铃薯、稻米、糯玉米、小麦、西米和木薯淀粉。示范性阴离子淀粉包括淀粉丁二酸酯，其中淀粉已与丁二酸酐反应形成以下结构：



[0033] 其中 $X^+$ 是如钠离子的平衡离子。另一实例是已与经取代环状二甲酸酐，如烯基丁二酸酯，反应的淀粉。示范性结构包括以下：



[0035] 其中 $X^+$ 是如钠离子的平衡离子，R是二亚甲基或三亚甲基，并且R<sup>1</sup>是烷基。阴离子淀粉的另一实例是淀粉碘基丁二酸酯，其中淀粉已经顺丁烯二酸酯改性且随后与硫酸氢钠反应形成具有以下结构的碘基丁二酸盐衍生物：



[0037] 两性离子淀粉包括但不限于已经以使其带正电荷和负电荷的方式改性的玉米、马铃薯、稻米、糯玉米、小麦、西米和木薯淀粉。两性离子淀粉的一个实例是已经N-(2-卤乙基)亚氨基双(亚甲基)二膦酸或N-(烷基)-N-(2-卤乙基)氨基甲基膦酸改性的淀粉。这一改性产生阴离子亚甲基膦酸基团和阳离子氮。

[0038] 两性淀粉包括但不限于已经以使其带正电荷和负电荷的方式改性的玉米、马铃薯、稻米、糯玉米、小麦、西米和木薯淀粉。示范性两性淀粉包括已经氯化铵物种处理且进一步经磷酸根、膦酸根、硫酸根、磺酸根或羧基取代的叔铵或季铵淀粉醚。

[0039] 在一些实施例中，淀粉投配量是至少约0.5、1、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95或100千克/吨经处理填料。在一些实施例中，淀粉投配量是约0.5到约500千克/吨经处理填料、约10到约200千克/吨经处理填料、或约50到约100千克/吨经处理填料，其中千克/吨是指每1吨干燥填料对应的活性淀粉的千克数。

#### [0040] 絮凝剂

[0041] 絮凝剂优选地是阳离子絮凝剂或阳离子絮凝剂与阴离子、非离子、两性离子或两性絮凝剂的混合物。不希望受理论所束缚，认为，填料通常具有与其相关的阴离子电荷，并且阳离子絮凝剂的添加在絮凝剂与填料之间提供所期望的电荷平衡。另外认为，预混合淀粉和絮凝剂有助于这一电荷平衡并且提高絮凝剂与填料混合的能力。应理解，选择阳离子絮凝剂是优选实施例。可使用淀粉与絮凝剂的其它组合，包括阴离子、非离子、两性和两性离子絮凝剂(或其组合)与阳离子、阴离子、非离子、两性离子或两性淀粉(或其组合)。淀粉与絮凝剂的示范性组合包括：阳离子淀粉与阳离子絮凝剂；阳离子淀粉与非离子絮凝剂；非离子淀粉与阳离子絮凝剂；非离子淀粉与非离子絮凝剂；非离子淀粉与阴离子絮凝剂；阴离子淀粉与阴离子絮凝剂；或阴离子淀粉与非离子絮凝剂。还可以使用两性离子或两性淀粉与阳离子、非离子、阴离子、两性离子或两性絮凝剂。同样，可以使用两性离子或两性絮凝剂与阳离子、非离子、阴离子、两性离子或两性淀粉。

[0042] 在一些实施例中，絮凝剂的分子量超过200,000Da、500,000Da、1,000,000Da、3,000,000Da、5,000,000Da或20,000,000Da。在一些实施例中，分子量是约200,000到约20,

000,000Da、约500,000到约5,000,000Da、约1,000,000到约5,000,000Da、约1,000,000到约3,000,000Da、或约3,000,000到约5,000,000Da。

[0043] 聚合絮凝剂通常通过以下来制备：一种或多种阳离子、阴离子或非离子单体的乙烯基加成聚合；一种或多种阳离子单体与一种或多种非离子单体的共聚；一种或多种阴离子单体与一种或多种非离子单体的共聚；一种或多种阳离子单体与一种或多种阴离子单体和任选地一种或多种非离子单体的共聚以生成两性聚合物；或一种或多种两性离子单体和任选地一种或多种非离子单体也可以与一种或多种阴离子或阳离子单体共聚以赋予两性离子聚合物阳离子或阴离子电荷。

[0044] 在本发明的一个实施例中，絮凝剂中阳离子电荷的含量可通过将絮凝剂中阳离子单体的摩尔数除以单体的总摩尔数之后乘以100%来得到。在一些实施例中，絮凝剂的电荷密度小于约80摩尔%、小于约60摩尔%、或小于约40摩尔%、或小于约20摩尔%、或小于约10摩尔%、或小于约5摩尔%。在一些实施例中，絮凝剂的电荷密度为约1到约50摩尔%、约5到约40摩尔%、或约10到约30摩尔%。

