



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101802304 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 31

(21) 申请号 200880106547. 2

D21H 21/18 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 09. 12

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

11/854, 044 2007. 09. 12 US

US 4799964 B, 1989. 01. 24, 权利要求 1-7.

CN 1476505 A, 2004. 02. 18, 实施例 1、权利

要求 1, 14, 15, 22, 23, 26, 27 及说明书第 5-6 页.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2010. 03. 11

审查员 周军锋

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/US2008/076167 2008. 09. 12

(87) PCT 申请的公布数据

W02009/036271 EN 2009. 03. 19

(73) 专利权人 纳尔科公司

地址 美国伊利诺斯州

(72) 发明人 程卫国 罗斯·T·格雷

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

有限公司 11262

代理人 武晶晶 郑霞

(51) Int. Cl.

D21H 17/69 (2006. 01)

D21H 17/67 (2006. 01)

D21H 17/68 (2006. 01)

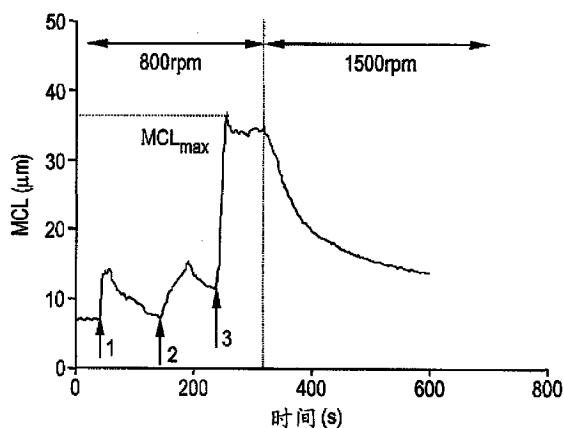
权利要求书1页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

使用双聚合物系统的可控制的填料预絮凝

(57) 摘要

一种制备用在造纸工艺中的絮凝填料颗粒的稳定分散体的方法, 该方法包括向填料颗粒的含水分散体中按顺序添加高分子量和低分子量的絮凝剂, 然后将所得到的填料絮凝物剪切至期望的粒度, 从而得到具有界定的和可控制的粒度分布的抗剪切填料絮凝物。



1. 一种制备用于造纸工艺中的具有特定粒度分布的絮凝填料颗粒的稳定分散体的方法,所述方法包括:

a) 提供填料颗粒的含水分散体;

b) 向所述分散体中添加足够量的第一絮凝剂以均匀地混合在所述分散体中,而不会造成所述填料颗粒的显著的絮凝,所述第一絮凝剂是阴离子的,其中所述第一絮凝剂选自由下述物质组成的列表:具有至少 3dL/g 的 RSV 的剂、具有与所述填料颗粒相同的离子电荷的剂、丙烯酰胺与丙烯酸二甲氨基乙酯的共聚物、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯的共聚物、及其混合物;

c) 向所述分散体中添加足够量的第二絮凝剂以在所述第一絮凝剂的存在下引发所述填料颗粒的絮凝,所述第二絮凝剂是阳离子的;以及

d) 剪切絮凝分散体以提供具有期望粒度的填料絮凝物的分散体。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述具有至少 3dL/g 的 RSV 的剂是具有至少 10dL/g 的 RSV 的剂。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述第二絮凝剂选自由微粒、促凝剂和具有比所述第一絮凝剂低的分子量的聚合物、及其混合物组成的组。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述第二絮凝剂选自由部分水解的丙烯酰胺、丙烯酰胺与丙烯酸钠的共聚物组成的组。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述第二絮凝剂选自由微粒、促凝剂和具有比所述第一絮凝剂低的分子量的聚合物及其混合物组成的组,且其中所述第一絮凝剂具有至少 10dL/g 的 RSV,且其中所述填料颗粒选自碳酸钙和高岭土。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其中所述第一絮凝剂选自由部分水解的丙烯酰胺和丙烯酰胺与丙烯酸钠的共聚物组成的组。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中所述第一絮凝剂是具有 5mol% -75mol% 的阴离子电荷和至少 15dL/g 的 RSV 的丙烯酰胺与丙烯酸钠的共聚物。

8. 根据权利要求 6 所述的方法,其中所述第二絮凝剂选自由表氯醇-二甲胺(EPI-DMA) 共聚物、与氨交联的 EPI-DMA 共聚物和二烯丙基-N, N-二取代的卤化铵的均聚物组成的组。

9. 根据权利要求 8 所述的方法,其中所述第二絮凝剂是具有 0.1dL/g-2dL/g 的 RSV 的二烯丙基二甲基氯化铵的均聚物。

10. 根据权利要求 8 所述的方法,其中所述填料颗粒选自由沉淀碳酸钙、研磨碳酸钙、高岭土、具有与所述第一絮凝剂相同的离子电荷的物质及其混合物组成的组。

11. 根据权利要求 10 所述的方法,其中所述填料絮凝物具有 10 μ m-70 μ m 的中值粒度。

12. 根据权利要求 1 所述的方法,所述方法还包括在添加所述第二絮凝剂之后,向所述絮凝分散体中添加一种或多种微粒。

13. 一种由纸浆制造纸制品的方法,所述方法包括形成含水的纤维素造纸配料、向所述配料中添加根据权利要求 1 所述的方法制备的填料絮凝物的含水分散体、对所述配料进行滤水以形成纸页以及干燥所述纸页。

14. 一种纸制品,所述纸制品根据权利要求 13 所述的方法来制备。

使用双聚合物系统的可控制的填料预絮凝

技术领域

[0001] 本发明涉及使用在造纸中的填料的预絮凝 (preflocculation), 尤其是公开了具有界定的和可控制的粒度分布的高填料固体的抗剪切填料絮凝物的生产。

[0002] 发明背景

[0003] 增大印刷纸和书写纸中的填料含量对改善制品质量以及降低原材料成本和能量成本来说至关重要。然而, 用类似碳酸钙和粘土的填料替代纤维素纤维降低了成形纸页的强度。当增大填料含量时产生的另一个问题是使填料遍布三维纸页结构均匀分布的难度加大。减少填料含量增大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部法系统中之前, 使它们预絮凝。

