

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 3/08

D21H 17/37 D21H 21/10

D21H 17/29



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98810823.2

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1187401C

[22] 申请日 1998.10.23 [21] 申请号 98810823.2

[30] 优先权

[32] 1997.10.30 [33] US [31] 08/960,648

[32] 1998.4.14 [33] US [31] 09/059,556

[86] 国际申请 PCT/US1998/022488 1998.10.23

[87] 国际公布 WO1999/023155 英 1999.5.14

[85] 进入国家阶段日期 2000.4.29

[71] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 R·H·莫菲特

审查员 朱 芳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 王其灏

权利要求书 1 页 说明书 20 页

[54] 发明名称 含有改性淀粉的纸浆配料

[57] 摘要

如果存在可溶性铝化合物的话，由两性或阳离子淀粉和某种聚丙烯酰胺一起蒸煮所制得的改性淀粉在造纸中具有改进的性能。

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

1、一种纸浆配料，含有：

(a) 可溶性铝化合物，其存在量为 0.005 - 2.5 公斤 Al_2O_3 /公吨的干纸，和

5 (b) 改性淀粉，通过将至少一种取代度在 0.01 - 0.2 之间的两性或阳离子淀粉的水溶液与取代度在 1wt% - 80wt%之间、分子量至少 500,000 的至少一种非离子或两性聚丙烯酰胺，或阳离子或阴离子聚丙烯酰胺一起蒸煮而制得，前提条件是：

10 (i) 对于选择阳离子或非离子聚丙烯酰胺的情况，蒸煮在高于 7.0 的 pH 下进行；

(ii) 对于选择两性或阴离子聚丙烯酰胺的情况，蒸煮使阳离子淀粉的电荷中和少于 75%；

15 (iii) 如果阴离子聚丙烯酰胺分子量低，则蒸煮使少于 75%的阳离子淀粉电荷被中和，如果阴离子聚丙烯酰胺分子量高，则蒸煮使少于 50% 的阳离子淀粉电荷被中和，所说的低为低至 500,000，高为高达 8,000,000；和

(iv) 淀粉与聚丙烯酰胺的重量比高于 2:1。

2、权利要求 1 的纸浆配料，其中阳离子淀粉与阳离子丙烯酰胺一起蒸煮。

20 3、权利要求 1 的纸浆配料，其中阳离子淀粉与阴离子丙烯酰胺一起蒸煮。

4、权利要求 1、2 或 3 的纸浆配料，其中在添加改性淀粉之前，将可溶性铝化合物加入到纸浆中。

25 5、权利要求 1、2 或 3 的纸浆配料，其中淀粉选自玉米淀粉，马铃薯淀粉和蜡状玉米淀粉。

6、权利要求 1、2 或 3 的纸浆配料，其中也存在胶体二氧化硅。

7、权利要求 1、2 或 3 的纸浆配料，其中也存在阴离子无机胶体。

8、权利要求 1、2 或 3 的纸浆配料，其中可溶性铝化合物选自硫酸铝，铝酸盐，硝酸铝，聚氯化铝和聚硫酸铝。

30

含有改性淀粉的纸浆配料

发明背景

5 发明领域

本发明涉及通过将阳离子或两性淀粉和阳离子、阴离子、非离子或两性聚丙烯酰胺一起蒸煮所获得的组合物。所得到的改性淀粉组合物具有作为澄清助剂从水分散体中除去固体物的一般用途，和具有在纸张制造中作为助留剂的特殊用途。

10 现有技术背景

纸张制造方法包括形成主要由纤维素纤维和无机填料组成的纸幅并使之脱水。该纸幅是通过以下方法形成的：将含有纤维素纤维和无机填料的水悬浮液铺展在金属丝网或编网上，然后除去水以形成纤维幅或纸页。水悬浮液在商业领域被称作“纸浆配料”，而分出的水被称作“白水”。

15 长期以来，工业上一直在寻找各种途径来降低体积小的纤维素纤维和填料颗粒的百分数，两者在形成纸幅时随着白水一起被除去。这不仅这意味着损失了原料，而且会在白水中积聚着已知为“阴离子废物”的原料，后者会妨碍设备的高效操作。因此，小颗粒的改进留着不仅使水的除去变得容易，而且改进了造纸工艺中的收率和生产率。

20 在现有技术中许多添加剂被建议来改进细颗粒物(fines)的留着和湿部脱水效果。阳离子淀粉通常用于此目的，特别是较昂贵的阳离子马铃薯和蜡状玉米淀粉。曾经也使用过不太昂贵的阳离子玉米淀粉，但一般无法提供足够的细颗粒物留着效果和湿部脱水效果。

25 现有技术中提出了许多牵涉到改进用于此目的的阳离子淀粉的效率的建议。US 专利 4,066,495 公开了一种制造含有阳离子淀粉和阴离子聚丙烯酰胺聚合物的阴离子助留剂的纸张的方法。PCT 申请 W091/07543(1991 年 5 月 30 日出版)建议将阳离子淀粉，阳离子聚丙烯酰胺，和聚合硅酸加入到纤维素悬浮液中以改进细颗粒物的留着和脱水。然而较大量聚丙烯酰胺的添加不仅使造纸工艺增大成本，而且使纸浆配料过分絮凝，导致较差的纸张成形。

30 因此，仍然需求一种添加剂来改进纸张制造中细颗粒物的留着效果和湿部脱水效果。

发明概述

现已发现, 如果两性和阳离子淀粉与阳离子、阴离子、非离子或两性聚丙烯酰胺一起蒸煮并添加到含有某种铝化合物的纸浆中的话, 两性和阳离子淀粉在纸张制造中用作留着助剂将显示出改进的性能。因此, 本发明提供一种纸浆配料, 它含有:

