

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

D21H 21/16

//D21H17:16,17:17,

17:68



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97193253.0

[45] 授权公告日 2003 年 6 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1112477C

[22] 申请日 1997.2.24 [21] 申请号 97193253.0

[30] 优先权

[32] 1996. 2. 23 [33] GB [31] 9603909.4

[86] 国际申请 PCT/GB97/00512 1997. 2. 24

[87] 国际公布 WO97/31152 英 1997. 8. 28

[85] 进入国家阶段日期 1998. 9. 22

[71] 专利权人 希巴特殊化学水处理有限公司

地址 英国西约克郡

[72] 发明人 P·皮瑟勒 I·M·沃林

L·科勒特

[56] 参考文献

EP418015 1991.03.20 C08L33/26

EP499448 1992.08.19 D21H17/16

审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 孙 爱

权利要求书 3 页 说明书 21 页

[54] 发明名称 纸张施胶

[57] 摘要

通过将作为纯液体的活性胶料分散入膨润土或其它阴离子微粒材料于水中的分散体中而制备液体活性胶料的施胶分散体。这些分散体可用于内部施胶，例如，其中分散体用作微粒留着造纸法的阴离子微粒阶段，或将它们用于外部施胶。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种在室温时为液体的活性酸酐胶料的施胶分散体的制备方法, 该方法包括: 将纯液体的活性酸酐胶料分散入阴离子微粒材料于水中的分散体中, 其中阴离子微粒材料选自: 膨胀粘土, 二氧化硅, 聚硅酸, 聚硅酸盐微粒凝胶和聚硅铝酸盐微粒凝胶, 其中使用以胶料重量为基准小于 2% 的表面活性剂。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中微粒材料为膨润土。

3. 根据权利要求 1 的方法, 其中水为软化水。

4. 根据权利要求 1 的方法, 其中在基本没有阳离子材料下形成所述分散体。

5. 根据权利要求 1 的方法, 其中在基本没有选自阳离子聚电解质和表面活性剂的添加剂下形成所述分散体。

6. 根据权利要求 5 的方法, 其中在没有阳离子聚电解质和没有乳化表面活性剂或在以活性胶料重量为基准, 小于 2% 的表面活性剂下形成所述分散体。

7. 根据权利要求 6 的方法, 其中在没有表面活性剂或在小于 1% 表面活性剂下形成所述分散体, 其中所述表面活性剂选自非离子和阴离子表面活性剂。

8. 根据权利要求 1 的方法, 其中通过搅拌分散活性胶料。

9. 根据权利要求 1 的方法, 其中通过离子交换处理使水软化和/或分散体在多价螯合剂存在下形成。

10. 一种纸张的施胶方法, 包括: 通过权利要求 1 的方法形成施胶分散体或提供一种施胶分散体, 该分散体包括一个室温下为液体的活性酸酐胶料和阴离子微粒材料在水中的分散体, 其中阴离子微粒材料选自: 稳定该分散体的聚硅铝酸盐微粒凝胶膨胀粘土, 二氧化硅, 聚硅酸和聚硅酸盐微粒凝胶, 其中分散体基本上无阳离子聚电解质且含小于 2% 表面活性剂, 并用该施胶分散体对纸张进行施胶。

11. 根据权利要求 10 的方法, 其中纸张通过用该分散体进行涂布而进

行外部施胶。

12. 根据权利要求11的方法,其中在将分散体涂布至纸张上之前,添加另外的增稠和/或涂布组份于该分散体中。

13. 根据权利要求11的用来制备外部施胶纸张的方法,该方法包括:将聚合留着助剂掺入纤维素稀浆中,使该稀浆脱水形成纸页,对该纸页进行干燥,将所述的水分散体涂布至纸页上并再次对该纸页进行干燥。

14. 根据权利要求10的方法,其中分散体含小于1%的表面活性剂。

15. 根据权利要求10的方法,其中分散体无表面活性剂。

16. 一种施胶分散体,包含活性酸酐胶料和阴离子微粒材料于水中分散体,所述阴离子微粒材料选自:稳定该分散体的聚硅铝酸盐微粒凝胶,膨胀粘土,二氧化硅,聚硅酸和聚硅酸盐微粒凝胶,所述活性酸酐胶料在室温时为液体,其中分散体基本不含阳离子聚电解质和不含表面活性剂。

17. 一种纸张内部施胶的方法,包括将根据权利要求16的分散体掺入纤维素稀浆悬浮液中,然后通过成形网使该分散体脱水形成纸页,并对该纸页进行干燥。

18. 根据权利要求17的方法,包括将聚合留着助剂掺入纤维素稀浆中,然后将活性胶料和阴离子微粒材料的水分散体作为微粒留着材料混入该稀浆中,随后使该悬浮液进行脱水。

19. 根据权利要求18的方法,其中掺入纤维素稀浆中的分散体是通过一种方法制备的,按该方法分散体在基本无选自阳离子聚电解质和表面活性剂的添加剂存在下形成。或者是一种分散体,该分散体包括在室温下为液体的活性胶料和阴离子材料于水中的分散体,所述阴离子材料稳定该分散体,且该分散体基本无阳离子聚电解质且含小于2%表面活性剂,并且基本上无选自阳离子聚电解质和表面活性剂的添加剂。

20. 根据权利要求19的方法,其中分散体含小于1%的表面活性剂。

21. 根据权利要求19的方法,其中分散体无表面活性剂。

22. 由使用微粒留着体系的纤维素悬浮液制备施胶纸的方法,所述留着体系包含聚合留着助剂和微粒阴离子材料,其中阴离子微粒材料选自:膨胀粘土,二氧化硅,聚硅酸,聚硅酸盐微粒凝胶和聚硅铝酸盐微粒凝胶,

该方法包括：提供包含聚合留着助剂的纤维素悬浮液，然后将于水中的且包含微粒阴离子材料和水不溶性的室温时为液体的活性酸酐胶料的分散体混入该悬浮液中，使该悬浮液脱水形成纸页，并对纸页进行干燥，其特征在于，分散体包含微粒材料和活性酸酐胶料并且基本上无选自阳离子聚电解质和表面活性剂的添加剂。