[0004] 术语预絮凝意指通过用促凝剂和 / 或絮凝剂进行处理使填料颗粒改变成附聚物。工艺的絮凝处理和剪切力决定了在将絮凝物添加到造纸浆料中之前, 絮凝物的粒度分布和稳定性。现代化的高速造纸中存在的化学环境和高流体剪切速率要求填料絮凝物是稳定的和抗剪切的。由预絮凝处理所提供的絮凝物的粒度分布应该使剪切强度随增大的填料含量而降低的程度最低, 使填料颗粒的光效率的损失最少以及对纸页均匀性和可印刷性的负面影响最低。而且, 整个系统必须是经济可行的。

[0005] 因此, 高剪切稳定性和成锐角的 (sharp) 粒度分布的组合对填料预絮凝技术的成功极其重要。然而, 由单独的低分子量的促凝剂形成的填料絮凝物 (包括通常使用的淀粉) 往往具有相对小的粒度, 在造纸机的高剪切力作用下, 粒度会破坏。由单一的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的粒度分布, 且填料固体水平较高时, 粒度分布变得更遭, 这主要是因为粘的絮凝剂溶液较差地混合入浆料中。因此, 存在对改善的预絮凝技术的持续的需求。

[0006] 发明概述

[0007] 本发明是一种制备用于造纸工艺中的具有特定粒度分布的絮凝填料颗粒的稳定分散体的方法, 该方法包括: a) 提供填料颗粒的含水分散体; b) 向分散体中添加足够量的第一絮凝剂以均匀地混合在分散体中, 而不会造成填料颗粒的显著的絮凝; c) 向分散体中添加足够量的第二絮凝剂以在第一絮凝剂的存在下引发填料颗粒的絮凝; 以及 d) 任选地, 剪切絮凝分散体以提供具有期望粒度的填料絮凝物的分散体。

[0008] 本发明还是一种由纸浆制造纸制品的方法, 该方法包括形成含水的纤维素造纸配料、向配料中添加按照本文所述制备的填料絮凝物的含水分散体、对配料进行滤水以形成纸页以及干燥纸页。形成造纸配料的步骤、滤水步骤和干燥步骤都可以按照本领域的技术人员通常已知的任何常规方式来施行。

[0009] 本发明还是一种纸制品, 其结合了按照本文所述制备的填料絮凝物。

[0010] 本发明的预絮凝工艺将粘的絮凝剂溶液引入到具有高固体含量的含水填料浆料中, 通过控制填料颗粒的表面电荷而不会造成显著的絮凝。这允许粘的絮凝剂溶液遍及高固体的浆料均匀地分布。将粘性比絮凝剂溶液低得多的第二组分引入到系统中以形成稳定的填料絮凝物。此第二组分是具有比絮凝剂低的分子量和絮凝剂的相反电荷的聚合物。任

选地,可以添加作为第三组分的微粒以提供另外的絮凝且使絮凝物粒度分布变窄。通过施加极高的剪切达足够量的时间以将絮凝物粒度降低至期望的值来控制絮凝物粒度分布。此时间之后,减小剪切速率并保持絮凝物粒度。没有发生显著的再絮凝。

[0011] 附图简述

[0012] 图 1 显示了由Lasentec® S400FBRM 记录的典型的 MCL 时间分辨率曲线。在点 1 处,将第一絮凝剂引入到浆料中且在 800rpm 的混合速度下, MCL 增大,然后很快减小,这表明填料絮凝物在剪切作用下是不稳定的。在点 2 处,引入第二絮凝剂,且在 800rpm 的混合下, MCL 也是增大,然后轻微减小。在点 3 处,引入微粒且 MCL 急剧增大,然后到达稳定状态,这表明填料絮凝物在 800rpm 混合作用下是稳定的。当剪切增大至 1500rpm 时, MCL 开始减小。

[0013] 发明的详细描述

[0014] 本发明使用的填料是众所周知的且是市售的。它们通常包括用于增强不透明度或亮度、降低孔隙率或降低纸页或纸板纸页的成本的任何无机或有机颗粒或颜料。代表性的填料包括碳酸钙、高岭土、滑石、二氧化钛、三水合氧化铝、硫酸钡、氢氧化镁以及类似物。碳酸钙包括呈干浆料或分散浆料形式的研磨碳酸钙 (GCC)、白垩、任何形态的沉淀碳酸钙 (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是使用聚丙烯酸聚合物分散剂或聚磷酸钠分散剂来产生的。这些分散剂中的每一种为碳酸钙颗粒赋予大量的阴离子电荷。还可以使用聚丙烯酸聚合物或聚磷酸钠来分散高岭土浆料。

[0015] 在一个实施方案中,填料选自碳酸钙和高岭土及其组合。

[0016] 在一个实施方案中,填料选自沉淀碳酸钙、研磨碳酸钙和高岭土及其混合物。

[0017] 当与带阳离子电荷的填料一起使用时,第一絮凝剂优选是阳离子型聚合物絮凝剂,当与带阴离子电荷的填料一起使用时,第一絮凝剂优选是阴离子型聚合物絮凝剂。然而,第一絮凝剂可以是阴离子的、非离子的、两性离子的或两性的,只要它会均匀地混合入高固体浆料中,而不会造成显著的絮凝。

[0018] 正如本文中使用的,“不会造成显著的絮凝”意指在第一絮凝剂的存在下不会发生填料的絮凝或形成比添加第二絮凝剂时产生的絮凝物小且在中等剪切条件下不稳定的絮凝物。中等剪切被界定为通过使用具有直径为 5cm 的四叶片涡轮桨的 IKARE16 搅拌马达以 800rpm 将 300ml 的样品混合在 600ml 的烧杯中所提供的剪切。此剪切应该类似于现代化的造纸机的方法系统中存在的剪切。