5 (a) 可溶性铝化合物, 其存在量为大约 0.005 - 2.5 公斤 Al_2O_3 /公吨的干纸, 和

(b) 改性淀粉, 通过将至少一种取代度在约 0.01 - 0.2 之间的两性或阳离子淀粉的水溶液与取代度在 1wt% - 80wt%之间、分子量至少 500,000 的至少一种非离子或两性聚丙烯酰胺, 或阳离子或阴离子聚
10 丙烯酰胺一起蒸煮而制得, 前提条件是:

(i) 对于选择阳离子或非离子聚丙烯酰胺的情况, 蒸煮在高于 7.0 的 pH 下进行;

(ii) 对于选择两性或阴离子聚丙烯酰胺的情况, 蒸煮不会使阳离子淀粉中和掉 75%以上; 和

15 (iii) 淀粉与聚丙烯酰胺的重量比高于约 2:1。

总结而言, 本发明提供了一种纸浆配料, 含有:

(a) 可溶性铝化合物, 其存在量为 0.005 - 2.5 公斤 Al_2O_3 /公吨的干纸, 和

(b) 改性淀粉, 通过将至少一种取代度在 0.01 - 0.2 之间的两性
20 或阳离子淀粉的水溶液与取代度在 1wt% - 80wt%之间、分子量至少 500,000 的至少一种非离子或两性聚丙烯酰胺, 或阳离子或阴离子聚丙烯酰胺一起蒸煮而制得, 前提条件是:

(i) 对于选择阳离子或非离子聚丙烯酰胺的情况, 蒸煮在高于 7.0 的 pH 下进行;

25 (ii) 对于选择两性或阴离子聚丙烯酰胺的情况, 蒸煮使阳离子淀粉的电荷中和少于 75%;

(iii) 如果阴离子聚丙烯酰胺分子量低, 则蒸煮使少于 75%的阳离子淀粉电荷被中和, 如果阴离子聚丙烯酰胺分子量高, 则蒸煮使少于 50%的阳离子淀粉电荷被中和, 所说的低为低至 500,000, 高为高达

30 8,000,000; 和

(iv) 淀粉与聚丙烯酰胺的重量比高于 2:1。

一个实施方案是其中阳离子淀粉与阳离子丙烯酰胺一起蒸煮。

一个实施方案是其中阳离子淀粉与阴离子丙烯酰胺一起蒸煮。

一个实施方案是其中在添加改性淀粉之前，将可溶性铝化合物加入到纸浆中。

5 一个实施方案是其中淀粉选自玉米淀粉，马铃薯淀粉和蜡状玉米淀粉。

一个实施方案是其中也存在胶体二氧化硅。

一个实施方案是其中也存在阴离子无机胶体。

一个实施方案是其中可溶性铝化合物选自硫酸铝，铝酸盐，硝酸铝，聚氯化铝和聚硫酸铝。

10 优选实施方案的详细叙述

改性淀粉改进了造纸工艺中细颗粒物的留着效果和湿部脱水效果，同时可选择不太昂贵的或减少用量的某些添加剂。更具体地说，现已发现，当与阳离子、阴离子、非离子或两性聚丙烯酰胺一起蒸煮时，阳离子或两性淀粉改进了细颗粒物的留着效果，当与某种铝化合物结合使用时，效果超过了在造纸工艺中单独将淀粉和聚丙烯酰胺加入所达到的效果。

淀粉

阳离子淀粉可以是任何以前用于造纸的那些产品。阳离子淀粉可从任何常见的淀粉产生原料如玉米淀粉、马铃薯淀粉、蜡状玉米淀粉和20 和小麦淀粉得到。由工业上已知的任何一种方法实现阳离子化，如添加 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵来获得具有各种氯取代度的阳离子淀粉。淀粉上的阳离子取代度(wt%氯/淀粉)能够在约 0.01 - 约 0.2 范围内，优选在 0.02 - 0.15 之间。也可选择自然界存在的两性淀粉如马铃薯淀粉，或合成两性淀粉。

25 聚丙烯酰胺(PAM)

PAM 是非离子、两性、阴离子型或优选阳离子型的，分子量至少

500,000, 优选至少 1,000,000.

阳离子和两性 PAM 具有阳离子取代度(按 wt 计)为 1%-约 80%, 优选 10%-约 40%。“取代度”是指聚合物含有带化学官能团的无规重复单体单元, 当溶于水时该官能团带阳离子电荷。这些单体单元包括
5 但不限于胺之类的基团。PAM 可以是固体, 粉末形式, 微珠形式, 油包水型乳液或任何其它工业上已知形式。合适的 PAM 能够从 Allied Colloids, Suffolk VA, 和从 Nalco, Naperville IL, 以及其它来源获得。

现已发现, 阴离子 PAM 应该具有 500,000 - 20,000,000、更优选
10 1,000,000 - 15,000,000 的分子量。阴离子 PAM 应该具有约 1 - 80wt% 和更优选 2 - 70wt% 的阴离子化度。一般, 低的阴离子化度 PAM 通过在淀粉电荷的中和量超过 75% 之前使更多的 PAM 与淀粉一起蒸煮而获得更高水平的灰分留着率。还发现一般较高分子量 PAM 将获得较高水平的灰分留着率。

15 阴离子 PAM 含有羧酸根, 磺酸根, 或其它普通阴离子基团, 代替阳离子 PAM 中所含有的胺或其它阳离子基团。作为一个例子, 其中丙烯酰胺/丙烯酸单体重量比为 90/10 的丙烯酰胺和丙烯酸的共聚物具有 10% 的取代度。PAM 可以是固体, 粉末形式, 微珠形式, 油包水型乳液或任何其它工业上已知的形式。合适的 PAM 能够从 Allied Colloids,
20 Suffolk, Virginia 和从 Nalco, Naperville Illinois, 以及其它来源获得。