[0045] 虽然阳离子聚合物絮凝剂可以使用阳离子单体形成，也可以使某些非离子乙烯基加成聚合物反应来生成阳离子带电型聚合物。这种类型的聚合物包括通过将聚丙烯酰胺与二甲胺和甲醛的反应生成曼尼希(Mannich)衍生物来制备的聚合物。

[0046] 类似地，虽然阴离子聚合物絮凝剂可以使用阴离子单体形成，也可以改性某些非离子乙烯基加成聚合物来形成阴离子带电型聚合物。这种类型的聚合物包括例如由聚丙烯酰胺的水解制备的聚合物。

[0047] 絮凝剂可以固体形式制备为水溶液、油包水乳液、或水中的分散液。示范性阳离子聚合物包括(甲基)丙烯酰胺与甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯(DMAEM)、丙烯酸二甲基氨基乙酯(DMAEA)、丙烯酸二乙基氨基乙酯(DEAEA)、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯(DEAEM)或与硫酸二甲酯、甲基氯或苄基氯制得的其季铵形式的共聚物和三元共聚物。示范性阴离子聚合物包括丙烯酰胺与丙烯酸钠和/或2-丙烯酰胺基2-甲基丙磺酸(AMPS)的共聚物、或已经水解将一部分丙烯酰胺基转化为丙烯酸的丙烯酰胺均聚物。

[0048] 其它絮凝剂包括阳离子带电的乙烯基加成聚合物，如(甲基)丙烯酰胺、二烯丙基-N,N-二取代卤化铵、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯和其季铵盐、丙烯酸二甲基氨基乙酯和其季铵盐、甲基丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵、二烯丙基甲基( $\beta$ -丙酰胺基)氯化铵、( $\beta$ -甲基丙烯酰氧基乙基)三甲基甲基硫酸铵、季铵化聚乙烯基内酰胺、乙烯胺、以及已反应生成曼尼希或季铵化曼尼希衍生物的丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺的均聚物、共聚物以及三元共聚物。适合季铵盐可以使用甲基氯、硫酸二甲酯或苄基氯产生。三元共聚物可以包括阴离子单体，如丙烯酸或2-丙烯酰胺基2-甲基丙磺酸，只要聚合物上的总电荷呈阳离子性即可。

[0049] 其它适合絮凝剂包括：矾、铝酸钠、聚氯化铝、氯化羟铝、氯化氢氧化铝、聚羟基氯化铝、硫酸化聚氯化铝、聚硅硫酸铝、硫酸铁、氯化铁、表氯醇-二甲胺(EPI-DMA)、EPI-DMA氨交联聚合物、二氯乙烯与氨的聚合物、二氯乙烯的聚合物、二甲胺的聚合物、多官能二亚乙基三胺的缩合聚合物、多官能四亚乙基五胺的缩合聚合物、多官能己二胺的缩合聚合物、多官能二氯乙烯的缩合聚合物、三聚氰胺聚合物、甲醛树脂聚合物、阳离子带电型乙烯基加成聚合物，以及其任何组合。

[0050] 在一些实施例中,阳离子絮凝剂是(甲基)丙烯酸季铵化N,N-二烷基氨基乙酯(DMAEA.MCQ)与丙烯酰胺,如DEV210(伊利诺伊州内珀维尔的纳尔科公司(Nalco Company, Naperville, IL))的共聚物、或二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC)与丙烯酰胺,如N-7527(伊利诺伊州内珀维尔的纳尔科公司)的共聚物。

[0051] 在一个实施例中,絮凝剂的RSV为至少0.5dL/g、至少1dL/g、至少3dL/g、至少10dL/g或至少15dL/g其中“RSV”代表降低的比粘度。在一系列基本上为线性并且良好溶合的聚合物同系物内,稀聚合物溶液的“降低的”比粘度或RSV测量指示聚合物链长度和平均分子量,根据Paul J.Flory的《分子量的测定(Determination of Molecular Weights)》,第266-316页,《聚合物化学反应原理(Principles of Polymer Chemistry)》,康奈尔大学出版社(Cornell University Press),伊萨卡(Ithaca),纽约州(N.Y.),第VII章(1953)。RSV在给定聚合物浓度和温度下测量,且计算如下:

$$[0052] RSV = [(\eta/\eta_0) - 1]/c$$

[0053] 其中 $\eta$ =聚合物溶液的粘度, $\eta_0$ =相同温度下溶剂的粘度,且c=溶液中聚合物的浓度。

[0054] 浓度的单位“c”是(克/100毫升或克/分升)。因此,RSV的单位是dL/g。除非另外规定,否则测量RSV使用1.0摩尔硝酸钠溶液。这一溶剂中聚合物浓度是0.045g/dL。RSV在30°C下测量。粘度 $\eta$ 和 $\eta_0$ 使用规格75的Cannon Ubbelohde半微量稀释粘度计测量。将粘度计在调节为30+/-0.02°C的恒温浴中安放成极佳地竖直的位置。在计算本文中所述的聚合物的RSV中固有的典型误差是约0.2dL/g。当系列内两个聚合物同系物具有相似的RSV时,指示它们具有相似的分子量。