[0019] 合适的絮凝剂通常具有超过 1,000,000 且通常超过 5,000,000 的分子量。

[0020] 聚合物絮凝剂通常是通过下述方式制备的:通过一种或多种阳离子单体、阴离子单体或非离子单体的烯类加成聚合,通过一种或多种阳离子单体与一种或多种非离子单体的共聚合,通过一种或多种阴离子单体与一种或多种非离子单体的共聚合,通过一种或多种阳离子单体与一种或多种阴离子单体以及任选的一种或多种非离子单体的共聚合以产生两性聚合物或通过一种或多种两性离子单体和任选的一种或多种非离子单体的聚合以形成两性离子聚合物。一种或多种两性离子单体和任选的一种或多种非离子单体也可以与一种或多种阴离子单体或阳离子单体共聚合以使两性离子聚合物带阳离子电荷或阴离子电荷。合适的絮凝剂通常具有小于 80mol% 且通常小于 40mol% 的电荷含量。

[0021] 虽然可以使用阳离子单体来形成阳离子型聚合物絮凝剂,但是还可以使某些非离

子型烯类加成聚合物发生发应以产生带阳离子电荷的聚合物。此类型的聚合物包括通过聚丙烯酰胺与二甲胺和甲醛的反应以产生曼尼希 (Mannich) 衍生物来制备的那些聚合物。

[0022] 类似地,虽然可以使用阴离子单体来形成阴离子型聚合物絮凝剂,但是还可以使某些非离子型烯类加成聚合物改性以形成带阴离子电荷的聚合物。此类型的聚合物包括,如通过聚丙烯酰胺的水解来制备的那些聚合物。

[0023] 絮凝剂可以以固体形式、作为水溶液、作为油包水乳液或作为水中的分散体来制备。代表性的阳离子型聚合物包括(甲基)丙烯酰胺与甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEM)的共聚物和三元共聚物、丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEA)、丙烯酸二乙氨基乙酯(DEAEA)、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯(DEAEM)或由硫酸二甲酯、氯代甲烷或苄基氯形成的它们的季铵形式。代表性的阴离子型聚合物包括丙烯酰胺与丙烯酸钠和/或2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)的共聚物或已经被水解以将丙烯酰胺基的一部分转化成丙烯酸的丙烯酰胺均聚物。

[0024] 在一个实施方案中,絮凝剂具有至少 3dL/g 的 RSV。

[0025] 在一个实施方案中,絮凝剂具有至少 10dL/g 的 RSV。

[0026] 在一个实施方案中,絮凝剂具有至少 15dL/g 的 RSV。

[0027] 正如本文中使用的,“RSV”表示比浓粘度。根据 Paul J. Flory, “Principles of Polymer Chemistry (聚合物化学原理)”, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953, 第 VII 章, “Determination of Molecular Weights (分子量的确定)”, 第 266-316 页, 在一系列基本上线性的且充分溶剂化的聚合物同系物中, 稀聚合物溶液的“比浓粘度 (RSV)”的测量结果是聚合物链长和平均分子量的指示。RSV 是在给定的聚合物浓度和温度下测量的, 并如下计算:

[0028] $RSV = [(\eta / \eta_0) - 1] / c$, 其中 η = 聚合物溶液的粘度, η_0 = 溶剂在相同温度下的粘度以及 c = 聚合物在溶液中的浓度。

[0029] 浓度单位“c”是(克/100ml 或 g/分升)。因此, RSV 的单位是 dL/g。除非另外规定, 否则 1.0 摩尔的硝酸钠溶液用于测量 RSV。此溶剂中的聚合物浓度是 0.045g/dL。此 RSV 是在 30°C 下进行测量的。使用 Cannon-Ubbelohde 半微量稀释粘度计(规格 75)来测量粘度 η 和 η_0 。将粘度计以完全竖直的位置安装在调节到 $30 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 的恒温浴中。对本文描述的聚合物来说, 计算 RSV 的典型的固有误差是约 0.2dL/g。当一系列内的两种聚合物同系物具有类似的 RSV 时, 这是它们具有类似分子量的一个指示。

[0030] 正如上面讨论的, 添加足够的量的第一絮凝剂以均匀地混合在分散体中而不会造成填料颗粒的显著的絮凝。在一个实施方案中, 第一絮凝剂用量在待处理填料的 0.21lb/ton 到 6.01lb/ton 之间。在一个实施方案中, 第一絮凝剂用量在待处理填料的 0.41lb/ton 到 3.01lb/ton 之间。为了本发明的目的, “lb/ton”是用量的单位, 其意指每 2,000 磅填料的活性聚合物(促凝剂或絮凝剂)的磅数。

[0031] 第二絮凝剂可以是能够在第一絮凝剂的存在下引发填料絮凝的任何材料。在一个实施方案中, 第二絮凝剂选自微粒、促凝剂、具有比第一絮凝剂低的分子量的聚合物及其混合物。

[0032] 合适的微粒包括硅质材料和聚合物微粒。代表性的硅质材料包括基于二氧化硅的颗粒、二氧化硅微凝胶、胶态二氧化硅、二氧化硅溶胶、二氧化硅凝胶、聚硅酸盐、阳离子二

氧化硅、铝硅酸盐、聚铝硅酸盐、硼硅酸盐、聚硼硅酸盐、沸石以及合成的或天然存在的膨胀粘土。膨胀粘土可以是膨润土、锂蒙脱石、绿土、蒙脱石、绿脱石、皂石、锌蒙脱石、海泡石组、绿坡缕石和海泡石。

[0033] 本发明使用的聚合物微粒包括阴离子有机微粒、阳离子有机微粒或两性有机微粒。这些微粒在水中通常具有有限的溶解度,可以是交联的以及具有小于 750nm 的不膨胀粒度 (unswollen particle size)。