蒸煮

淀粉和 PAM 可以在蒸煮之前一起干混或作为在水中的淤浆形式掺混, 或它们在淀粉蒸煮过程中掺混。若不是干混或已制成淤浆的 PAM, 该
25 PAM 也可以在与淀粉掺混和蒸煮之前进行预水合。若不是干混或已制成淤浆的淀粉, 该淀粉也可以进行蒸煮, 与 PAM 掺混和然后再蒸煮。

蒸煮可方便地在造纸厂内使用淀粉蒸煮器来完成。可选择间歇蒸煮器或连续蒸煮器如喷流(jet)蒸煮器。连续喷流蒸煮典型在约 80 - 130
30 ℃ 的温度下在 1 个大气压或更高压力下进行。在蒸煮过程中固体含量一般低于 15%, 但是, 如果能够实现充分的混合, 则也可以使用更高的固体浓度。

所选择的蒸煮时间和温度将随组成和设备来改变。蒸煮条件必须

足以使淀粉凝胶化并使 PAM 至少部分水合并与淀粉反应。为此目的，典型地选择高于 65℃，优选 80-100℃ 的高温，虽然对于一些组成和蒸煮设备也可以选择低于 65℃ 的温度。例如，本发明的优点已经在低至 60℃ 的蒸煮温度下观察到。如果防止了淀粉和 PAM 的分解，则可以
5 选择高于 100℃ 的温度。因此，在实施本发明时能够选择间歇蒸煮，在高于一个大气压的压力下，使用高于 100℃ 和高达 130℃ 或更高的蒸煮温度。所选择的蒸煮时间典型地在几分钟至小于 1 小时。对于较低的蒸煮温度一般需要更长的蒸煮时间。

当使用阳离子或非离子 PAM 时，如果淀粉/PAM 混合物在高于 7 的
10 pH 值下蒸煮可获得最佳结果，尽管在低于 7 的 pH 值下也发现在灰分留着率上的一些改进。阳离子或非离子 PAM 和淀粉各自的优选蒸煮用 pH 是约 8-约 10.5。当选择阴离子或两性 PAM 时，pH 值不是关键的，但典型地在 3-11 范围内。

蒸煮 pH 可用常规的酸、碱或盐来调节。碱性铝化合物如铝酸钠和
15 钾的使用已被发现对于该目的是特别有用的，因为这些化合物还增强了留着性能，这将在实施例 6 中进行说明。令人惊奇地，留着性能甚至在酸性纸浆配料中也得到改进。此外，现已发现，在蒸煮液中包含碱性铝化合物将得到改性的淀粉，使得可以在酸性纸浆配料中使用非铝化的微粒状助留剂，进一步改进留着性能，而这些非铝化的助留剂
20 通常在酸性纸浆中发挥不了它的作用。

PAM 与淀粉的重量比将随所选择成分以及在细颗粒物留着和湿部脱水方面改进的程度而变化。例如，现已发现，性能差的玉米淀粉可以改进到等于或优越于更昂贵马铃薯淀粉的程度，这是通过将玉米淀粉与小至 1wt% 的 PAM 一起蒸煮来实现的。典型地，所选择的淀粉与 PAM
25 的重量比将高于 2:1，优选 5:1。添加到淀粉中的 PAM 的量应该限制到低于引起淀粉沉淀的量，它随所选择成分和蒸煮方法来变化。如果选择阴离子或两性 PAM，十分关键的是蒸煮条件(即 PAM 阴离子化度，PAM 与淀粉的比率，淀粉的阳离子化度)将限制在使得不超过 75% 的淀粉电荷被中和。否则性能将受到损害。

30 造纸

蒸煮过的淀粉/PAM 组合物可作为助留剂加入到任何合适的纸浆配料中以改进细颗粒物留着效果和湿部排水效果。纸浆配料含有各种木

浆和无机填料，典型地具有约 4-10 的 pH 值。因此漂白的牛皮纸浆，热磨机械浆，化学热磨机械浆和磨木浆可与粘土、沉淀或重质碳酸钙、二氧化钛和其它无机填料一起使用，如果希望的话。该填料典型地以 15% - 20% 用量（按照总纸张重量的重量百分数）使用，但对于一些特殊应用来说可以达到高至 30% 或更高的量。

根据本发明，蒸煮过的 PAM/淀粉组合物被加入到含有某种铝化合物的纸浆配料中，或加入到随后要添加这些铝化合物的纸浆配料中。铝化合物增强了蒸煮 PAM/淀粉的性能。铝化合物一般以溶解形式存在于纸浆配料中，并可作为溶液或粒状固体添加。优选地，首先添加铝化合物，然后添加蒸煮过的 PAM/淀粉组合物。

硫酸铝，铝酸盐（例如铝酸钠或钾），硝酸铝，聚氯化铝，或聚硫酸铝都是比较理想的选择。也可选择可溶于纸浆中的其它铝化合物。剂量典型地是在 0.01 - 约 5 磅 Al_2O_3 /吨干纸（0.005 - 2.5 公斤/公吨）。

当纸浆配料也含有造纸工业中常用的阴离子无机胶体时，获得了特别理想的效果。因此，纸浆配料可以含有例如蒙脱石，膨润土，硅胶，铝改性硅胶，硅酸铝溶胶，聚硅酸，聚硅酸盐微凝胶和聚硅铝酸盐微凝胶，单独或混合使用。

该纸浆配料也可含有其它典型的添加剂，如施胶剂，阳离子聚合物（助留剂和絮凝剂），阴离子聚合物，和/或单独添加淀粉。尽管上述成分按任何顺序添加都有良好效果，但优选的添加顺序是首先添加铝化合物，接着添加蒸煮过的淀粉/PAM，然后添加无机阴离子胶体。