[0055] 在一些实施例中,絮凝剂投配量是至少约0.1、0.2、0.5、1、1.5、2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95或100千克/吨经处理填料。在一些实施例中,絮凝剂投配量是约0.1到100千克/吨经处理填料、约0.2到约50千克/吨经处理填料、约0.2到约20千克/吨经处理填料、约0.5到约10千克/吨经处理填料、或约1到约5千克/吨经处理填料,其中千克/吨是指每1吨干燥填料对应的活性聚合物的千克数。在一些实施例中,絮凝剂投配量是约2千克/吨经处理填料。

[0056] 在一些实施例中,填料可以是100%沉淀碳酸钙或PCC。在这类实施例中,可能需要首先用阴离子絮凝剂处理填料且之后将其用根据本公开的阳离子絮凝剂和淀粉处理。

[0057] 示范性阴离子絮凝剂包括通过水解丙烯酰胺聚合物或通过聚合阴离子单体,如(甲基)丙烯酸和其盐、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸盐、磺乙基-(甲基)丙烯酸酯、乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸、顺丁烯二酸或其它二元酸或其盐或其混合物制得的阴离子絮凝剂。这些阴离子单体也可与以下非离子单体共聚,如(甲基)丙烯酰胺、N-烷基丙烯酰胺、N,N-二烷基丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸甲酯、丙烯腈、N-乙烯基甲基乙酰胺、N-乙烯基甲基甲酰胺、乙酸乙烯酯、N-乙烯基吡咯烷酮以及其混合物。

[0058] 示范性非离子絮凝剂包括通过聚合非离子单体,如(甲基)丙烯酰胺、N-烷基丙烯酰胺、N,N-二烷基丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸甲酯、丙烯腈、N-乙烯基甲基乙酰胺、N-乙烯基甲基甲酰胺、乙酸乙烯酯、N-乙烯基吡咯烷酮及其混合物制得的非离子絮凝剂。

[0059] 两性絮凝剂包括通过聚合至少一种阴离子单体、至少一种阳离子单体和任选地非离子单体的组合制得的两性絮凝剂。示范性阴离子、阳离子和非离子单体上文已描述。

[0060] 处理填料

[0061] 在一些实施例中,在接触填料之前将淀粉和絮凝剂预混合在一起。在这个实施例中,在与絮凝剂混合之前淀粉充分溶解在溶液中。在溶液中充分溶解淀粉可以通过使用间歇蒸煮或连续蒸煮来完成。在间歇蒸煮中,将淀粉浆料,优选地用新蒸汽,在连续搅动下加热至期望的温度(例如95°C)。必须将淀粉在这一温度下保持至少5、10、20或30分钟以确保淀粉颗粒完全溶解。在连续蒸煮中,首先将干燥淀粉计量加入浆料槽中,在其中其与冷水混合。随后经由原理上与水动力真空泵相似的文丘里喷嘴(venturi jet)泵抽浆料,在其中浆料与新蒸汽混合之后穿过蒸煮螺旋管,在其中淀粉在某一温度(例如120至130°C)下保持一段足以确保颗粒完全蒸煮的时间。在离开螺旋管之后,将淀粉溶液用冷水稀释以使最终浓度降低到约2%。在淀粉已经任选地蒸煮之后,可以向淀粉中添加絮凝剂并且使用适当混合装置,如静态混合器混合。最终混合物优选地包括约1到约99wt.%淀粉和约99到约1wt.%絮凝剂、或约10到约90wt.%淀粉和约90到约10wt.%絮凝剂、或约20到约80wt.%淀粉和约80到约20wt.%絮凝剂、或约40到约60wt.%淀粉和约60到约40wt.%絮凝剂、或约50wt.%淀粉和约50wt.%絮凝剂。淀粉和絮凝剂可以按以下淀粉:絮凝剂重量比来包括在内:约1:99到约99:1、约1:9到约9:1、约1:8到约8:1、约1:5到约5:1、约1:4到约4:1、或约1:2到约2:1、或约1:1。

[0062] 随后在填料添加到造纸配料(例如无纤维素纤维原料的存在)中之前将预混合的淀粉和絮凝剂添加到填料中。可淀粉/絮凝剂预混物以约0.1到约100千克/吨填料、约1到约10千克/吨填料、或约2到约5千克/吨填料的浓度投配到填料中。这一操作可以分批或连续方式完成。这些浆料中的填料浓度通常小于约80质量%且可以在约5质量%与约65质量%之间、约10质量%与约50质量%之间、或约15质量%与约40质量%之间。