[0034] 阴离子有机微粒包括 US 6,524,439 中描述的且通过使丙烯酰胺聚合物微粒水解或通过使阴离子单体聚合来制备的那些阴离子有机微粒,阴离子单体如 (甲基)丙烯酸及其盐、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸盐、磺乙基-(甲基)丙烯酸盐、乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸、马来酸或其他二元酸或它们的盐或其混合物。这些阴离子单体还可以与非离子单体共聚合,非离子单体诸如 (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、醋酸乙烯酯、N-乙烯基吡咯烷酮及其混合物。

[0035] 阳离子有机微粒包括 US 6,524,439 中描述的且通过使单体聚合制备的那些阳离子有机微粒,单体如二烯丙基二烷基卤化铵;丙烯酰氧基烷基三甲基氯化铵;二烷基氨基烷基的 (甲基)丙烯酸酯化合物及其盐和季铵盐;以及 N,N-二烷基氨基烷基 (甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵的单体;以及 N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯的酸式盐或季铵盐;以及类似物。这些阳离子单体还可以与非离子单体共聚合,非离子单体诸如 (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、醋酸乙烯酯、N-乙烯基吡咯烷酮及其混合物。

[0036] 两性有机微粒通过使上面列出的阴离子单体中的至少一种、上面列出的阳离子单体中的至少一种以及任选地上面列出的非离子单体中的至少一种的组合进行聚合来制备。

[0037] 单体在有机微粒中的聚合通常是在多官能交联剂的存在下进行的。这些交联剂在 US 6,524,439 中被描述成具有至少两个双键、双键和反应性基团、或两个反应性基团。这些剂 (agent) 的示例是 N,N-亚甲基双 (甲基)丙烯酰胺、聚乙二醇二 (甲基)丙烯酸盐、N-乙烯基丙烯酰胺、二乙烯基苯、三烯丙基铵盐、N-甲基烯丙基丙烯酰胺缩水甘油基 (甲基)丙烯酸盐、丙烯醛、羟甲基丙烯酰胺、类似乙二醛的二醛、二环氧化物化合物以及表氯醇。

[0038] 在一个实施方案中,微粒用量在待处理填料的 0.5lb/ton 到 8lb/ton 之间。在一个实施方案中,微粒用量在待处理填料的 1.0lb/ton 到 4.0lb/ton 之间。

[0039] 合适的促凝剂通常具有比絮凝剂低的分子量且具有高密度的阳离子电荷基团。本发明中使用的促凝剂是众所周知的且是市购的。它们可以是无机的或有机的。代表性的无机促凝剂包括明矾、铝酸钠、聚氯化铝或 PAC (其也可以称为羟基氯化铝、氯化氢氧化铝 (aluminum hydroxide chloride) 和聚羟基氯化铝)、硫酸化聚氯化铝、聚二氧化硅硫酸铝 (polyaluminosilica sulfate)、硫酸铁、氯化铁以及类似物和其共混物。

[0040] 许多有机促凝剂是通过缩聚形成的。此类型的聚合物的示例包括表氯醇-二甲胺 (EPI-DMA) 共聚物和与氨交联的 EPI-DMA 共聚物。

[0041] 另外的促凝剂包括二氯化乙烯和氨的聚合物;或二氯化乙烯和二甲胺的聚合物

(含有或不含有添加的氨);诸如二亚乙基三胺、四亚乙基五胺、六亚甲基二胺以及类似物的多官能胺与二氯化乙烯或类似己二酸的多官能酸的缩聚物;以及通过诸如三聚氰胺甲醛树脂的缩合反应制备的聚合物。

[0042] 另外的促凝剂包括带阳离子电荷的烯类加成聚合物,诸如(甲基)丙烯酰胺的聚合物、共聚物和三元共聚物、二烯丙基-N,N-二取代的卤化铵、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯及其季铵盐、丙烯酸二甲氨基乙酯及其季铵盐、甲基丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵、二烯丙基甲基(β -丙酰氨基)氯化铵、(β -甲基丙烯酰氧基乙基)三甲基铵硫酸甲酯、季铵盐化聚乙烯基乳胺(quaternized polyvinyl lactam)、乙烯胺和已经进行反应以产生曼尼希衍生物或季铵盐曼尼希衍生物的丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺。合适的季铵盐可以使用氯代甲烷、硫酸二甲酯或苄基氯来生产。三元共聚物可以包括阴离子单体,诸如丙烯酸或2-丙烯酰氨基2-甲基丙烷磺酸,只要聚合物上的总电荷是阳离子的。这些聚合物(烯类加成聚合物和缩聚物)的分子量的范围从低至数百到高达数百万。优选地,分子量范围应该是20,000到1,000,000。

[0043] 用作第二絮凝剂的其他聚合物包括阳离子型聚合物、阴离子型聚合物或两性聚合物,它们的化学性质在上面被描述成絮凝剂。这些聚合物与絮凝剂之间的差别主要是分子量。第二絮凝剂必须是低分子量的,使得其溶液可以易于混合入高固体的填料浆料中。在一个实施方案中,第二絮凝剂具有小于5dL/g的RSV。

[0044] 第二絮凝剂可以单独使用或与一种或多种另外的第二絮凝剂结合使用。在一个实施方案中,向絮凝填料浆料中添加一种或多种微粒,然后添加第二絮凝剂。

[0045] 向分散体中添加足够量的第二絮凝剂以在第一絮凝剂的存在下引发填料颗粒的絮凝。在一个实施方案中,第二絮凝剂用量在待处理填料的0.21b/ton到8.01b/ton之间。在一个实施方案中,第二组分用量在待处理填料的0.51b/ton到6.01b/ton之间。

[0046] 在一个实施方案中,可以在剪切之前,向絮凝分散体中添加一种或多种微粒以提供另外的絮凝和/或窄的粒度分布。

[0047] 在一个实施方案中,第二絮凝剂和第一絮凝剂带相反的电荷。

[0048] 在一个实施方案中,第一絮凝剂是阳离子的,而第二絮凝剂是阴离子的。

[0049] 在一个实施方案中,第一絮凝剂选自丙烯酰胺与甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEM)或丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEA)的共聚物及其混合物。