尽管本发明对于造纸已详细地进行了描述，应该认识到组合物也可用作澄清剂以便有利于从水悬浮液中除去固体物。

本发明由下面的实施例来举例说明，但不对本发明构成限定。

为了一致性，在所有实施例中测试溶液的性能是以 5g 助留剂/L 的由 35% 漂白硫酸盐硬木浆，35% 漂白硫酸盐软木浆，和 30% 沉淀碳酸钙 (PCC) 组成的纸浆配料来测量的。纸浆配料在装有 50R 筛 (100 目) 的 Britt Jar 中在 750RPM 下混合。按照 Tappi 标准 T-261，从白水样品测定灰分留着率。

30 实施例 1

该实施例说明了如何将阳离子淀粉和阳离子 PAM 一起蒸煮以获得比同样两种化学品单独但同时添加到纸浆配料中更好的留着率。通过

将 3.0g 购自 Staley Starch 的 Stalok 300 阳离子玉米淀粉与 0.04g 分子量约 4,000,000 和取代度为 22wt% 的阳离子 PAM “A” 混合来制备干掺混物。该掺混物被加入到 497g 去离子水中，用氢氧化钠将 pH 调节至 8.5。该溶液在热板搅拌器上加热 30 分钟，在大约 15 分钟时开始沸腾而进入蒸煮周期。在蒸煮之后从热板上取下溶液，让其冷却。该溶液重新称重，并补偿所挥发的任何水。

通过将 3.0g 购自 Akzo Nobel 的 BMB-40 阳离子马铃薯淀粉与 0.04g PAM “A” 混合来制备第二种干掺混物。向该掺混物中添加 497g 去离子水和调节 pH 值至 8.5，按照前面所述的方法进行蒸煮。

10 作为对比物，按照以上所述的方法，Stalok 300 玉米淀粉和 BMB-40 马铃薯淀粉两者作为 0.5wt% 溶液形式来制备。这些淀粉溶液的 pH 值不进行调整。通过将 1g PAM “A” 加入到 799g 去离子水和然后将所得到的溶液混合 1 小时来单独制备 PAM “A” 的 0.125wt% 样品。

15 淀粉和 PAM 分别以 15 磅/吨 (7.5 公斤/公吨) 和 0.25 磅/吨 (0.125 公斤/公吨) 的剂量加入到纸浆配料中。在该实施例和下面实施例中，在一些试验中，按照 US5,482,693 所制得的聚硅铝酸盐微凝胶溶液 (PAS) 被加入到纸浆配料中。化学品的添加顺序是：

时间(秒)	步骤
00	启动混合机
15	添加淀粉；添加 PAM
30	添加 PAS
45	打开 Britt Jar 排水阀
50	开始收集白水
80	停止收集白水

灰分留着效果示于表 1 中。

表 1

%灰分留着率 vs 添加程序和 PAS 剂量

PAS 剂量 (公斤 SiO ₂ / 公吨)	单独添加 玉米淀粉 +PAM	玉米淀粉+PAM 两者蒸煮	单独添加 马铃薯淀粉 +PAM	马铃薯淀粉 +PAM 两者蒸煮
0	17%	27%	21%	25%
0.5	27%	39%	40%	47%
1.0	28%	44%	47%	56%

结果清楚地表明，在将阳离子淀粉和阳离子 PAM 两种化学品加入到纸浆配料中之前将两者一起蒸煮能够显著地改进灰分留着率，灰分留着率随 PAS 剂量的提高而提高。尤其从成分-成本观点体现出来，当一起蒸煮时玉米淀粉和 PAM 的性能基本上等同于现有技术中单独添加的更加昂贵马铃薯淀粉/PAM 结合物的性能。

实施例 2

该实施例说明了将阳离子淀粉和阳离子 PAM 一起蒸煮而不是将它们简单地在低温下混合的必要性。

通过混合 3.0g Stalok 300 与 497g 去离子水和然后调节 pH 值至 8.5 来制备样品 A。该溶液通过使用实施例 1 中所述的蒸煮程序进行蒸煮。在样品冷却至 35℃ 后，添加 0.04g 的 PAM “A”，所得到的溶液在试验前被混合 1 小时。

通过混合 3.0g Stalok 300 与 497g 去离子水和然后调节 pH 值至 8.5 来制备样品 B。该溶液通过使用实施例 1 中所述的蒸煮程序进行蒸煮。在样品冷却至 95℃ 后，添加 0.04g 的 PAM “A”，所得到的溶液在试验前被混合 1 小时。

通过混合 3.0g Stalok 300 与 0.04g 的 PAM “A”，然后添加 497g 去离子水和然后调节 pH 值至 8.5 来制备样品 C。该溶液通过使用实施例 1 中所述的蒸煮程序进行蒸煮。

下表 2 示出了灰分留着效果。在该表中，淀粉溶液或淀粉/PAM 溶液在蒸煮之前的 pH 值被标为 “a: pH”。也测量在蒸煮之后的 pH 值，并标为 “b: pH”。

表 2

%灰分留着率 vs 蒸煮/混合程序和 PAS 剂量

PAS 剂量 (公斤 SiO ₂ /公吨)	Stalok 300 和 PAM "A"		
	样品 A	样品 B	样品 C
	a:pH = 8.5 b:pH = 7.0	a:pH = 8.5 b:pH = 8.1	a:pH = 8.5 b:pH = 9.2
0	25%	29%	36%
0.5	39%	44%	55%

结果还表明, 在 pH 高于 8.5 下单独蒸煮阳离子淀粉, 然后在 35°C (混合样品 A) 或 95°C (混合样品 B) 下与 PAM 混合没有充分有效地改进灰分留着率, 与根据本发明的方法将它们一起蒸煮相比而言 (蒸煮样品 C)。