23. 根据权利要求17的方法，其中首先将分散体掺入纤维素悬浮液中，然后添加聚合留着助剂。

24. 根据权利要求17的方法，其中将苯酚砜树脂掺入悬浮液中，然后将作为留着体系的聚环氧乙烷树脂加入其中，并且在添加聚环氧乙烷之前或之后，添加分散体。

## 纸张施胶

本发明涉及能用于纸张内部施胶或纸张外部施胶的施胶组合物,尤其涉及利用这些组合物制备施胶纸的方法。

概括地说,施胶纸是通过将胶料的水乳液掺入纤维素稀浆悬浮液中,通过成形网使该悬浮液脱水形成纸页,然后对该纸页进行干燥而制得。外部施胶纸是通过用胶料的水悬浮液涂布纤维素纸页,并对该纸页进行干燥而制得。外部施胶常常与纸张的生产连成一个整体,因此,典型的方法包括:提供纤维素稀浆悬浮液,通过成形网使稀浆脱水形成纸页,对纸页进行干燥,用胶料分散体涂布干燥的纸页,然后再对该纸页进行干燥。

尽管传统上一直在使用非活性胶料,但仍有许多例子,其中将活性胶料用作于纸中或纸上整个胶料的一部分或全部。

由于活性胶料不溶于水,因此,在使用之前,即在掺入稀浆之前或涂布于纸页上之前,必须对它们进行预分散。所得到的分散体(更准确地说,通常称之为乳液)必须是足够稳定的,即在使用之前胶料确实已分散。通常,是在乳化表面活性剂和/或阳离子聚电解质如阳离子淀粉的存在下,通过对胶料进行乳化而形成胶料于水中稳定的乳液。当想要促进胶料附着于纤维素纤维上的亲和性,尤其是用于内部施胶时,认为使用阳离子聚电解质,和/或阳离子乳化表面活性剂是有益的。

当将乳化表面活性剂用作唯一的乳化剂时,即没有阳离子聚电解质时,为了形成稳定的乳液,通常需要使用相当多的乳化剂,通常高达7或8%干重量(以胶料重量计)。如果包括有阳离子聚电解质时,那么较少用量的乳化剂就可以满足要求,例如可降至2%。

甚至当用来促进形成乳液的乳化表面活性剂的用量较低时,甚至该量往往会损害施胶性能时,仍有许多建议,试图减少胶料中乳化表面活性剂的用量。然而,如果该用量减得太少的话,通常所得到的分散体或乳

液将是不稳定的，从而不能得到满意的结果。因此，尽管与种种努力相矛盾，在常规的方法中总是需要使用相当大用量的表面活性剂，以便促进稳定的分散体或乳液的形成。

能生产出在使用时具有足够的稳定性并且没有需要包括相当大用量乳化表面活性剂这样的缺点的施胶组合物，是人们所希望的。

通常，通过将胶料均化入水中，可能使用延长的均化作用而制得施胶乳液。当胶料在室温(20℃)下为固体时，通常需要在胶料被熔融的高温下进行均化作用。由于酸酐胶料通常是不稳定的，因此，常常需要对酸酐胶料在磨中进行均化和乳化。能简化施胶组合物的生产过程，特别是，能减少当酸酐胶料或其它胶料在磨中乳化所需的均化作用量时，是所希望的。

不幸的是，由于酸酐胶料易于进行水解，因此，在使用前的预乳化作用以及对乳液的处理将会导致一些水解，并形成产生于胶料的粘性物。

当乳液的使用涉及将分散体引入稀浆中时，由于有污染成形网的危险以及有污染用于处理纤维素悬浮液的装置的其它部件的危险，因此形成粘性物是不希望的。

当将施胶乳液用作在制造纸页期间的外部施胶剂时，例如在施胶压榨处，通常在温热状态下使用所述的施胶剂（例如在 40℃ 以上）并且循环过量的乳液。因此，分散的胶料以延长的周期暴露于热水解的条件下，特别是，同样还将发生其它不希望的水解作用。可能是由于这个原因，通常认为在施胶压榨处使用酸酐胶料是不稳定的。

因此，希望能使酸酐胶料或其它胶料形成稳定的形式，即在制备及使用乳化胶料期间，形成粘性物的趋势变得更小。

人们总是希望改善内部或外部施胶组合物而得到的施胶性能。在某些场合，希望整体地实现这种改进，例如通过获得改善的（即低的）Cobb 值而实现。在其它的场合，希望根据某些特定的用途而实现改善的施胶性能。例如，外部施胶纸可用于喷墨打印，其中黑色色料是由喷墨打印而产生的复合黑，并且对于该复合黑而言，希望有最大的光学密度。能改善施胶性能是所希望的。

制备内部或外部施胶纸需要包括相当多的处理步骤和添加化学剂，因此，能将这些添加步骤中的两个结合成一个添加步骤，并且该添加步骤能得到与两个添加步骤单独进行时差不多的性能，或优选更好性能，这将是所希望的。

由于通常认为阳离子施胶组合物对于纸基更具亲和性，尤其当用作内部施胶剂时，因此，施胶组合物通常是阳离子的。因此，在内部施胶组合物或其它的施胶组合物中，常常包括有阳离子聚电解质。然而，使用阴离子或非离子乳化表面活性剂，以使胶料呈阴离子性或非离子性分散体或乳液也是已知的。

在 EP-A-499,448 中，我们描述了一种利用微颗粒留着体系的方法，在该方法中，在通过添加阳离子留着助剂对悬浮液进行絮凝后，将呈非离子或阴离子乳液的活性胶料添加至纤维素悬浮液中。实施该方法的一个优选的方式是：通过使用阴离子和/或非离子乳化表面活性剂对胶料进行乳化而提供酸酐胶料或其它胶料的乳液；当膨润土或其它微颗粒阴离子材料的分散体流向将其添加至纤维素悬浮液的位置时，将所述乳液注入到该分散体中。该方法需要对胶料进行预乳化。因此该方法也将遇到必须引入乳化表面活性剂这样的问题（因此潜在地降低了施胶性能）以及存在酸酐胶料潜在水解的机会（因此将形成粘性沉积物）。