[0063] 分批工艺可包括大混合槽与顶部螺旋桨式混合器。将填料浆料装入混合槽中,并且将期望量的预混合对淀粉/絮凝剂在连续混合下馈入浆料中。将浆料和预混合的淀粉/絮凝剂混合一段足以在整个系统中均匀分配淀粉/絮凝剂混合物的时间,通常是约1秒到5分钟、5秒到3分钟、或10秒到1分钟,取决于所使用的混合能量。当得到填料絮凝物的适当尺寸分布时,将混合速度降低到能使絮凝物稳定的水平。随后将这一批絮凝填料转移到更大的混合槽中充分混合以保持填料絮凝物均匀悬浮于分散液中。从这个混合槽中将絮凝填料泵抽进造纸配料中。

[0064] 在连续工艺中,将期望量的预混合的淀粉/絮凝剂泵抽进含有填料的管道中并且用串联静态混合器混合(如有必要)。可以包括足以使填料和预混合的淀粉/絮凝剂充分混合的管道或混合容器的长度。随后需要高速混合以得到填料絮凝物的期望尺寸分布。调节混合装置的剪切速率或混合时间能够控制絮凝物尺寸分布。连续工艺适合于在固定体积装置中使用可调节的剪切速率。一种此类装置描述于美国专利第4,799,964号中。这一装置是一种速度可调节的离心泵,当其在超出其关闭压力的背压下运行时,其作为不具有泵送能力的机械剪切装置工作。其它适合剪切装置包括具有可调节压降的喷嘴、涡轮型乳化装置或置于固定体积的容器中的速度可调节的高强度混合机。在剪切之后,将经絮凝的填料浆料直接馈入造纸配料中。

[0065] 当淀粉和絮凝剂同时投配到填料中时,它们也可以作为分批或连续工艺的一部分按如上文所论述的相似的浓度、投配速率和方式投配。然而,将淀粉和絮凝剂按期望速率且

按期望比率或浓度同时投配到填料中,而非预混合在一起作为预混合组成物的一部分投配。

[0066] 在上述分批工艺和连续工艺中,可使用过滤器或筛网移除尺寸过大的填料絮凝物。这一操作消除由纸或纸板中包涵有较大填料絮凝物引起的潜在的机器运行性能和纸品质方面的问题。

[0067] 在一些实施例中,经处理填料的中值粒度是至少 $5\mu\text{m}$ 、至少 $10\mu\text{m}$ 或至少 $20\mu\text{m}$ 。在一些实施例中,经处理填料的中值粒度是约5到约 $150\mu\text{m}$ 、约10到约 $75\mu\text{m}$ 、或约20到约 $50\mu\text{m}$ 。

[0068] 造纸工艺

[0069] 在经处理之后,将经处理填料随后馈入纤维浆料中且与其混合。在经处理填料与纤维浆料组合之后,在纤维浆料中可以存在或添加其它纸品添加剂。随后将填料与纤维的混合物(具有其它任选的添加剂)泵抽到移动筛网中以滤出水来产生湿纸幅。将湿纸幅馈入压机中来以机械方式挤出更多的水。出压机后的纸幅馈入干燥器中通过加热来移除其余的水。使用所得的干燥纸来测量纸张强度特性。

[0070] 实例

[0071] 实例1

[0072] 实例1单独用淀粉、单独用絮凝剂或用淀粉/絮凝剂比率在1:1与8:1之间的淀粉和絮凝剂的组合处理100%重质碳酸钙填料。所使用淀粉是C26,可购自General Starch Limited, Shanghai, China。絮凝剂是阳离子絮凝剂N-7527,它是DADMAC/丙烯酰胺的共聚物,可购自美国伊利诺伊州内珀维尔的纳尔科公司(艺康(Ecolab)的一家子公司)。重质碳酸钙(GCC)可购自中国江苏省镇江市的金东纸业有限公司(Gold East, Asian Pulp and Paper, Zhenjiang, Jiangsu Province, China)。

[0073] 通过将6g淀粉粉末在250rpm的搅拌下添加到294g冷自来水中制备淀粉溶液。将溶液在5分钟内加热到95°C。将搅拌速度增加到500rpm并且将淀粉蒸煮另外15分钟。在使用之前将所得2%淀粉溶液冷却下来。