5 实施例 3

该实施例说明了当一起蒸煮阳离子淀粉和阳离子 PAM 时 pH 值对于改进的留着率有重要作用。首先, 3.0g 的 Stalok 300 玉米淀粉样品与 0.04g 各种类型的阳离子 PAM 干法掺混, 然后分散在 497g 去离子水中。阳离子 PAM "B" 具有大约 7,000,000 的分子量和 22wt% 的取代度。阳离子 (液体) PAM "C" 具有大约 4,000,000 的分子量和 22wt% 的取代度。由于 PAM "C" 具有 50% 的活性成分含量, 在这种情况下添加 0.08g 淀粉/PAM 溶液的 pH 值然后被调节至表 3 中所示的值 (标为 a: pH), 并按实施例 1 中所述的蒸煮程序进行蒸煮。NA 是指 pH 没有调节。测量蒸煮后的 pH, 并标为 "b: pH"。

15 与前面一样, 上述溶液作为助留剂被测试性能。淀粉和 PAM 分别以 15 磅/吨 (7.5 公斤/公吨) 和 0.25 磅 (0.125 公斤/公吨) 的剂量加入到纸浆中。在一些试验中, 按实施例 1 制得的 PAS 被加入到纸浆中。化学品的添加顺序与实施例 1 中相同。结果示于表 3 中。

表 3

20 %灰分留着率 vs pH 调节和 PAS 剂量

PAS 剂量 (公斤 SiO ₂ /公吨)	A. Stalok 300 和 PAM "A"			
	a:pH = NA b:pH = 4.9	a:pH = 7.0 b:pH = 6.4	a:pH = 8.5 b:pH = 8.0	a:pH=10.0 b:pH = 9.7
	0	22%	25%	30%
0.5	30%	37%	44%	47%
1.0	31%	40%	43%	48%

PAS 剂量 (公斤 SiO ₂ /公吨)	B. Stalok 300 和 PAM "B"			
	a:pH = NA b:pH = 5.1	a:pH = 7.0 b:pH = 6.9	a:pH = 8.5 b:pH = 8.9	a:pH=10.0 b:pH=10.1
0	20%	28%	32%	30%
0.5	29%	46%	42%	51%

PAS 剂量 (公斤 SiO ₂ /公吨)	C. Stalok 300 和 PAM "C"			
	a:pH = NA b:pH = 5.4	a:pH = 7.5 b:pH = 7.0	a:pH = 8.5 b:pH = 9.0	a:pH=10.0 b:pH=10.0
0	22%	27%	27%	30%
0.5	29%	45%	46%	44%
1.0	33%	44%	48%	43%

结果清楚地表明在高于 5.5 的 pH 值下通过将阳离子淀粉和阳离子 PAM 一起蒸煮明显地改进了留率。

实施例 4

- 5 该实施例用来说明与预先水合的阳离子 PAM 掺混并在 pH8.5 下蒸煮的阳离子淀粉也改进留着率。通过向 799g 去离子水中添加 1.0g PAM "B" 可制备 0.125% 阳离子 PAM 的样品。让该溶液发生水合作用达 1 小时。然后将 33.3g 的该 0.125% PAM 溶液与 464g 的去离子水和 3.0g 的 Stalok 300 混合。pH 被调节至 8.5，按照实施例 1 中所述的程序将
- 10 溶液进行蒸煮。通过将 0.04g 的 PAM "B" 与 3g 的 Stalok 300 干法掺混和然后将干的掺混物加入到 497g 去离子水中来制备第二种淀粉/PAM 掺混物。pH 被调节至 8.5，按照实施例 1 中所述程序进行蒸煮。

- 与前面一样，上述溶液作为助留剂被测试性能。分别以 15 磅/吨 (7.5 公斤/公吨) 和 0.25 磅 (0.125 公斤/公吨) 的剂量将淀粉和 PAM 加入到纸
- 15 浆配料中。在一些试验中，将实施例 1 中制得的 PAS 加入到纸浆中。化学品的添加顺序与实施例 1 中一样。对于 Stalok 300 阳离子玉米淀粉和预水合 PAM "B" 被单独和同时加入到纸浆中的情况，也进行试验。

表 4

%灰分留着率 vs PAM 水合和 PAS 剂量

PAS 剂量 (公斤 SiO ₂ / 公吨)	单独添加 玉米淀粉+预水合 PAM	玉米淀粉+干燥 PAM 两者蒸煮	马铃薯淀粉+ 预水合 PAM 两者蒸煮
0	23%	36%	37%
0.5	37%	51%	51%
1.0	44%	53%	50%

表 4 中所示的结果清楚地表明, 阳离子淀粉与预水合 PAM 在 pH8.5 下蒸煮提供了与蒸煮该干法掺混的淀粉和 PAM 同样水平的留着率。将相同化学品单独加入到纸浆中, 两方法都提供了优异的结果。

实施例 5

该实施例说明了向造纸配料中添加铝化合物增强了阳离子淀粉/阳离子 PAM 掺混物的性能。通过将 3.0g 购自 Staley Starch 的 Stalok 300 阳离子玉米淀粉与 0.04g 阳离子 PAM “A” 混合来制备干掺混物。向该掺混物中添加 497g 去离子水。pH 被调节至 8.6。溶液在热板搅拌器上加热 30 分钟, 开始沸腾约 15 分钟而进入蒸煮周期。在蒸煮之后溶液重新称重并补偿所挥发的任何水。溶液的最终 pH 值是 7.1。

与前面一样, 上述溶液作为助留剂被测试性能。分别以 15 磅/吨 (7.5 公斤/公吨) 和 0.25 磅 (0.125 公斤/公吨) 的剂量将淀粉和 PAM 加入到纸浆配料中。按实施例 1 制得的 PAS 以 2 磅/吨 (1 公斤/公吨) 被加入到纸浆中。在一些试验中, 将造纸用明矾和铝酸钠也加入到纸浆中。添加顺序是:

时间(秒)	步骤
00	启动混合机
15	添加铝化合物
30	添加淀粉; 添加 PAM
45	添加 PAS
60	打开 Britt Jar 排水阀
65	开始收集白水
95	停止收集白水

表 5

%灰分留着率 vs 铝添加步骤

铝类型	铝剂量		灰分留着率
	磅/吨	公斤/公吨	
无	0	0	61%
明矾	0.5	0.25	64%
明矾	1.0	0.5	68%
明矾	2.0	1.0	72%
铝酸钠	0.5	0.25	72%
铝酸钠	1.0	0.5	72%
铝酸钠	2.0	1.0	73%

结果表明通过向纸浆配料中添加铝化合物进一步改进了留着率。

实施例 6

- 该实施例说明了如何在蒸煮之前通过使用碱性铝化合物调节阳离子淀粉/阳离子 PAM 至 pH7 以上来增强掺混物作为助留剂的效能。通过
- 5 将 3.0g Stalok 300 阳离子玉米淀粉与 0.04g 的 PAM “B” 和各种量(如表 7 中对于实施例 D 至 G 所列)的铝酸钠混合来制备干掺混物。向这些掺混物中添加 497g 去离子水。不含铝酸钠的掺混物的 pH 被调节至 8.5。含有铝酸钠的掺混物的 pH 被测量但没有调节, 并标为 “a:pH”。该溶液在热板搅拌器上加热 30 分钟并开始沸腾 15 分钟而进入蒸煮周期。
- 10 在蒸煮之后, 溶液被重新称重, 并补偿所挥发的任何水。再次测量溶液的 pH 并标为 “b: pH”。

- 按前面一样, 上述溶液作为助留剂被测试性能。分别以 15 磅/吨(7.5 公斤/公吨)和 0.25 磅(0.125 公斤/公吨)的剂量将淀粉和 PAM 加入到纸浆配料中。在一些试验中, 按实施例 1 制得的 PAS 被加入到纸浆配料
- 15 中。化学品添加顺序与实施例 1 中相同。

表 6

%灰分留着率 vs 蒸煮程序和 PAS 剂量

A. 制备样品的方法				
	样品 D	样品 E	样品 F	样品 G
添加的铝酸钠, g	0	0.09	0.17	0.35
a: pH	8.5	9.1	9.6	10.1
b: pH	8.9	9.3	9.5	9.8

B. 留着率试验结果				
PAS 剂量 (公斤 SiO ₂ /公吨)	样品 D	样品 E	样品 F	样品 G
0	27%	34%	34%	35%
0.5	48%	56%	60%	64%

结果清楚地显示出了使用碱性铝化合物调节阳离子淀粉/阳离子

- 5 PAM 掺混物的 pH 的有益效果。

实施例 7

10 该实施例说明了如何将阳离子淀粉和阴离子 PAM 一起在 pH 10 下蒸煮获得了比将同样两种化学品单独但同时加入到纸浆配料中更好的留着率。通过将 3.0g 购自 Staley Starch 的 Stalok 300 阳离子玉米淀粉与 0.04g 的分子量约 14,000,000 的非离子 PAM “D” 混合来制备干燥掺混物。向该掺混物中加入 497g 去离子水。pH 被调节至 10.1。该溶液在热板搅拌器上加热 30 分钟并开始沸腾约 15 分钟而进入蒸煮周期。在蒸煮之后，溶液被重新称重并补偿所挥发的任何水。溶液的最终 pH 是 9.9。

- 15 作为对比，按照以上所述的方法，以 0.5wt% 溶液形式来制备 Stalok 300 的样品。溶液的 pH 值被测得为 7.5 且不进行调节。

通过向 799g 去离子水中添加 1g PAM “D” 并与所得到的溶液混合 1 小时来制备 PAM “D” 的 0.125wt% 溶液。溶液 pH 被测得为 4.4 且不调节。

- 20 与前面一样，上述溶液作为助留剂被测试性能。

分别以 15 磅/吨 (7.5 公斤/公吨) 和 0.25 磅 (0.125 公斤/公吨) 的剂量将淀粉和 PAM 加入到纸浆配料中。在一些试验中，按实施例 1 制

得的 PAS 被加入到纸浆中。化学品添加顺序与实施例 1 中相同。

表 7

%灰分留着率 vs 蒸煮程序和 PAS 剂量

PAS 剂量 (公斤 SiO ₂ /公吨)	单独添加 玉米淀粉+非离子 PAM	玉米淀粉+非离子 PAM 两者一起蒸煮
0	11%	22%
0.5	19%	33%
1.0	22%	33%

结果清楚地表明，在将阳离子淀粉和非离子 PAM 加入到纸浆配料
5 中之前，通过将两种化学品一起蒸煮而改进了留着率。

实施例 8-12

在下面的实施例 8-12 中，使用 Rank Brothers Charge Analyser
II (英国剑桥) 流动电流检测仪来测定阳离子淀粉/阴离子 PAM 掺混物的
电荷需要量。碱性阳离子淀粉和阳离子淀粉/PAM 掺混物的电荷需要量
10 是在 pH8 下通过用 0.001N 聚(乙烯基磺酸, 钠盐)溶液在 225ml 去离子
水中滴定 1.25g 淀粉/PAM 掺混物而测定的。如果在淀粉/PAM 掺混物上
的电荷被测定是阴离子，则淀粉的电荷中和百分率被记录为高于 100%。

实施例 8

该实施例是用含有造纸用明矾溶液 [Al₂(SO₄)₃·18H₂O] 或铝酸钠的
15 纸浆配料进行的。该实施例说明，当阳离子马铃薯淀粉与高分子量 (MW)
阴离子 PAM 一起蒸煮时，阴离子 PAM 必须中和低于约 50% 的阳离子淀粉
的电荷，使蒸煮过的淀粉/PAM 溶液的性能超过将同样化学品单独加入
到纸浆配料中所显示出的性能。