使用阴离子活性胶料分散体的另一出版物是 W096/17127（在本申请优先权日之后出版）。其中，通过在水中活性胶料（优选是烯酮二聚体胶料）进行乳化形成分散体，并将该分散体与胶体阴离子铝-改性的二氧化硅颗粒的溶胶进行混合，而制备阴离子施胶分散体。因此，该工艺涉及常规的将胶料预乳化入水中，随后将乳化的胶料与铝改性的硅溶胶混合。很明显，由于该工艺指出，铝改性作用改善了稳定性，因此，未改性的硅溶胶不能在该方法中提供有用的稳定性。所得到的悬浮液在一个实施例中据说可稳定一周。在该实施例中，将悬浮液添加至纤维素稀浆中，随后添加阳离子淀粉。另外还指出，该施胶分散体可在添加阳离子聚合物之前，之间，之后添加或同时添加。

在 EP-A-418,015 中也披露了阴离子烯酮二聚体施胶组合物。它们是

在阴离子分散剂或乳化剂的存在下通过将烯酮二聚体胶料（熔融态）乳化入水中而制得的。其中指出，可通过添加阴离子组份如阴离子聚丙烯酰胺，阴离子淀粉或胶体二氧化硅而增加乳化组合物的阴离子电荷密度。所述的实施例概括地示出了，利用阴离子组合物的内部施胶剂可得到与使用阳离子组合物相同的结果（通过液体吸收量进行测量），或在某些例子中得到稍差的结果。此外，这些结果表明，增加阴离子电荷密度不能改进性能，相反将使性能变得更差。例如，用包含二氧化硅的阴离子组合物进行施胶的纸张，其相应的液体吸收量将比用没有二氧化硅的阴离子组合物进行施胶的纸张（实施例 11 和 13）的相应的液体吸收量更大（更差）。其它的数据（例如实施例 19）也示出了在某些条件下更差的结果。

另外，根据 US5,433,776，已知可用乳化剂和各种阳离子材料，包括阳离子胶体二氧化硅来形成烯酮二聚体的乳液。该专利主要还涉及乳化剂的用途，以及生产阳离子组合物。

许多使用者认为，酸酐胶料能提供比烯酮二聚体胶料更好的性能，但仍有处理及水解这样的难题。因此，能减少或消除这些难题将是所希望的。

因此，希望能将活性胶料掺入作为内部施胶剂或外部施胶剂，同时减少所存在的乳化表面活性剂，并因此改性潜在的施胶性能。此外，还希望能作为内部施胶剂，或作为为该方法而制备的另外的添加剂的一部分而引入活性胶料，以便使所需添加位置的数量最少。另外还希望能减少水解的危险，尤其是酸酐胶料水解的危险，借此减少在内部施胶和外部施胶期间粘性物污染的危险，尤其是当循环含水活性胶料时。希望能利用简单的材料和简单的混合装置实现这些目的，以致使，能在磨中在造纸方法中不添加复杂装置下实现这些目的。

根据本发明，通过一方法，我们制备了在室温呈液态的活性胶料的施胶组合物，所述方法包含：将作为纯液体的活性胶料分散入阴离子微粒材料于水中的分散体中。

所得到的分散体是一种新颖材料，并包括有：施胶分散体和稳定该分

散体的阴离子微粒材料；其中所述的分散体是在室温下为液体的、活性胶料（优选为ASA或其它酸酐胶料）于水中的分散体。因此，所述分散体可几乎不含或不含乳化表面活性剂。

另外，本发明还提供一种纸张的施胶方法，该方法包括：通过包含确定过程的方法提供新颖的分散体和/或形成施胶分散体，利用该施胶分散体对纸张进行施胶。

本发明包括内部施胶法，其中通过将分散体掺入纤维素稀浆悬浮液中，然后通过成形网使悬浮液进行脱水形成纸页，并对该纸页进行干燥而对纸张进行内部施胶。

此外，本发明还包括外部施胶方法，该方法包括：通过将包含如上所述的方法制备的施胶分散体涂布至纸页上。

由于在阴离子微粒材料存在下形成施胶分散体，因此，可利用比同样的胶料在没有阴离子微粒材料下分散于相同的水中所需的乳化剂少得多的乳化剂而得到有用的施胶分散体。因此，本发明能消除或减少使用乳化剂，并因此能改善施胶性能。

根据本发明，不仅能得到改善的物理稳定性，而且还能得到改善的化学稳定性，因此，能生产出具有更小水解趋势的酸酐胶料或其它活性胶料的分散体。

由于本发明的分散体主要包含两种必要组份（胶料和微粒材料），因此，在造纸或对纸张进行涂布的过程中，每种组份均将给出有益的性能结果，利用单一的添加，分散体能得到有效的结果，而先前分两次单独的添加是必须的。

本发明分散体的另一个优点是，尽管它们几乎不含或不含乳化剂，但它们通常仍能利用比在相同的水中，利用常规的乳化剂而不是微粒材料对相同的胶料进行乳化时所需的更少的均化能来制备。

在本发明中制备并使用的施胶分散体必须具有足够的稳定性，即所述分散体可用于施胶。因此，该分散体必须在没有明显分离或破坏下保持基本均匀一足够的时间，从而使得在制备和使用之间能对分散体进行方便的处理。因而，在使用之前，该分散体通常必须能稳定至少约一刻钟，

较合适的是常常能使该分散体保持半小时至两小时，或有时更长，因此，在整个周期内分散体必须是稳定的。在使用前保存该分散体通常是有益的。然而，对于长期（例如多于一周）的储存稳定性是没有必要的，对于绝大多数用途而言，防分离或破坏的稳定性至少为一小时优选至少为五小时已足够。

用于本发明的活性胶料必须是在室温下即 20℃下是液体的胶料。因此，不能使用常规的高熔点烯酮二聚体胶料，取而代之的胶料是液体烯酮二聚体胶料，或优选是液体酸酐胶料。

因此，优选胶料是液体烯酮二聚体胶料，如油基烯酮二聚体胶料，或任一种常规的酸酐胶料，这是因为绝大多数或所有这些胶料在室温下均是液体的。优选的酸酐胶料是链烯基琥珀酸酐(ASA)胶料。

所述胶料可以由制造商以基本纯态或与乳化表面活性剂的混合物提供。在本发明中，用于本发明的、制备稳定分散体所需的表面活性剂的量可比常规方法所需量少得多。因此，在本发明中，能利用比通常乳化表面活性剂量更少的胶料，优选使用不含乳化表面活性剂的胶料。需添加以优化分散体的形成的表面活性剂的量（即使有也很少）可通过工厂操作者进行选择。