[0074] 通过将1g N-7527添加到99g自来水中且随后剧烈振荡来制备1%N-7527溶液。

[0075] 通过将能得到期望的N-7527:淀粉比率的适当量的N-7527添加到2%淀粉溶液中来制备N-7527和淀粉的混合物。随后将这一混合物剧烈振荡。

[0076] 为处理填料,将填料浆料使用自来水稀释成10%浓度。在800rpm下搅拌300ml稀释的填料溶液。使用注射器将适当量的淀粉、N-7527或预混合的淀粉与N-7527的组合添加到浆料中。在添加化学物质之后,将搅拌速率升高到1500rpm来剪切浆料2分钟。随后使用可购自英国伍斯特郡的马尔文仪器有限公司(Malvern Instruments Ltd, Worcestershire, UK)的Malvern粒度分析仪测量所得填料浆料的粒度分布。针对每一溶液记录中值粒度或D(v, 0.5)。

[0077] 结果显示于图1中,且显示,淀粉和絮凝剂预混合在一起且随后与填料组合的情况下填料粒度大于淀粉或絮凝剂与填料单独混合的情况下填料粒度。

[0078] 实例2

[0079] 在这个实例中,用淀粉、絮凝剂、或比率呈1:1或4:1的淀粉+絮凝剂的组合来处理100%重质碳酸钙(GCC,来自中国江苏省镇江市的金东纸业有限公司)。处理程序同于实例1。未经处理的填料(100%GCC)用作对照组。淀粉是来自General Starch Limited的C26,并

且阳离子絮凝剂是来自纳尔科的N-7527。

[0080] 手抄纸制备:

[0081] 在烧杯中以800rpm混合具有0.5%稠度的稀原料。原料获自中国江苏省镇江市的金东纸业有限公司。在混合开始时,将适当量的未经处理的或经处理的填料添加到配料中,随后加入以下造纸添加剂:在15秒时添加10千克/吨Stalok 400淀粉,在30秒时添加0.6千克/吨N-62101,在45秒时添加2.5千克/吨膨润土以及在60秒时添加0.5千克/吨N7546。N-62101是MCQ.DMAEA/丙烯酰胺的阳离子共聚物并且N-7546是丙烯酰胺/丙烯酸钠的阴离子共聚物。N-62101和N-7546都可购自美国伊利诺伊州内珀维尔的纳尔科公司(艺康的一家子公司)。在75秒时停止混合,并且将配料转移到FORMAX™手抄纸模具的边箱中。对于每张纸,用水将手抄纸模具填充到指定线。通过经由80筛目成型网滤水来形成8平方英寸手抄纸。通过在湿手抄纸上放置两个吸墨纸和一个金属板且用25lb金属辊滚压六次来将手抄纸从纸张模具中压出。移除成型网和上面的吸墨纸,并且将手抄纸和吸墨纸置于两张新的吸墨纸上。随后将金属板置于手抄纸上。将形成的五张手抄纸以此方式彼此堆叠地放置(新吸墨纸、形成的手抄纸和吸墨纸、金属板)并且置于压力设置为0.565MPa的L&W手抄纸压机中五分钟。手抄纸标记置于纸张的右下网侧并且这一侧与干燥器表面接触。使用转鼓干燥器以单遍式将纸张在105℃下干燥60秒。

[0082] 手抄纸物理测试:

[0083] 测试前将纸张在50%湿度且23℃下储存隔夜。针对基重、灰分含量、厚度和斯科特结合(Scott bond)对纸张进行评估。根据TAPPI测试方法T 541om-89测量斯科特结合,根据TAPPI测试方法T 410om-98测量基重,根据TAPPI测试方法T 211om-93测量灰分含量。

[0084] 结果显示于图2中,并且表明,填料通过混合物处理的纸张的斯科特结合或内部强度显著更高。对于1:1和4:1的淀粉:絮凝剂比率都观测到了这一点。

[0085] 实例3

[0086] 实例3测试填料絮凝物的剪切稳定性。这个实例同于实例1,不同之处在于填料是重质碳酸钙(GCC)与沉淀碳酸钙(PCC)的1:1混合物。GCC/PCC填料用阳离子絮凝剂、或阳离子淀粉、或阳离子絮凝剂和阳离子淀粉的混合物处理。淀粉是C26,可购自General Starch Limited。阳离子絮凝剂是DEV210,它是DMAEA.MCQ/丙烯酰胺共聚物,可购自美国伊利诺伊州内珀维尔的纳尔科公司(艺康的一家子公司)。未经处理的GCC和PCC用作对照组。

[0087] 在实例3中,将絮凝的填料浆料在1500rpm下剪切各种时间以研究填料絮凝物的剪切稳定性。

[0088] 结果显示于图3中,且显示,淀粉和絮凝剂预混合在一起且随后与填料组合的情况下填料粒度大于淀粉或絮凝剂与填料单独混合的情况下填料粒度。此外,阳离子淀粉和阳离子絮凝剂的混合物产生更耐剪切的填料絮凝物。