通过将 2.5g 的取代度为 0.042 的 Stalok 410 阳离子马铃薯淀粉 (购
20 自 Staley Starches) 与分子量大约 8,000,000 和具有 12% 阴离子化度
的商品阴离子 PAM 在去离子水中一起蒸煮来制备阳离子淀粉/阴离子
PAM 掺混物。淀粉/PAM 溶液的总质量是 500g。在与阳离子淀粉和附加
水混合和一起蒸煮之前，阴离子 PM 以 0.125wt% (按活性物质计) 进行预
水合。淀粉/PAM 掺混物在磁力搅拌的热板上加热 30 分钟，开始沸腾约
25 20 分钟而进入蒸煮周期。

通过使用 15 磅 (7.5 公斤)/吨阳离子马铃薯淀粉和各种剂量的阴离
子 PAM 进行留着率试验。在阳离子淀粉和阴离子 PAM 的同时添加之后

的 10 秒钟，添加 2 磅(1 公斤)/吨(按 SiO₂ 计)的 4nm 胶体状硅胶(购自 Nalco)。

5 结果表明，阳离子淀粉和高 MW 阴离子 PAM 的一起蒸煮，与只单独添加同样化学品相比而言，在含氧化铝的纸浆配料中产生了优异的灰分留着效果，其中低于约 50%的淀粉电荷被阴离子 PAM 中和。结果记录在表 8 中。

表 8
%灰分留着率 vs PAM 剂量和铝类型

%阳离子 淀粉电荷 中和率	PAM 剂量 (磅/吨) ^a	淀粉/PAM 之重量比	0.5 磅 (0.25 公斤) / 吨 Al2O3 (作为明矾)		1 磅 (0.5 公斤) / 吨 Al2O3 (作为明矾)		0.5 磅 (0.25 公斤) / 吨 Al2O3 (作为铝酸钠)	
			单独/ 同时添加	一起蒸煮	单独/ 同时添加	一起蒸煮	单独/ 同时添加	一起蒸煮
11	0.25 (0.125)	60/1	47	70	52	70	55	79
25	0.5 (0.25)	30/1	49	55	58	59	61	68
53	0.75 (0.375)	20/1	59	46	57	45	63	48

^a 括号内的数值是公斤/吨 (kg/t).

实施例 9

用含有 0.5 (0.25 公斤) 磅/吨 Al_2O_3 (作为造纸用明矾溶液) 的纸浆配料进行该实施例。实施例说明了当阳离子马铃薯淀粉与低分子量 (MW) 阴离子 PAM 一起蒸煮时，阴离子 PAM 能够中和高达约 75% 并且仍提供了优异的灰分留着效果，与向纸浆配料中单独添加同样化学品所显示的效果相比。

将 2.5g 的取代度为 0.04 的 BMB-40 阳离子马铃薯淀粉与具有分子量约 1,000,000 和 8wt% 阴离子化度的商品阴离子 PAM 一起在去离子水中蒸煮来制备阳离子淀粉/阴离子 PAM 掺混物。淀粉/PAM 溶液总质量是 500g。阳离子淀粉和阴离子 PAM 作为干粉被加入到去离子水中，然后在磁力搅拌热板上加热 30 分钟。溶液沸腾大约 20 分钟而进入蒸煮周期。

通过使用 20 磅 (10 公斤)/吨 阳离子马铃薯淀粉和各种剂量的阴离子 PAM 进行留着率试验。在阳离子淀粉和阴离子 PAM 的同时添加之后的 15 秒钟，添加 2 磅 (1 公斤)/吨 (按 SiO_2 计) 的 4mm 胶体状硅胶 (购自 Nalco)。

结果表明，阳离子淀粉和低 MW 阴离子 PAM 的一起蒸煮，与只单独添加同样化学品相比而言，在含氧化铝的纸浆配料中产生了优异的灰分留着效果，其中低于约 75% 的淀粉电荷被阴离子 PAM 中和。结果记录在表 9 中。

表 9

%灰分留着率 vs 低 MW PAM 剂量

%阳离子淀粉 电荷中和率	PAM 剂量 (磅/吨)	淀粉/ PAM 之重量比	单独/ 同时添加	一起蒸煮
22	0.7 (0.35)	30/1	38	40
48	1.3 (0.65)	15/1	35	41
55	2.7 (0.235)	7.5/1	34	54
73	4 (2)	3.8/1	29	50
>100	5.3 (2.65)	2.8/1	32	21

a 括号内的数值是公斤/吨 (kg/t)。

实施例 10

用含有 0.5 磅 (0.25 公斤)/吨 Al_2O_3 (作为造纸用明矾溶液) 的纸浆

配料进行该实施例。实施例说明了低“S值”硅溶胶与阳离子马铃薯淀粉的使用，后者与高分子量(MW)阴离子PAM一起蒸煮。

5 将 2.5g 的 Stalok 410 阳离子马铃薯淀粉与具有分子量约 1,000,000 和 40wt%阴离子化度的商品阴离子 PAM 一起在去离子水中蒸煮来制备阳离子淀粉/阴离子 PAM 掺混物。淀粉/PAM 溶液总质量是 500g。在与阳离子淀粉和附加水一起混合和蒸煮之前，阴离子 PAM 在 0.125wt%(按活性物质计)下预水合。淀粉/PAM 掺混物在磁力搅拌热板上加热 30 分钟，开始沸腾大约 20 分钟而进入蒸煮周期。

10 通过使用 20 磅(10 公斤)/吨阳离子马铃薯淀粉和各种剂量的阴离子 PAM 进行留着率试验。在阳离子淀粉和阴离子 PAM 同时添加之后的 15 秒钟，添加 1 磅(0.5 公斤)/吨(按 SiO₂ 计)的 BMA-670 硅溶胶(购自 Akzo Nobel)或 0.5 磅(0.25 公斤)/吨(按 SiO₂ 计)的 Particol BX 硅溶胶(购自 Allied Colloids)。