在本发明中，尽管可在分散体中包含某些表面活性剂，但表面活性剂的存在将增加成本并产生技术上的问题，如影响施胶，因此，表面活性剂的量通常为零，或能得到足够稳定分散体所需的尽可能少的用量。

实际上，掺入分散体中的表面活性剂量通常明显少于利用表面活性剂或表面活性剂混合物，在没有微料材料下形成稳定乳液所需的表面活性剂量。通常，表面活性剂量少于在没有微粒材料下，制备所述胶料于相同水中稳定的乳液所需表面活性剂量的一半。例如，如果需要包括有至少 5%重量(常用量)(以活性胶料计)的表面活性剂或表面活性剂混合物，以便制备胶料于水中稳定的乳液，那么，本发明中表面活性剂的量应少于 2%。因此，如果存在表面活性剂的话，所选择的表面活性剂及其用量优选以：利用 2 倍，优选利用 3 或 4 倍表面活性剂量相同的胶料在相同的水中不能形成稳定的乳液为准。

通常，以胶料重量计，表面活性剂的总量低于 2%，优选低于 1%，并常常低于 0.5%。在没有表面活性剂下通常可得到最佳结果。

如果存在表面活性剂，其通常选自：非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂。因此，本发明的施胶分散体通常是阴离子的。

传统上，对于内部施胶，通常认为需要使用胶料以及阳离子聚电解质，例如当胶料被用作内部施胶剂时，以改善对纤维的亲水性。然而，在本发明中，无需使用阳离子聚电解质，实际上，阳离子聚电解质是所不希望的。因此，本发明的分散体优选基本不含阳离子聚电解质，如阳离子淀粉或合成阳离子聚合物。尽管可包括有少许、非干扰性用量的阳离子聚电解质，但其含量通常为零，而且实际上所存在的少量阳离子聚电解质是由于在纸浆厂的循环过程所带入的。然而，所述的阳离子聚电解质最好应避免。

概括地说，如果在分散体中含有用于活性胶料的乳化剂或其它添加剂，那么其含量应不足以：在没有微粒材料下制备在相同水中相同活性胶料的乳液并且能稳定若干小时。此外，该量应不足以制备半稳定的所述乳液，即甚至在开始制备的五分钟内即破坏。

当说到我们利用水和阴离子颗粒材料分散纯液体的活性胶料，我们的意思是，我们在胶料处于液体、未乳化形态时并且基本上为纯态即胶料不含大量表面活性剂、水或其它稀释剂，而通常基本上是刚制备的纯态材料时，对胶料进行分散，而在本发明之前，通常将使用乳化表面活性剂将它乳化入水中。如果在制备分散体期间存在稀释剂或其它添加剂，那么，所述稀释剂或其它添加剂最好是不会明显损害分散体性能的物质。

所述方法包括：将纯液态活性胶料分散入阴离子微粒材料于水中的分散体中。微粒材料于水中的这种分散体通常是预先形成的，因此，本发明优选的方法包括：形成微粒材料于水中的分散体，例如通过将该材料搅拌入水中，然后将活性胶料分散入所得到的分散体中。然而，本发明还包括如下方法，其中微粒材料于水中的分散体在活性胶料分散入该分散体的同时形成。因此，例如可将微粒材料、活性胶料和水单独地供至分散装置中，以便基本上同时形成微粒材料于水中的分散体和活性胶料

于该分散体中的分散体。本发明不包括其中首先形成胶料于水中稳定的分散体这样的方法，这是由于本发明主要依靠微粒材料来提供分散体的稳定性。当然，能将纯活性胶料和水结合成单一的进料加至将引入阴离子微粒材料的分散装置中，这是因为水和胶料（在没有微粒材料存在下）不会形成分散体，而在微粒材料存在下活性胶料才分散入水中。然而这通常不太方便，因此，通常最好先预分散微粒材料，然后再将活性胶料分散入微粒材料的分散体中。

本发明的优点在于，无需施用与利用传统工艺制备活性胶料于水中分散体通常所需的一样多的均化能。因此无需均化，取而代之的是进行混合通常已足够。通常，为了得到令人满意的分散体，如通过高剪切混合器剧烈混合一相当短的时间（例如低于10分钟，常常低于5分钟，甚至低于2分钟）已足够。

以分散体的重量计，最终分散体中微粒材料的量通常从0.03-10%重量，经常从0.5-2%或3%。尽管将胶料添加至具有最终所希望含量的微粒材料的微粒分散体中将是令人满意的，但通过将胶料添加至比最终所希望的微粒材料浓度更高的分散体中，然后稀释所得到的分散体，似乎将得到更好的结果。例如，通常将胶料混入至少0.5%，典型地可高达5%的微粒材料的分散体中，然后将该分散体稀释2-20倍，常常约10倍，而稀释至所希望的固含量。

用于分散体中的水优选是相当“软”的，这是因为根据本发明，在没有或基本没有乳化剂时，当水为软化水而不是硬水时，软化水更易得到令人满意的施胶分散体。因此，当用包含干扰物质的工厂生产用水制备施胶分散体时，可能需要使用比用其它水制备分散体更多的乳化表面活性剂。

在使用前，可对所使用的水进行离子交换软化处理，但特别优选的是向用来形成胶料和微粒材料分散体的水中引入多价螯合剂，优选是向用来形成微粒材料分散体的水中引入多价螯合剂，然后再向其中添加活性胶料。多价螯合剂（也称之为螯合剂）可能将与硬性盐尤其是水中的多价金属离子发生反应。所述多价螯合剂优选是氨基酸多价螯合剂，如

乙二胺四乙酸或硝基乙酸，但也可以是任一种常规的磷酸、羟基羧酸或多羧酸多价螯合剂，这些多价螯合剂已知适于螯合二价和三价金属离子，如钙离子，镁离子，铁离子或铝离子。

胶料的用量将根据纸张的质量和所需的施胶度来选择。通常其用量以每份阴离子颗粒材料干重量计从 0.1-10 份，常常从 0.3-3 份。胶料的用量以每份阴离子材料的重量计通常至少 1.1 份。为得到令人满意的稳定的施胶分散体，各组份的最佳用量可通过常规的试验来确定。典型地，所述分散体分别包含 0.05-2%，通常 0.07-0.3 或 0.5% 的胶料和阴离子微粒材料。