[0050] 在一个实施方案中,第一絮凝剂是具有10mol% -50mol%的阳离子电荷含量和>15dL/g的RSV的丙烯酰胺与丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEA)共聚物。

[0051] 在一个实施方案中,第二絮凝剂选自由部分水解的丙烯酰胺和丙烯酰胺与丙烯酸钠的共聚物组成的组。

[0052] 在一个实施方案中,第二絮凝剂是具有5mol% -40mol%的阴离子电荷和0.3dL/g-5dL/g的RSV的丙烯酰胺-丙烯酸钠共聚物。

[0053] 在一个实施方案中,第一絮凝剂是阴离子的,而第二絮凝剂是阳离子的。

[0054] 在一个实施方案中,第一絮凝剂选自由部分水解的丙烯酰胺和丙烯酰胺与丙烯酸钠的共聚物组成的组。

[0055] 在一个实施方案中,第一絮凝剂是具有5mol% -75mol%的阴离子电荷和至少15dL/g的RSV的丙烯酰胺与丙烯酸钠的共聚物。

[0056] 在一个实施方案中,第二絮凝剂选自自由表氯醇-二甲胺(EPI-DMA)共聚物、与氨交联的 EPI-DMA 共聚物和二烯丙基-N,N-二取代的卤化铵的均聚物组成的组。

[0057] 在一个实施方案中,第二絮凝剂是具有 0.1dL/g-2dL/g 的 RSV 的二烯丙基二甲基氯化铵的均聚物。

[0058] 根据本发明的填料絮凝物的分散体在将它们添加到造纸配料中之前被制备。此制备可以按分批的方式或连续的方式进行。这些浆料中的填料浓度按质量计通常小于 80%。该浓度按质量计更通常在 5%到 65%之间。

[0059] 分批工艺可以由具有置顶的桨式混合器的大混合罐组成。将填料浆料加装到混合罐中,并在连续混合下,将期望量的第一絮凝剂供给入浆料中。将浆料和絮凝剂混合足够的时间量,以将第一絮凝剂均匀地分布在整个系统中,该时间量通常是约 10 秒到 60 秒,这取决于所使用的混合能。然后添加期望量的第二絮凝剂,同时以足够破裂填料絮凝物的混合速度进行搅拌,且延长混合时间,通常从数秒到数分钟,这取决于所使用的混合能。任选地,添加作为第三组分的微粒以引起再絮凝并使絮凝物粒度分布变窄。当获得填料絮凝物的合适的粒度分布时,将混合速度降低至絮凝物是稳定的水平。然后,将此批次的絮凝填料转移至更大的混合罐,且充分进行混合以使填料絮凝物均匀地悬浮在分散体中。将絮凝填料从该混合罐泵送入造纸配料中。

[0060] 在连续工艺中,将期望量的第一絮凝剂泵送入含有填料的管中并借助在线静态混合器进行混合(如果需要的话)。在注射合适量的第二絮凝剂之前,可以包括足以允许填料与絮凝剂充分混合的管或混合容器的长度。接着,将第二絮凝剂泵送入含有填料的管中。任选地,添加作为第三组分的微粒以引起再絮凝并使絮凝物粒度分布变窄。接着,需要高速混合以获得填料絮凝物的期望的粒度分布。调节混合设备的剪切速率或混合时间可以控制絮凝物粒度分布。连续工艺将适合于在固定体积的设备中使用可调节的剪切速率。一种这样的设备被描述在美国专利 4,799,964 中。此设备是可调节速度的离心泵,当在超过其切断压力的背压下操作时,该离心泵用作无泵送容量的机械剪切设备。其他合适的剪切设备包括具有可调节压降的喷嘴、涡轮型乳化设备或固定体积容器中的可调节速度的高强度混合器。在剪切之后,将絮凝填料浆料直接供给入造纸配料中。

[0061] 在上述分批和连续工艺中,可以使用用于去除过大的填料絮凝物的过滤器或筛。这消除了因纸或纸板中夹杂大的填料絮凝物而引起的可能的机器走纸性(runnability)和纸质量问题。

[0062] 在一个实施方案中,填料絮凝物的中值粒度是至少 10 μm 。在一个实施方案中,填料絮凝物的中值粒度在 10 μm 到 100 μm 之间。在一个实施方案中,填料絮凝物的中值粒度在 10 μm 到 70 μm 之间。

[0063] 通过参考下面的实施例可以更好地理解前述内容,呈现各实施例是为了阐释的目的,而不是预期限制本发明的范围。

[0064] 实施例 1-7

[0065] 用于每一个实施例的填料是未分散的或分散的、偏三角面体的沉淀碳酸钙(PCC)(可从 Specialty Minerals Inc.,Bethlehem,PAUSA 以 Albacar H0 获得)。当使用未分散的 PCC 时,使用自来水将干产品稀释至 10%固体。当使用分散的 PCC 时,其被获得为 40%的固体浆料并使用自来水被稀释至 10%固体。在絮凝过程中,使用由 Lasentec, Redmond,

WA 制造的 Lasentec® S400FBRM (聚焦光束反射测量) 探针以三秒钟的间隔测量 PCC 的粒度分布。支持 FBRM 的操作的理论描述可以见于 Preikschat, F.K. 和 Preikschat, E., “Apparatus and method for particle analysis (用于颗粒分析的装置和方法)”, 美国专利 4,871,251。PCC 絮凝物的中值弦长 (MCL) 用作絮凝程度的总量度。将激光探针插入到含有 300mL 的 10% 的 PCC 浆料的 600mL 烧杯中。在添加絮凝剂之前, 使用 IKARE16 搅拌马达以 800rpm 搅拌溶液至少 30 秒。

[0066] 在 30 秒到 60 秒期间, 使用注射器缓慢地添加第一絮凝剂。当使用第二絮凝剂时, 在等待第一絮凝剂混合 10 秒钟后, 按照与第一絮凝剂类似的方式添加第二絮凝剂。最后, 当添加微粒时, 在等待第二絮凝剂混合 10 秒钟后, 按照与絮凝剂类似的方式添加微粒。在使用之前, 将絮凝剂稀释至基于固体的 0.3% 的浓度, 将促凝剂稀释至基于固体的 0.7% 的浓度, 将淀粉稀释至基于固体的 5% 的浓度以及将微粒稀释至基于固体的 0.5% 的浓度。典型的 MCL 时间分辨率曲线显示在图 1 中。