15 结果表明，阳离子淀粉和高 MW 阴离子 PAM 的一起蒸煮，与只单独添加同样化学品相比而言，在含氧化铝的纸浆配料中产生了优异的灰分留着效果，其中低于约 50%的淀粉电荷被阴离子 PAM 中和。结果记录在表 10 中。

表 10

%灰分留着率 vs 高 MW PAM 剂量与低 S 值硅溶胶

%阳离子淀粉 电荷中和率	PAM 剂量 (磅/吨)	淀粉 /PAM 之 wt 比	1 磅/吨 BMA-670		0.5 磅/吨 Particol BX	
			单独/ 同时添加	一起 蒸煮	单独/ 同时添加	一起 蒸煮
18	0.2(0.1)	100/1	38	58	41	54
42	0.4(0.2)	50/1	41	46	40	40
59	0.6(0.3)	33/1	43	31	46	28
72	0.8(0.4)	25/1	48	24	48	23

20 a 括号内的数值是公斤/吨(kg/t)。

实施例 11

用含有 0.5 磅(0.25 公斤)/吨 Al₂O₃(作为聚氯化铝溶液添加)的纸浆配料进行该实施例。该实施例说明了胶体硅溶胶和水合的膨润土的使用，后者与高分子量(MW)阴离子 PAM 一起蒸煮。

通过将取代度为 0.036 的 Stalok 300 阳离子玉米淀粉与具有分子量约 8,000,000 和 5wt% 阴离子化度的商品阴离子 PAM 一起在去离子水中蒸煮来制备阳离子淀粉/阴离子 PAM 掺混物。淀粉/PAM 溶液总质量是 500g。在与阳离子淀粉和附加水混合和蒸煮之前，阴离子 PAM 在 0.125wt% (按活性物质计) 下预水合。淀粉/PAM 掺混物在磁力搅拌热板上加热 40 分钟，开始沸腾大约 20 分钟而进入蒸煮周期。

通过使用 20 磅(10 公斤)/吨阳离子玉米淀粉和各种剂量的阴离子 PAM 进行留着率试验。在阳离子淀粉和阴离子 PAM 的同时添加之后的 15 秒钟，添加 2 磅(1 公斤)/吨(按 SiO₂ 计)的 4nm 胶体状硅胶或 5 磅(0.25 公斤)/吨水合膨润土(购自 Allied Colloids)。

结果表明，阳离子淀粉和高 MW 阴离子 PAM 的一起蒸煮在含氧化铝的纸浆配料中产生了优异的灰分留着效果，与单独添加同样化学品至所进行实验的极限相比而言(34%的淀粉电荷被阴离子 PAM 中和)。结果记录在表 11 中。

15 表 11

%灰分留着率 vs 高 MW PAM 剂量和阴离子无机胶体

%阳离子淀粉 电荷中和率	PAM 剂量 (磅/吨)	淀粉/PAM 之重量比	灰分留着率%			
			2 磅(1 公斤)/吨 4nm 胶体硅石		5 磅(2.5 公斤)/ 吨膨润土	
			单独/ 同时添加	一起 蒸煮	单独/ 同时添加	一起 蒸煮
27	0.75 (0.375)	27/1	34	51	27	37
34	1(0.5)	20/1	35	49	28	37

a 参见表 8 的脚注 a

实施例 12

20 在由 40%漂白硫酸盐硬木浆，40%漂白硫酸盐软木浆，和 20%粘土组成的酸性纸浆配料中进行该实施例。纸浆 pH 被调节至 4.0。将 2 磅(1 公斤)/吨 Al₂O₃ 作为造纸明矾溶液加入到纸浆配料中。该实施例表明如何让碱性铝化合物与阳离子淀粉和阴离子 PAM 一起蒸煮来进一步改进灰分留着率。

通过将 2.5g 的 Stalok 410 阳离子马铃薯淀粉与 0.083g 的具有约

8,000,000 的分子量和 12wt% 阴离子化度的商品阴离子 PAM 和 0.69g 的 Al_2O_3 (作为铝酸钠) 一起在去离子水中蒸煮来制备阳离子淀粉/阴离子 PAM/碱性氧化铝掺混物。在与阳离子淀粉和附加水混合和蒸煮之前, (按活性物质计) 的总质量。淀粉/PAM 掺混物在磁力搅拌热板上加热 40 分钟, 开始沸腾大约 20 分钟而进入蒸煮周期。仅阳离子淀粉/阴离子 PAM (没有 Al_2O_3) 的蒸煮掺混物被发现具有被中和 16% 的阳离子淀粉电荷。

通过使用 20 磅(10 公斤)/吨 阳离子玉米淀粉, 0.67 磅(0.335 公斤)/吨阴离子 PAM 和 0.55 磅(0.275 公斤)/吨 Al_2O_3 (作为铝酸钠) 进行留着率试验。在阳离子淀粉, 阴离子 PAM 和铝酸钠的同时添加之后的 15 秒钟, 添加 2 磅(1 公斤)/吨 (按 SiO_2 计) 的表面铝酸盐化的 5nm 胶体状硅溶胶 (购自 Akzo Nobel 的 BMA-9)。

结果表明, 阳离子淀粉/阴离子 PAM/碱性氧化铝的一起蒸煮产生了优异的灰分留着效果, 与单独添加同样化学品相比而言。结果记录在表 12 中。

表 12

%灰分留着率与合并的蒸煮

%阳离子淀粉 电荷中和率	PAM 剂量 (磅/吨)	淀粉/PAM 之重量比	单独/ 同时添加	一起蒸煮
16	0.5(0.25)	40/1	37	43

a 括号内的数值是公斤/吨 (kg/t)。