在本发明中使用的用来形成分散体的阴离子颗粒材料（和可有可无的微粒留着助剂）可选自：适于用作微粒留着材料的无机和有机微粒材料。所述材料必须是阴离子的并且通常至少 90% 重量的颗粒的最大粒径小于 3 微米，通常小于 1 微米。

优选用于本发明的微粒材料是膨胀粘土。因此微粒材料优选是蒙脱土或绿土膨胀粘土。通常，膨胀粘土的种类是常称之为膨润土的粘土。因此，用于本发明施胶分散体中的微粒材料可以是在造纸中常用的膨润土或其它的膨胀粘土，例如，描述于 EP-A-235,893 和 EP-A-335,575 中的 Hydrocol(商品名)，即微粒留着造纸法。在使用时，所述材料可分成粒料或其它结构，其最大尺寸小于 1 微米，例如约为 0.5 微米或小于 0.5 微米。最小尺寸可小至 0.001 微米(1 纳米)或更小。

在使用前最好用常规的方法使膨胀粘土活化，以便置换一些或所有的钙离子、镁离子或其它多价金属离子，这些离子将干扰钠离子、钾离子或其它合适的离子。因此优选用于本发明的微粒材料是常用于 Hydrocol 和其它造纸方法的活化的膨润土。

代替使用膨胀粘土，可使用微粒合成二氧化硅化合物。优选的这种材料是，如描述于 US4,927,498;4,954,220;5,176,891 或 5,279,807 中的聚硅酸微粒凝胶，聚硅酸盐微粒凝胶和聚铝硅酸盐微粒凝胶，这些材料在造纸中的用途已由 Dupont and Allied Colloids 以商品名 Particol 而商品化。微粒凝胶的表面积通常从 1200-1700m<sup>2</sup>/g 或更大。

代替使用这些微粒凝胶,还可使用其中二氧化硅颗粒的表面积通常在 $200-800\text{m}^2/\text{g}$ 的硅溶胶。将硅溶胶用作微粒留着助剂的方法描述于US4,388,150和W086/05826中,并以商品名Composil而被工业化,使用硅溶胶其它方法描述于EP308,752中并以商品名Positek而工业化。

尽管优选使用无机微粒材料,尤其是表面积从 $200-1700\text{m}^2/\text{g}$ 或更大的膨胀粘土或含硅材料,但也可将有机微粒聚合材料用作微粒材料,例如描述于US5,167,766和5,274,055中的材料,并用于以商品名Polyflex而工业化的微粒留着法中。有机聚合物颗粒的平均粒径低于1微米,常常低于0.5微米。

所述分散体可用于内部施胶,在这种场合,纸张是否进行外部施胶,以及如果进行外部施胶,其中使用活性胶料还是使用非活性胶料,将是任选的。

当分散体用于内部施胶,加至稀浆中的施胶分散体通常是通过确定的方法而形成的材料,因此,通常基本不含如上所述的阳离子聚电解质,表面活性剂或其它添加剂。

当施胶分散体用于外部施胶时,纸张常常也进行内部施胶,并且是用活性胶料还是用非活性胶料进行内部施胶将是任选的。在用作外部施胶分散体之前,还可向该施胶分散体中掺入其它组份,例如粘度调节剂,涂布助剂,粘结剂以及其它材料,所述这些材料对于其中使用分散体的特定的涂布操作而言是常规的。当然,应对这些材料进行选择,从而避免使分散体不稳定。

当将施胶分散体用作内部施胶剂时,可在任何方便的位置向稀浆中掺入该分散体,因此可以将其掺入浓浆中,然后再进行稀释。通常的做法是将分散体添加至稀浆中。

优选的是,通过其中分散体提供部分或全部香料留着材料的微粒留着法来制备内部施胶纸。正如所熟知的那样,微粒留着法包括:将聚合留着助剂掺入稀浆中,然后,通过是在足以分散由添加留着助剂所形成的絮凝物的剪切之后,再将微粒留着材料掺入该稀浆中。因此,施胶分散体可用于上述任何微粒留着法或描述于上述专利中的所有方法中。

因此，对于制备内部施胶纸而言，根据本发明优选的方法是微粒留着法，并包括：将聚合留着助剂掺入纤维素稀浆中，然后将活性胶料和阴离子微粒材料的水分散体混入悬浮液中，由此，所述微粒材料将起微粒留着材料的作用，然后使该悬浮液进行脱水。

由纤维素悬浮液制备施胶纸的本发明的特别优选的方法使用微粒留着体系，所述体系包含：微粒留着助剂和微粒阴离子材料；该方法包括：提供包含聚合留着助剂的纤维素悬浮液，然后将由水制成且包含微粒阴离子材料和液体的水不溶性活性胶料的分散体混入悬浮液中，对该悬浮液进行脱水形成一纸页，并对该纸页进行干燥；在该方法中，于水中的分散体包含微粒材料和活性胶料并且基本不含用于活性胶料的乳化添加剂。

在所述的方法中，分散体可提供所需的全部微粒材料，或者也可以同时或随后添加另外的微粒留着材料。

在优选的方法中，将聚合留着助剂添加至稀浆中，然后使该稀浆进行剧烈湍流或进行高剪切混合，然后，通常是在高剪切的最后位置，例如刚好在网前箱之前或在网前箱处添加分散体以及可有可无的其它阴离子微粒材料。虽然该方法可使用聚合物留着助剂一次加入，但常常在加入微粒材料之前加入两种或多种不同的聚合物。例如可以首先添加阳离子凝聚剂，然后添加聚合留着助剂。所述凝聚剂可以是无机的如明矾或其它多价金属的无机凝聚剂，或者可以是低分子量、带大量电荷的阳离子聚合物。

在这些方法中，留着助剂经常是阳离子的，但也可以是阴离子的或非离子的（以及也可以是两性的）。

如果在所述方法中，采用分开添加微粒材料的话，所使用的微粒材料可以与分散体中的微粒材料相同或不同。通常微粒是相同的。

在本发明的这些实施方案中，当使用相同的微粒材料时，不仅对于内部施胶而且对于微粒材料的留着率都将有明显的优点。此外，由于在某些场合存在着胶料，因此可改善微粒材料的留着率，在基本不含乳化剂的情况下形成施胶分散体的能力指的是，可获得改善的施胶性能。