[0089] 实例4

[0090] 实例4同于实例2,不同之处在于填料是重质碳酸钙(GCC)与沉淀碳酸钙(PCC)的1:1混合物。填料的处理与实例中3相同,亦即用2千克/吨DEV210单独处理或用2千克/吨DEV210与2千克/吨阳离子淀粉的混合物处理填料。未经处理的GCC和PCC用作对照组。

[0091] 结果显示于图4中,其显示填料用阳离子絮凝剂与阳离子淀粉的混合物处理的纸张的斯科特结合显著更高。

[0092] 实例5

[0093] 在这个实例中,100%重质碳酸钙(来自中国海南省海口市的金海浆纸业有限公司(Jinhai,Asia Pulp and Paper,Haikou,Hainan Province,China))用比率为0.25:1、0.5:1、1:1和4:1的淀粉+絮凝剂的组合来处理。絮凝剂投配量是2千克/吨填料。淀粉是阳离子淀粉C26,可购自General Starch Limited。絮凝剂是DEV210,可购自美国伊利诺伊州内珀维尔的纳尔科公司(艺康的一家子公司)。填料处理方法同于实例1,不同之处在于剪切速度和时间是1500rpm和8分钟。结果显示于表1中,并且表明,增加淀粉相对于絮凝剂的浓度导致经处理填料的粒度更大。

[0094] 实例6

[0095] 实例6同于实例5,不同之处在于淀粉和絮凝剂同时添加(不预混合)且比率为1:1。絮凝剂投配量是2千克/吨填料。结果显示于表1中,并且表明,相比于相当浓度的絮凝剂和淀粉依序添加,同时添加淀粉和絮凝剂导致填料粒度增加(更大)。

[0096] 实例7

[0097] 实例7同于实例5,不同之处在于以1:1的比率首先添加淀粉且随后添加絮凝剂。絮凝剂投配量是2千克/吨填料。结果显示于表1中,并且表明,相比于预混合淀粉和絮凝剂或同时添加淀粉和絮凝剂,依序添加絮凝剂和淀粉产生具有较小粒度的经处理填料。

[0098] 实例8

[0099] 实例8同于实例5,不同之处在于以1:1的比率首先添加絮凝剂且随后添加淀粉。絮凝剂投配量是2千克/吨填料。结果显示于表1中,并且表明,相比于预混合淀粉和絮凝剂或同时添加淀粉和絮凝剂,依序添加絮凝剂和淀粉产生具有较小粒度的经处理填料。

[0100] 实例9

[0101] 实例9同于实例5,不同之处在于淀粉是天然马铃薯淀粉(可购自中国国药集团化学试剂有限公司(Sinopharm Chemical Reagent Co.,Ltd,China),生产编号69023736)并且淀粉+絮凝剂比率是1:1。絮凝剂投配量是2千克/吨填料。结果显示于表1中。数据表明,相比于单独用阳离子淀粉,预混合阳离子淀粉和生淀粉还可以增加效能。

## [0102] 表1

实例	处理方法	跨度	d (v,0.1)	d (v,0.5)	d(v,0.9)
			m		
	未经处理的 GCC	1.85	1.2	2.8	6.4
	2 千克/吨 DEV210	1.93	21.7	54.4	126.9
5	2/0.5 千克/吨 DEV210/c 淀粉	1.89	23.1	58.0	132.7
5	2/1 千克/吨 DEV210/c 淀粉	1.77	25.6	64.1	138.8
5	2/2 千克/吨 DEV210/c 淀粉	1.68	34.1	84.7	176.3
5	2/4 千克/吨 DEV210/c 淀粉	1.54	47.9	112.5	221.1
6	2 千克/吨 DEV210 2 千克/吨 C 淀粉共进料	1.80	25.9	68.7	149.7
7	2 千克/吨 DEV210 之后 2 千克/吨 C 淀粉	2.02	22.2	59.7	142.7
8	2 千克/吨 C 淀粉之后 2 千克/吨 DEV210	1.69	25.5	63.4	132.4
9	2/2 千克/吨 DEV210/N 淀粉	1.80	28.0	69.4	152.9

[0104] 实例10

[0105] 对于这一实例,将100%沉淀碳酸钙(PCC,来自中国江苏省镇江市的金东纸业有限公司)首先用阴离子絮凝剂DEV117处理,DEV117是丙烯酰胺和丙烯酸铵的共聚物,可获自美

国伊利诺伊州内珀维尔的纳尔科公司(艺康的一家子公司),且随后用阳离子絮凝剂或比率  
为1:1或4:1的淀粉与阳离子絮凝剂的组合处理。絮凝剂投配量是2千克/吨填料。未经处理  
的填料(100%PCC)用作对照组。淀粉是来自General Starch Limited的阳离子淀粉C26。阳  
离子絮凝剂是DEV210,可购自美国伊利诺伊州内珀维尔的纳尔科公司(艺康的一家子公  
司)。结果显示于表2中,并且表明,当首先添加阴离子絮凝剂时预混合阳离子絮凝剂和淀粉  
增大非分散填料(PCC)的粒度。