[0067] 对每一次填料絮凝试验来说, 记录添加絮凝剂之后的最大 MCL 并列在表 II 中。最大 MCL 表示絮凝程度。接着, 以 1500rpm 搅拌浆料 8 分钟以测试填料絮凝物在高剪切条件下的稳定性。记录 4 分钟和 8 分钟时的 MCL 值并分别列在表 III 和表 IV 中。

[0068] 填料絮凝物的粒度分布也通过使用来自 Malvern Instruments Ltd, Southborough, MA USA 的 Mastersizer Micro 由激光散射来表征。使用多分散模型和图像 (presentation) 4PAD 来进行分析。该图像假设填料的折射率为 1.60 以及作为连续相的水的折射率为 1.33。分布质量由体积加权的中值絮凝物粒度, $D(V, 0.5)$ 、分布跨度 (span of the distribution) 以及分布的均匀度来表示。跨度和均匀度被定义为:

[0069]

$$\text{跨度} = \frac{D(V, 0.9) - D(V, 0.1)}{D(V, 0.5)}$$

[0070]

$$\text{均匀度} = \frac{\sum V_i |D(V, 0.5) - D_i|}{D(V, 0.5) \sum V_i}$$

[0071] 此处, $D(v, 0.1)$ 、 $D(v, 0.5)$ 和 $D(v, 0.9)$ 分别被定义为按填料颗粒的体积计等于或大于 10%、50% 和 90% 的直径。 V_i 和 D_i 是粒度组 i 的颗粒的体积分数和直径。较小的跨度和均匀度值表示更均匀的粒度分布, 在造纸中, 这通常被认为具有更好的性能。每一个实施例的在最大 MCL 在 1500rpm 剪切下 4 分钟和 8 分钟时的填料絮凝物的这些特征列在表 II、表 III 和表 IV 中。每一个实施例中使用的 PCC 类型、絮凝剂和絮凝剂用量列在表 I 中。

[0072] 实施例 8

[0073] 此试验证明采用连续工艺使 PCC 浆料絮凝的可行性。使用离心泵, 以 7.6L/min 将一批次自来水中的 18 升 10% 固体的未分散的 PCC (可从 Specialty Minerals Inc., Bethlehem, PA USA 以 Albacar H0 获得) 泵送入 5 加仑桶中。使用螺杆泵, 将 1.01b/ton 活性物用量的 1% 的絮凝剂 A 溶液在离心泵入口处供给入 PCC 浆料中。然后, 将 PCC 连同 1.01b/ton 活性物用量的 2% 固体的促凝剂 A 溶液供给入静态混合器中。使用 Mastersizer Micro 测量填料絮凝物的粒度分布并记录在表 II 中。按照与实施例 1-7 中相同的方式, 在烧杯中以 1500rpm 搅拌 300mL 的所得到的浆料 8 分钟。4 分钟和 8 分钟时的填料絮凝物的特征分

别列在表 III 和表 IV 中。

[0074] 实施例 9

[0075] 除了将促凝剂 A 供给入离心泵中和将絮凝剂 A 供给入静态混合器中之外, 填料浆料和试验过程与实施例 8 相同。填料絮凝物的粒度特征列在表 II、表 III 和表 IV 中。

[0076] 表 I. 实施例 1 至 9 的 PCC 类型、絮凝剂描述和絮凝剂用量

[0077]

实施例	聚合物 1		聚合物 2		微粒	
	PCC 类型	名称	用量 (lb/ton)	名称	用量 (lb/ton)	名称
1	未分散的	Stalok 400	20	无		无
2	未分散的	絮凝剂 A	1	促凝剂 A	1	无
3	未分散的	促凝剂 A	1	絮凝剂 A	1	无
4	未分散的	絮凝剂 B	1	促凝剂 B	3	B
5	未分散的	促凝剂 B	3	絮凝剂 B	1	B
6	分散的	絮凝剂 A	1.5	促凝剂 A	4	无
7	分散的	促凝剂 A	1	絮凝剂 A	1.5	无
8	未分散的	絮凝剂 A	1	促凝剂 A	1	无
9	未分散的	促凝剂 A	1	絮凝剂 A	1	无
Stalok 400						
		从 Tate & Lyte, Decatur, IL USA 获得的阳离子淀粉				
絮凝剂 A		从 Nalco Co., Naperville, IL USA 获得的具有约 32 dL/g 的 RSV 和 29 mol % 的电荷含量的阴离子丙烯酸钠 - 丙烯酰胺共聚物絮凝剂				
絮凝剂 B		从 Nalco Co., Naperville, IL USA 获得的具有约 25 dL/g 的 RSV 和 20 mol % 的电荷含量的阳离子丙烯酰胺 - 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯 - 氯代甲烷季盐共聚物絮凝剂				
促凝剂 A		从 Nalco Co., Naperville, IL USA 获得的具有约 0.7 dL/g 的 RSV 的阳离子聚(二烯丙基二甲基氯化铵)促凝剂				
促凝剂 B		从 Nalco Co., Naperville, IL USA 获得的具有约 1.8 dL/g 的 RSV 和 6 mol % 的电荷含量的阴离子丙烯酸钠 - 丙烯酰胺共聚物				
微粒 B		从 Nalco Co., Naperville, IL USA 获得的阴离子胶态硼硅酸盐微粒				

[0078] 表 II. 在 1500rpm 剪切下, 最大 MCL 或 0 分钟时的填料絮凝物的特征

[0079]

实施例	MCL (μm)	D(v, 0.1) (μm)	D(v, 0.5) (μm)	D(v, 0.9) (μm)	跨度	均匀度
1	12.52	10.42	23.07	46.48	1.56	0.49
2	16.81	13.48	32.08	98.92	2.66	0.83
3	30.13	53.94	130.68	228.93	1.34	0.41