可将本发明的施胶分散体掺入众多其它造纸法即依靠其它留着体系的造纸方法的稀浆（或浓浆）中。

例如，可在聚合留着助剂之前添加施胶分散体。因此，在本发明的其它优选的方法中，首先将施胶分散体添加至稀浆（或浓浆）中，然后再添加聚合留着助剂，例如在高剪切的最后位置处或之后添加。因此，施胶分散体可以在离心筛之前添加，而留着助剂在离心筛之后添加，例如在通向网前箱的管路上或在网前箱处添加。

在其它方法中，可添加分散体以替代已知使用的膨润土或其它微粒材料。例如可添加施胶分散体以部分或全部替代用作稀浆或浓浆预处理的膨润土或其它微粒材料，然后向该浆料中添加非离子聚合留着助剂或阳离子聚合留着助剂或阴离子聚合留着助剂。当浆料很脏并且聚合物优选是低离子性例如 0-10%重量离子单体和 90-100%重量非离子单体（尽管可使用更高离子性的阳离子（或阴离子）聚合物）时，上述的替代操作将是特别有价值的。

在本发明前述的所有方法中，涉及使用留着助剂，该材料可以是阳离子淀粉但优选是合成高分子量聚合物，典型地是特性粘度在 4dl/g 以上的聚合物。在本发明中 IV 值通过气承液柱粘度计在缓冲至 pH7 的 1N 氯化钠中于 20℃测量的。该 IV 值通常在 6 或 8dl/g 以上。当聚合物为阳离子型时，IV 值通常在 8-18dl/g，当聚合物为非离子型或阴离子型时，IV 值通过在 10-30dl/g。

当聚合留着助剂基本上是非离子型时，它可以是聚环氧乙烷，但该留着助剂通常是由烯属不饱和单体形成的聚合物。

聚合留着助剂通常是，由水溶性烯属不饱和单体或单体混合物聚合而形成的基本水溶性的聚合物。该聚合物可以是阴离子、非离子、阳离子（包括两性）的，并可根据常规的标准进行选择。

合适的非离子单体包括丙烯酰胺。合适的阳离子单体包括二烯丙基二甲基氯化铵和二烷基氨基烷基（甲基）-丙烯酸酯和丙烯酰胺（通常为季铵或酸加成的盐类）。通常特别优选二甲基氨基乙基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的季铵盐。合适的阴离子单体包括：丙烯酸，甲基丙烯酸，丙

烯酰氨基-甲基丙烷磺酸和其它的羧酸和磺酸单体。

优选的阴离子和阳离子聚合物通常是，3-70(常常为5-50)%重量离子单体和97-30%重量丙烯酰胺或其它非离子单体的共聚物。

高分子量聚合物可以是带分支的或轻度交联的，例如如EP202,780中所述。

当本发明的方法涉及使用低分子量、高电荷密度的聚合物时，该聚合物通常是重复阳离子基团的均聚物，或者是至少80%重量阳离子单体和0-20%重量丙烯酰胺或其它非离子单体的共聚物。所述阳离子基团可由上述阳离子单体衍生得到。另外，该低分子量阳离子聚合物可以是缩聚物，如二氰基二酰胺聚合物，聚胺或聚乙烯亚胺。此外也能使用无机凝聚剂(如明矾)。

本发明的施胶分散体还可用于其中留着体系包含苯酚砜树脂以及聚环氧乙烷的方法中。在这些方法中，施胶分散体可在方法的任何阶段添加，因此，它可以在添加聚环氧乙烷之前或之后添加，但通常在苯酚砜树脂之后添加。这类合适的方法描述于EP693,146中。

本发明可使用的其它合适的造纸方法描述于例如EP235,893, US4,927,498, US4,954,220, US5,176,891, US5,279,807, US5,167,766, US5,274,055和EP608,986(包括在本发明中所述的专利)中。

所述纤维素悬浮液可以是任何适合于制备施胶纸的悬浮液。其中可包括有回用纸。所述回用纸可以是加填料的或未加填料的，因此可以包含任何常规的填料。当悬浮液包含至少10%填料，例如高达50%时，本发明将是特别有价值的。

除了掺入所述分散体形式的内部施胶剂和/或外部施胶剂以外，悬浮液的制备方法以及造纸方法的细节均可以是常规的。正如在前述专利说明书中所述的，当悬浮液较脏，例如由于延长的白水循环和/或使用至少25%的机械浆或半机械浆和/或脱墨浆，所述的某些方法将是特别有价值的。

所使用的留着聚合物的量将在常规剂量范围内进行选择，并且以纸张

的干重量计通常在 0.01-0.5%的范围内,常常在 0.03-0.1%的范围内。当留着法为微粒留着法时,以纸张干重量计,微粒材料的量通常在 0.03-3%重量的范围内。

因此,在优选的方法中,每吨干重量的纸张,至少应添加 100 克聚合物和至少 300 克膨润土或其它微粒材料。

当本发明用来生产外部施胶纸时,可以施胶组合物的形式将分散体涂布至预成形的纸张上。可以常规的方式制备并卷取纸张,然后用本发明的施胶分散体(含或不含其它的添加剂)对该纸张进行涂布。

另外,本发明还包括其中外部施胶为整个造纸过程一部分的方法,在这种场合,施胶纸通过如下方法制备,所述方法包括:将聚合留着助剂掺入纤维素稀浆中,使稀浆进行脱水形成一纸页,将所述水分散体涂布至干燥的纸上,并再次对该纸页进行干燥。

因此,施胶分散体可在造纸过程的常规位置以常规的方式进行添加。实际上,纸张通常是在造纸机上制得的,其中,通过网前箱将悬浮液送至成形网上,进行脱水压榨并通过烘缸,然后进行施胶压榨。因此,造纸机通常包括施胶压榨,并且优选在施胶压榨处施加分散体,同时回收和循环过量的分散体。因此,本发明包括:其中将过量的热分散体,例如在 40℃以上,施加至纸页上并循环和回收过量分散体的方法。

由于通常的制备方法是在循环过量施胶组合物的同时连续进行的,因此,该施胶组合物将在高温保持一延长的周期。所述高温通常至少 50℃,并可高达 70-80℃,常常在 60℃左右。在本发明之前,这些条件往往将增加酸酐胶料的水解,随后形成粘性物,但在本发明中,减少或避免了这种不希望的粘性物的形成。因此,在不大量形成粘性物以及在无需对施胶压榨条件进行其它的变更下,能在施胶压榨处使用 ASA 或酸酐胶料。