[0106] 表2

	处理方法	跨度	d(v, 0.1)	d(v, 0.5)	d(v, 0.9)
			m		
[0107]	未经处理的 PCC	1.10	2.41	4.09	6.92
	2 千克/吨 DEV117 2 千克/吨 DEV210	1.43	22.44	47.13	89.81
	2 千克/吨 DEV117 2/2 千克/吨 DEV210/淀粉	1.44	28.92	61.69	117.56
	2 千克/吨 DEV117 2/8 千克/吨 DEV210/淀粉	1.59	30.03	68.57	138.71

[0108] 实例11

[0109] 实例11同于实例10,不同之处在于填料是白垩(来自中国广西省钦州市的金桂浆  
纸业有限公司(JinGui,Asian Pulp and Paper,Qinzhou,Guangxi Province,China))。结  
果显示于表3中,并且表明,当首先添加阴离子絮凝剂时预混合阳离子絮凝剂和淀粉可以增  
大非分散填料(白垩)的粒度。

[0110] 表3

	处理方法	跨度	d(v, 0.1)	d(v, 0.5)	d(v, 0.9)
			m		
[0111]	未经处理的白垩	2.04	3.98	12.5	29.42
	2 千克/吨 DEV117, 1 千克/吨 DEV210	1.62	36.37	89.30	180.85
	2 千克/吨 DEV117, 1/4 千克/吨 DEV210/淀粉	1.49	45.58	103.12	199.28

[0112] 上述说明书、实例和数据提供本公开组合物的制造和用途的完整描述。由于本公开  
的许多实施例可以在不背离本公开的精神和范围的情况下实现,本发明归属于权利要求  
书中。