4	18.52	19.46	43.91	90.86	1.63	0.51
5	38.61	67.2	147.73	240.04	1.17	0.36
6	34.39	53.21	111.48	209.04	1.40	0.43
7	45.63	34.17	125.68	240.63	1.64	0.52
8	NA	24.4	58.17	125.47	1.74	0.52
9	NA	29.62	132.79	234.62	1.54	0.46

[0080] 表 III. 在 1500rpm 剪切下 4 分钟后的填料絮凝物的特征

[0081]

实施例	MCL(μm)	D(v,0.1)(μm)	D(v,0.5)(μm)	D(v,0.9)(μm)	跨度	均匀度
1	7.46	4.76	9.51	17.39	1.33	0.41
2	13.21	11.29	27.26	91.78	2.95	0.92
3	16.13	13.25	42.73	142.37	3.02	0.92
4	13.86	14.91	28.46	51.63	1.29	0.4
5	17.66	21.8	58.08	143.31	2.09	0.65
6	14.77	15.77	35.62	85.29	1.95	0.6
7	21.26	12.88	45.00	197.46	4.10	1.24
8	NA	14.91	35.88	76.29	1.71	0.53
9	NA	8.08	48.64	152.89	2.98	0.93

[0082] 表 IV. 在 1500rpm 剪切下 8 分钟后的填料絮凝物的特征

[0083]

实施例	MCL(μm)	D(v,0.1)(μm)	D(v,0.5)(μm)	D(v,0.9)(μm)	跨度	均匀度
1	7.02	4.01	8.03	15	1.37	0.43
2	12.43	8.57	20.47	48.67	1.96	0.67
3	13.62	9.46	28.93	110.3	3.49	1.06
4	12.88	12.48	23.48	42.36	1.27	0.45
5	15.30	15.64	41.16	106.73	2.21	0.7
6	12.06	10.47	23.88	52.81	1.77	0.62
7	17.42	9.2	30.37	176	5.49	1.53
8	NA	12.67	30.84	65.95	1.73	0.53
9	NA	6.66	34.82	116.3	3.15	0.99

[0084] 如表 II-IV 所示,若只使用阳离子淀粉,则实施例 1 中形成的填料絮凝物是剪切不稳定的。另一方面,由多种聚合物形成的填料絮凝物呈现出增强的剪切稳定性,如实施例 2 至 9 所证明的。实施例 2、4、6 和 8 显示了根据本发明制备的填料絮凝物,而实施例 3、5、7 和 9 显示了使用现有方法制备的填料絮凝物。在被向下剪切之后,根据本发明制备的填料

絮凝物通常具有比通过现有方法形成的那些填料絮凝物窄的粒度分布（如表 III 和表 IV 中更小值的跨度和均匀度所显示的）。

[0085] 实施例 10

[0086] 此实施例的目的是评价 PCC 絮凝物的不同粒度对手抄纸页的物理特性的影响。使用实施例 2 中描述的过程来获得 PCC 样品,除了 PCC 固体水平为 2%之外。通过以 1500rpm 剪切不同的时间来制备具有不同粒度的四个预絮凝的填料絮凝物样品 (10-A、10-B、10-C 和 10-D)。剪切时间和所得到的粒度特征列在表 V 中。

[0087] 由从 American Fiber Resources (美国纤维资源, AFR) LLC, Fairmont, WV 获得的 80% 的硬木干湿纸浆 (hardwood dry lap pulp) 和 20% 的回收纤维制备具有 2.5% 稠度的稠浆料。在 Valley 打浆机 (来自 Voith Sulzer, Appleton, WI) 中,将硬木精制到 300mL 加拿大标准游离度 (TAPPI 测试法 T227om-94) 的游离度。用自来水将稠浆料稀释至 0.5% 的稠度。

[0088] 通过在具有由防止滤水的塑料固体纸页覆盖的底部筛的动态滤水仪 (Dynamic Drainage Jar) 中以 800rpm 混合 650mL 的 0.5% 稠度的配料来制备手抄纸页。动态滤水仪和混合器可从 Paper Chemistry Consulting Laboratory, Inc., Carmel, NY 获得。开始混合,并在 15 秒钟后添加 1g 的 PCC 样品的其中一个,然后在 30 秒时添加 6lb/ton (基于产品) 的 GC7503 聚氯化铝溶液 (可从 Gulbrandsen Technologies, Clinton, NJ, USA 获得), 在 45 秒时添加 1lb/ton (基于产品) 的具有约 32dL/g 的 RSV 和 29mol% 的电荷含量的丙烯酸钠-丙烯酰胺共聚物絮凝剂 (可从 Nalco Co., Naperville, IL USA 获得) 以及在 60 秒时添加 3.5lb/ton (活性物) 的硼硅酸盐微粒 (可从 Nalco Co., Naperville, IL USA 获得)。

[0089] 在 75 秒时停止混合并将配料转移至 Noble&Wood 手抄纸页模具的定型箱 (decide box) 中。通过滤水过 100 目的成型网来形成 8"×8" 的手抄纸页。通过将两张吸墨纸和金属板置于湿手抄纸页上并用 25lb 的金属辊进行 6 次单程辊压来从纸页模具网伏辊手抄纸页。去除成型网和一张吸墨纸并将手抄纸页置于两张新的吸墨纸和压毡之间并使用辊压机在 50psig 下进行压制。去除所有吸墨纸并在 220° F 下,使用转鼓干燥器装置干燥手抄纸页 60 秒 (顶面面朝干燥器表面)。手抄纸页的平均基重是 84g/m²。手抄纸页模具、辊压机和转鼓干燥器都可从 Adirondack Machine Company, Queensbury NY 获得。为待测试的每一个 PCC 样品制备 5 份相同手抄纸页。