虽然可将外部施胶组合物涂布至湿纸页上,然后进行干燥,但在涂布本发明的施胶分散体之前,纸页通常是完全或部分干燥的。因此,当在造纸期间在纸机上进行外部施胶时,在将本发明的施胶组合物进行表面施胶之前,通常将纸页干燥至环境湿含量以下,正好是环境湿含量或接近环境湿含量。典型地,该方法包括:通过成形网使稀浆进行脱水,压

榨，完全或部分干燥，涂布分散体，然后再进行干燥。

当将本发明的施胶分散体用于外部施胶时，通过将活性或非活性的胶料掺入稀浆中，通常对纸张进行了内部施胶。因此，可以常规的方式，将非活性或其它的胶料掺入稀浆中（包括掺入由其形成稀浆的浓浆中），或根据本发明进行内部施胶。

可根据任何常规的方式形成待外部施胶的纸张。因此，通常利用留着体系来制备纸张。整个方法通常包含：将聚合留着助剂掺入纤维素稀浆中，使该稀浆进行脱水形成一纸页，对该纸页进行干燥，将水分散体涂布至该纸页上并再次对该纸页进行干燥。该聚合留着助剂可以是为了促进留着率而添加的唯一的材料，或者可将许多材料用作留着体系。例如，留着体系可以是如上所述的微粒体系。如果这样的话，所使用的微粒留着材料可以与涂布至纸页上的分散体中存在的微粒材料相同或不同。通常微粒材料是相同的。因此，优选将膨润土或其它膨胀粘土用作微粒留着体系的一部分，以及用作外部施胶分散体的微粒材料。

代替使用微粒留着体系，用于制备将进行外部施胶的纸张的该体系可以由单一的聚合的留着聚合物或包含抗衡离子聚合物的多剂量体系组成。因此，本发明的方法可包括：添加阳离子聚合留着助剂，然后添加阴离子聚合留着助剂或其它阴离子有机聚合物。如果希望的话，该留着方法可包括预处理，例如用膨润土或其它微粒材料或低分子量阳离子聚合物或无机凝聚剂进行预处理。如上所述，这些方法还可用于本发明的内部施胶法中。

在用于外部施胶的、本发明的施胶分散体中，ASA 或其它胶料的用量通常与上述内部施胶的范围相同，以组合物的总重量计，通常含 0.05-5% 的胶料和 0.05-10% 的颗粒材料。通过表面施胶提供的总的干涂层重量，即胶料和颗粒材料以及其它所包括的材料的干重量，通常在  $0.07\text{g}/\text{m}^2$  至  $65\text{g}/\text{m}^2$  的范围内。

对于内部施胶体系，不含聚电解质或其它添加剂的分散体，尽管常常是优选的，但本发明优选的外部施胶组合物可以包含常规的施胶组份，特别是常规的施胶粘结剂。因此，尽管通常是在几乎没有或没有表面活

性剂的情况下制备本发明的施胶分散体，但其中也可包括粘结剂如淀粉或其它合适的聚合物。淀粉可以是胶凝的以及可以是未改性或改性的，例如阳离子淀粉。淀粉对活性胶料的干重量比通常在 5:1 至 4:1，即相当于在施胶压榨处进行施胶时常规施加淀粉和胶料的常用比例。最佳用量将取决于其它的条件，例如纸页已进行内部施胶的程度（即使有也很少）。在外部施胶涂布中施加的淀粉或其它粘结剂的用量通常在  $0-40\text{g}/\text{m}^2$  的范围内。

当包括有粘结剂，增稠剂或其它添加剂时，如上所述，通常在基本没有添加剂的情况下制备本发明的施胶分散体之后，将它们混入其中。

在内部或外部施胶之后进行干燥似乎对本发明施胶的成功有贡献，这可能是由于分散体中与微粒材料缔合的胶料脱离该材料并附着至相邻的纸张纤维上的缘故。干燥可在常规的温度下进行。

在外部施胶中使用本发明施胶分散体的优点在于，能在先前已指出的，由于 ASA 胶料过份的不稳定性而不能使用的方法中，利用 ASA 进行外部施胶。其它的优点在于，可得到特别的施胶益处（例如在用于喷墨打印的复合黑施胶测量中），以及在外部施胶涂层中具有膨润土或其它微粒涂层的益处。这将使涂层得到所希望的性能，通过本发明不仅能得到所述的这些性能，而且还能得到掺入 ASA 或其它液体胶料的益处。

对于最佳结果而言，微粒材料与分散体中形成的施胶颗粒的暴露表面紧密地相互作用似乎是所希望的。例如，在软化水中（用酸酐胶料和膨润土或其它膨胀粘土）制备的本发明优选的组合物的照相测量表明，许多或基本所有施胶颗粒的表面均被膨胀粘土颗粒所覆盖，并明显地被缔合。然而，在不太令人满意的组合物中（如只是在一定程度上稳定的，并在硬水存在下利用不适当的乳化剂以补偿硬性而制备的分散体），存在着大量胶料颗粒暴露的表面，在这些暴露表面和微粒材料之间明显没有缔合。

不管机理如何，我们发现，在胶料和微粒材料之间存在着紧密的相互作用，因此，用有机溶剂对分散体进行简单的萃取不能从分散体中萃取出胶料，或至多只能萃取出少量的胶料。

在本发明的方法中，优选的微粒材料是，在照相测量（通过光学显微镜）能显示出微粒材料和胶料间有紧密缔合的那些材料。至今尚不清楚，这种缔合是由于离子相互作用所致（也许是在胶料颗粒表面上的部分水解基团），还是由于某些其它的物理相互作用所致。

下面是本发明的实施例。

### 实施例 1

通过混合适量（通常在 300-800g/t）IV 在 6dl/g 以上的水溶性阳离子聚合留着助剂，然后在通常的造纸装置中进行剪切混合，再添加活化膨润土的水分散体，根据 EP-A-235,893 中所述的 Hydrocol 法制备纸张。纸张的干重量为 165g/m<sup>2</sup> 左右。