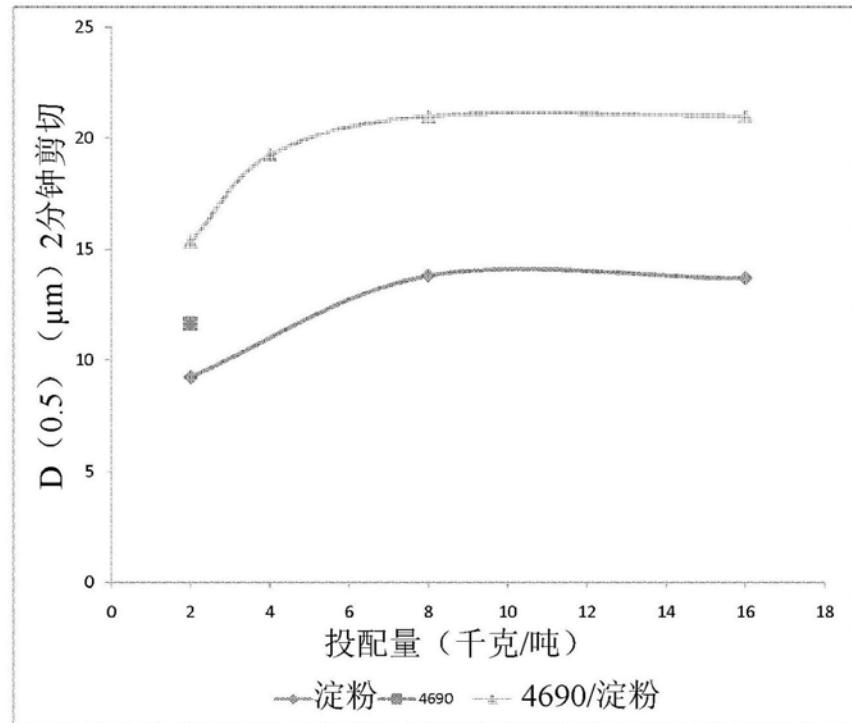


图1

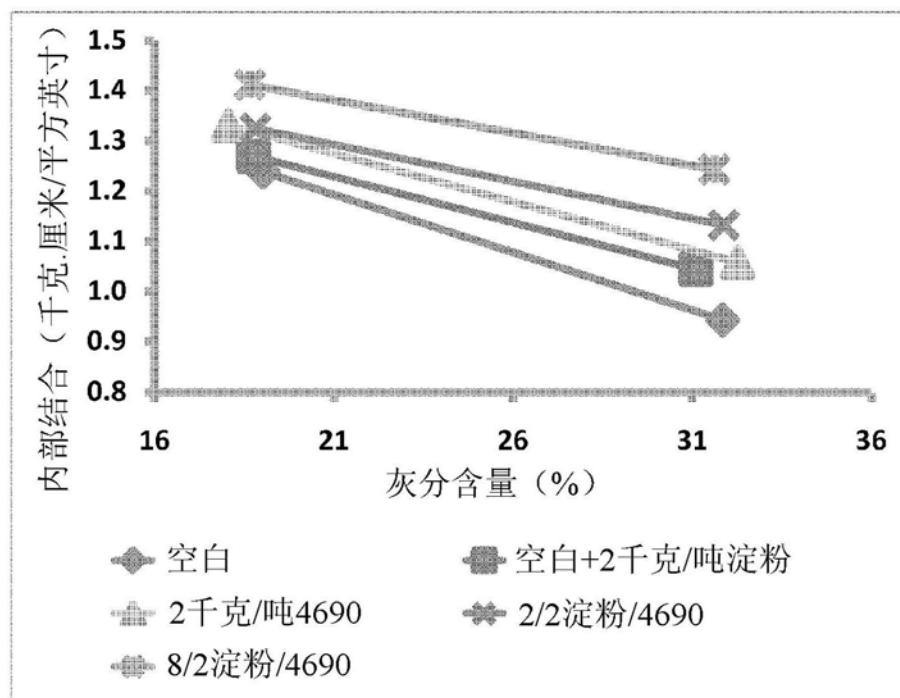


图2

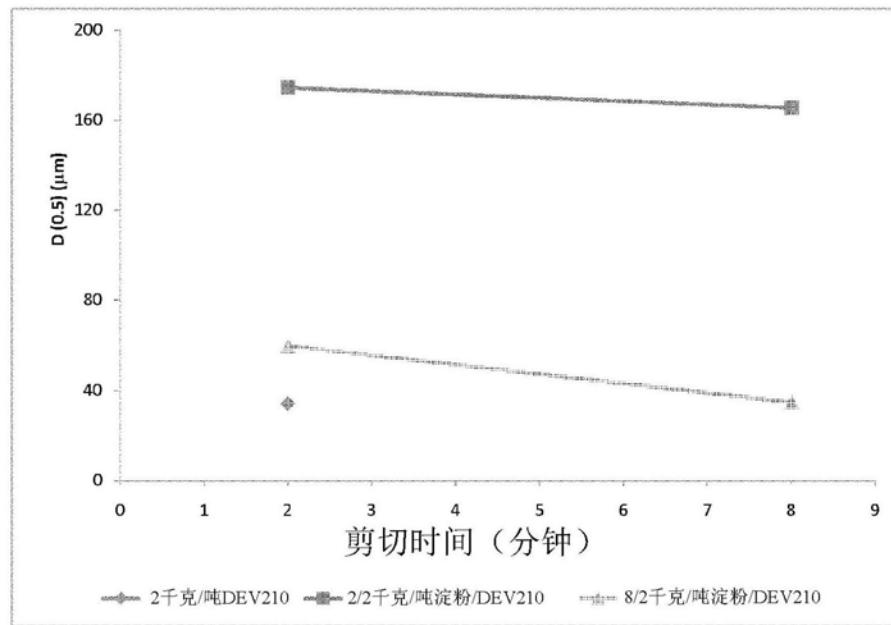


图3

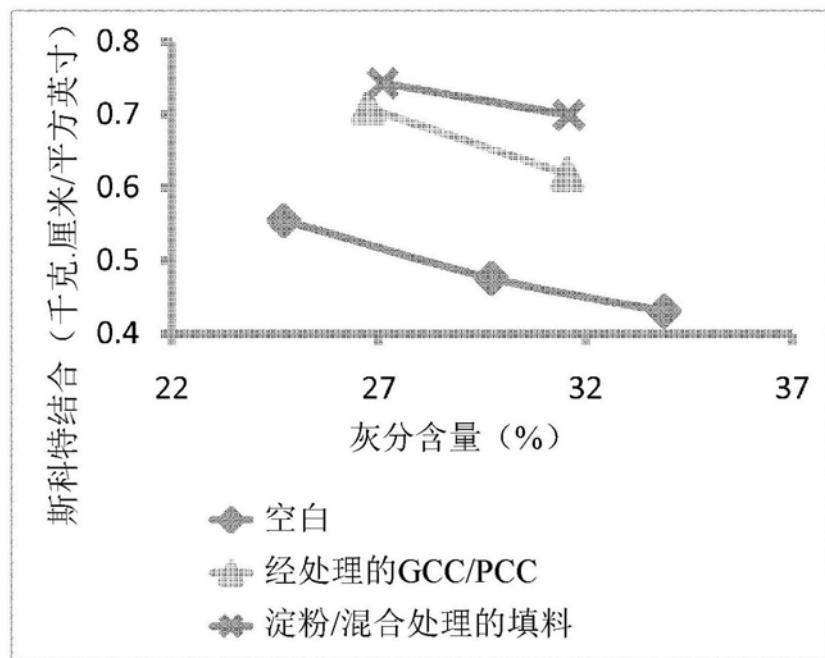


图4