[0090] 将最终的手抄纸页在 50% 的相对湿度和 23°C 的 TAPPI 标准条件下存储一整夜。对每一个纸页来说,使用 TAPPI 测试法 T 410om-98 来确定基重,使用 TAPPI 测试法 T 211om-93 来确定灰分含量,使用 ISO 测试法 2470:1999 来确定亮度以及使用 ISO 测试法 2471:1998 来确定不透明度。纸页匀度 (sheet formation) 是基重均匀度的量度,它是使用来自 MetsoAutomation, Helsinki, FI 的 **Kajaani**[®] 匀度分析仪来确定的。这些测量的结果列在表 VI 中。使用 TAPPI 测试法 T494om-01 来测量纸页的拉伸强度,使用 TAPPI 测试法 T 569pm-00 来测量斯科特粘结强度 (Scott Bond) 以及使用 TAPPI 测试法 T 541om-89 来测量 z 向拉伸强度 (ZDT)。这些结果列在表 VII 中。

[0091] 表 V. 实施例 10-A 到 10-E 的填料絮凝物粒度特征。10-E 样品是未处理的 PCC 浆料。

[0092]

实施例	剪切时间 (s)	MCL (μm)	D(v, 0.1) (μm)	D(v, 0.5) (μm)	D(v, 0.9) (μm)	跨度	均匀度
10-A	210	70.4	30.4	83.6	181.2	1.8	0.55
10-B	330	49.3	29.2	64.0	129.1	1.6	0.49
10-C	450	39.4	22.5	45.1	87.4	1.4	0.44
10-D	1500	29.8	13.8	25.8	46.3	1.3	0.39
10-E	NA	9.24	0.64	1.54	3.28	1.7	0.66

[0093] 表 VI. 具有不同粒度的填料絮凝物的纸页的光学特性

[0094]

来自实施例编号的 PCC	基重 (g/m^2)	灰分含量 (%)	60 g/m^2 时的不透明度 (% ISO)	亮度 (% ISO)	匀度指数
10-A	84.3	15.0	89.6	87.8	87.6
10-B	83.8	13.3	89.1	87.8	93.3
10-C	84.6	14.4	89.6	87.9	94.3
10-D	83.5	13.9	89.8	87.8	102.6
10-E	83.0	14.5	92.8	87.6	101.2

[0095] 表 VIII. 具有不同粒度的填料絮凝物的纸页的机械强度特性

[0096]

来自实施例编号的 PCC	机械强度				改进 (%)			
	ZDT (kPa)	斯科特粘结强度 (psi)	拉伸指数 ($\text{N}\cdot\text{m}/\text{g}$)	TEA ($\text{N}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$)	ZDT	斯科特粘结强度	拉伸指数	TEA
10-A	733.2	226.3	82.9	2.6	14	26	3.8	44
10-B	709.7	254.8	81.7	2.2	10	52	2.3	20
10-C	675.9	217.2	83.0	2.5	4.8	29	3.9	36
10-D	681.4	219.6	85.5	2.3	5.7	31	7.0	30
10-E	644.9	179.0	79.9	1.8	0	0	0	0

[0097] 如表 V 所示, 在 1500rpm 剪切作用下, 随着时间增加, 填料絮凝物的粒度减小, 这证明了在高剪切下通过时间来控制填料絮凝物的粒度的可行性。由四个预絮凝填料 (10-A 到 10-D) 和未处理填料 (10-E) 中的每一个制备的手抄纸页具有大致相等的灰分含量和基重,

正如表 VI 中列出的。增大絮凝物粒度并不损害亮度,但会略微降低纸页的匀度和不透明度。由 z 向拉伸强度、斯科特粘结强度、拉伸指数和拉伸能量吸收 (TEA) 测量的纸页的机械强度随填料絮凝物粒度的增大而显著增大。这显示在表 VII 中。一般而言,更高的中值 PCC 絮凝物粒度导致增大的纸页强度。实际上,不透明度的略微损失可以通过恒定地增大纸页的 PCC 含量来弥补以改善纸页强度。

[0098] 应该理解,对本文描述的目前优选的实施方案所做的各种变化和修改对本领域技术人员来说都将是明显的。可以做出这样的变化和修改,而并不偏离本主题的精神和范围且不会削弱本主题的预期的优势。因此,期望这样的变化和修改由所附权利要求覆盖。

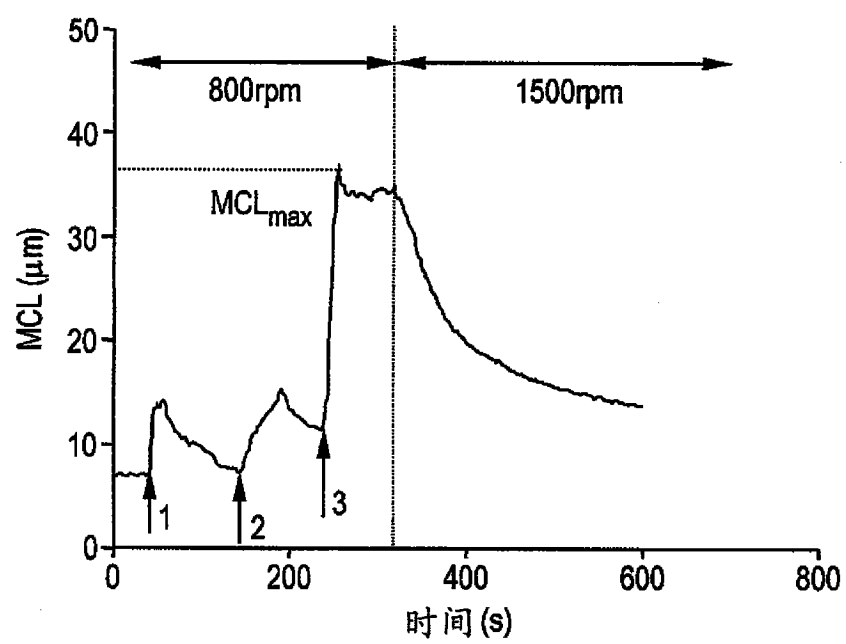


图 1