在 5%（以胶料计）乳化剂存在下，在硬水中使 ASA 胶料乳化，从而制备稳定的乳液。然后以 2kg/t 的用量（以最终纸张计）将膨润土分散体添加至所述乳液中。当制备用水很硬时，最终纸张的 Cobb 值为 35，但是当制备用水较软时，Cobb 值为 30。

当使用直接均化入膨润土悬浮液中的包含 1% 表面活性剂的纯胶料重复该方法时，相应的 Cobb 值为 30 和 27。在没有膨润土的情况下，在软水或硬水中，不可能形成包含所述用量乳化剂的 ASA 胶料的稳定的乳液。降低的 Cobb 值表明，利用比在水中形成胶料稳定的乳液所需的更少的乳化剂，在硬水或软水中实施本发明方法的益处。

当在没有表面活性剂的情况下，利用 ASA 胶料重复本发明方法时，难于得到微粒材料和胶料在硬水中足够稳定的分散体，但在软水中将形成稳定的分散体，并且最终纸张的 Cobb 值为 26。这表明，通过在没有乳化表面活性剂的情况下实施本发明的方法获得了另外的优点。

这表明，尽管可在 5% 乳化剂存在下制备令人满意的分散体，但利用少量或没有表面活性剂，获得了最佳结果。

### 实施例 2

将 0.65 份纯 ASA（不含乳化剂或其它添加剂）混入 1 份活化膨润土于 99 份水中的分散体中。当膨润土分散体的水为硬水时，可以看出，所得的分散体有油状趋势。当膨润土分散体的水为软水时，所得的分散体呈

现较少的油状。当在膨润土分散入分散体中之前，将 0.2 份 EDTA 钠盐加至膨润土分散体的水中时，所得到的包含 ASA 的分散体十分均匀和稳定，并且不管是内部施胶还是外部施胶，均给出了改善的施胶性能。

在这些试验中，所进行的混合是利用 Silverson 混合器进行若干秒的均化作用。

### 实施例 3

本例是类似于实施例 1 方法的实施例，所不同的是，利用直接均化入 BMA 胶体二氧化硅水分散体中的 ASA 和 1%表面活性剂制备本发明的分散体。Cobb 值如下。

表 1

ASA 剂量 kg/t	2	4	6	8	12
Cobb60 秒 (gsm)	205	185	150	120	50

### 实施例 4

利用乳化入 4%膨润土浆液中的纯 ASA 重复实施例 1 的方法。得到示于表 2 的结果。

表 2

顶层上的 ASA (kg/T)	整个生产中的 ASA (kg/T)	Cobb (gsm)	
		off m/c	off winder
6.6	2.25	38	21
6.6	2.25	36	25
6.6	2.25	36	23
5.9	2.01	41	25
5.9	2.01	49	23
6.25	2.13	31	24

### 实施例 5

如实施例 1, 将纯 ASA 分散入含水膨润土中。

在方法 A 中, 将施胶分散体混入废纸纤维素纸浆中, 然后在颠倒四次之后混入基本上非离子的聚合物。在方法 B 中, 首先添加聚合留着助剂, 对该体系进行剪切, 然后再添加施胶分散体并利用四次颠倒而进行混合。在方法 C 中, 首先添加施胶分散体并利用四次颠倒而进行混合, 但不添加留着助剂。

结果列于列 3 中。

表 3

ASA 剂量 (kg/T)	A-Cobb (gsm)	B-Cobb (gsm)	C-Cobb (gsm)
2	124	73	171
4	70	31	150
8	31	19	95
12	24	14	26

### 实施例 6

在本例以及其它膨润土例子中, 利用 Silverson 高剪切混合器于 1200rpm 对膨润土浆液进行剪切, 并将 ASA 注入该浆液中并继续进行剪切 30 秒钟。

本例利用含和不含表面活性剂的分散体重复实施例 1 的方法。在方法 C 中, 将纯 ASA 分散入没有表面活性剂的施胶组合物中。在方法 D 中, 在存在表面活性剂下分散纯 ASA。结果列于表 4。

表 4

ASA 剂量 (kg/T)	C-Cobb (gsm)	D-Cobb (gsm)
0	187	187
1	126	156
2	114	124

4	35	109
8	19	21
12	16	16

### 实施例 7

在本例中,利用软化水制备膨润土分散体 5%的批料,并如前所述,在没有乳化剂下将纯 ASA 剪切混合入该分散体中。

将 100g/t 苯酚砒树脂混合入废纸浆中,然后混合 100g/t 聚环氧乙烷,再混合 ASA 膨润土施胶分散体。

结果列于表 5 中。

表 5

ASA 剂量 (kg/T)	Cobb (gsm) (60 秒)
6	34
8	27
10	24
12	22
15	19
20	21

### 实施例 8

利用 Silverson 乳化器对 100ml 于水中的 0.1%的膨润土浆液进行剪切。5 秒钟后,添加 1mlASA 胶料,并对得到的分散体再剪切 30 秒钟。

利用 7 号 K 棒,将该分散体涂布至挂面纸板上,所述挂面纸板具有 200gsm 以上的未涂布 60 秒的 Cobb 值。将处理过的挂面纸板在旋转式上光干燥器中于 60℃干燥 4 分钟。再将该纸板于 110℃的烘箱中干燥 30 分钟。在调理过夜后,60 秒的 Cobb 值为 20.0gsm。

### 实施例 9

将纯 ASA 乳化入包含不同量膨润土的水中,形成一施胶分散体,立即将其涂布至先前已进行内部施胶的白色打印纸/书写纸上。利用本发明的

ASA 施胶分散体进行涂布将产生能提供用于喷墨打印基材的外部施胶作用。然后对该基材进行标准的 Hewlett Packard 复合黑评估,并记录得到每种组合物最小的光学密度。结果列于列 6 中。

表 6

处理	光学密度最小值
1%ASA+0%膨润土	0.782
1%ASA+0.5%膨润土	0.816
1%ASA+1.0%膨润土	0.840
1%ASA+2.0%膨润土	0.914
1%ASA+5.0%膨润土	0.974

从这些实施例可以看出,通过最低的 Cobb 值示出了最佳的施胶结果,在表 6 中通过最高的光学密度值示出了最佳的涂布质量。

因此,不同的实施例表明了本发明施胶的益处,以及当省略表面活性剂时这些益处将达到最大值。