



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106062275 B

(45)授权公告日 2019.12.17

(21)申请号 201480071434.9

(22)申请日 2014.12.17

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106062275 A

(43)申请公布日 2016.10.26

(30)优先权数据  
1351588-7 2013.12.30 SE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2016.06.28

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2014/078225 2014.12.17

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02015/101498 EN 2015.07.09

(73)专利权人 凯米罗总公司  
地址 芬兰赫尔辛基  
专利权人 芬欧汇川集团 斯道拉恩索公司

(72)发明人 马蒂·希耶塔涅米 M·沃塔南  
卡塔利纳·托尔维宁 特希·萨里  
埃尔基·海伦

(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 胡秋玲 郑霞

(51)Int.Cl.  
D21H 11/18(2006.01)  
D21H 17/67(2006.01)  
D21H 17/69(2006.01)  
D21H 21/18(2006.01)

(56)对比文件  
WO 2013/107933 A1,2013.07.25,  
WO 2010/125247 A2,2010.11.04,  
审查员 肖横洋

权利要求书2页 说明书13页

(54)发明名称

一种用于提供预处理过的填料组合物的方法及其在纸和纸板制造中的用途

(57)摘要

本发明涉及一种用于提供在纸和纸板制造中使用的预处理过的填料组合物的方法,该方法包括以下步骤:a)提供一种包含沉淀碳酸钙的填料,所述填料是呈不包含添加剂的淤浆的形式;b)提供至少一种选自聚乙烯胺或聚丙烯酰胺的聚合物,所述聚合物具有在pH 7确定的最多4meq/g的绝对值的电荷密度;c)将步骤b)的所述至少一种聚合物与步骤a)的填料组合;d)提供一种纳米原纤纤维素的淤浆;e)将所述纳米原纤纤维素淤浆与步骤c)的所形成的组合进行组合并且形成一种包含聚集体的预处理过的填料组合物。进一步,本发明还涉及一种由其制备的预处理过的填料组合物,以及其在浆料、纸和纸板中的用途。

1. 一种用于提供在纸和纸板制造中使用的预处理过的填料组合物的方法,其特征在于以下步骤:

- a) 提供一种包含沉淀碳酸钙的填料,所述填料是呈不包含添加剂的淤浆的形式;
- b) 提供选自聚乙烯胺或聚丙烯酰胺的至少一种聚合物,所述聚合物具有在pH7确定的最多4meq/g的绝对值的电荷密度且具有高于2 000 000g/mol的分子量;
- c) 将步骤b)的所述至少一种聚合物与步骤a)的填料组合;
- d) 提供一种纳米原纤纤维素的淤浆;
- e) 将所述纳米原纤纤维素的淤浆与步骤c)的所形成的组合进行组合并且形成一种包含聚集体的预处理过的填料组合物;

其中所述预处理过的填料组合物的聚集体具有定义为平均弦长值的聚集体粒度分布,该平均弦长值比包括该沉淀碳酸钙的仅填料颗粒的原始弦长值高110%-300%,其中已经通过聚焦光束反射测量测量了平均弦长。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚丙烯酰胺是阳离子聚丙烯酰胺或阴离子聚丙烯酰胺。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述聚合物具有2 000 000-20 000 000g/mol的分子量。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述聚合物具有5 000 000-18 000 000g/mol的分子量。

5. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述聚合物具有在pH7确定的0.05-2meq/g的电荷密度。

6. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述聚合物是聚乙烯胺或阳离子聚丙烯酰胺并且具有在pH7确定的0.1-1.35meq/g的电荷密度。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述聚合物是聚乙烯胺或阳离子聚丙烯酰胺并且具有在pH7确定的0.2-0.7meq/g的电荷密度。

8. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述聚合物是阴离子聚丙烯酰胺并且具有在pH7确定的0.1至1.8meq/g的绝对值的电荷密度。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述聚合物是阴离子聚丙烯酰胺并且具有在pH7确定的0.2至1.6meq/g的绝对值的电荷密度。

10. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述预处理过的填料组合物的聚集体具有定义为平均弦长值的聚集体粒度分布,该平均弦长值比包括该沉淀碳酸钙的仅填料颗粒的原始弦长值高110%-200%,其中已经通过聚焦光束反射测量测量了平均弦长。

11. 根据权利要求1或2所述的方法,其中这些形成的聚集体具有至少60%的聚集体絮凝物稳定性,该聚集体絮凝物稳定性是在絮凝之后在高于1000rpm的搅拌之后和之前所测量的弦长的比率。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中这些形成的聚集体具有至少65%的聚集体絮凝物稳定性,该聚集体絮凝物稳定性是在絮凝之后在高于1000rpm的搅拌之后和之前所测量的弦长的比率。

13. 一种通过根据权利要求1-12中任一项所述的方法制备的预处理过的填料组合物。

14. 一种浆料,包括根据权利要求13所述的预处理过的填料组合物。

15. 一种使用通过根据权利要求1-12中任一项所述的方法制备的预处理过的填料组合物制造的纸或纸板。

16. 根据权利要求15所述的纸或纸板,其中灰分留着率是至少25%。

17. 根据权利要求16所述的纸或纸板,其中灰分留着率是至少30%。

18. 根据权利要求16所述的纸或纸板,其中灰分留着率是至少40%。

19. 根据权利要求16所述的纸或纸板,其中灰分留着率是40%-80%。

20. 一种用于生产纸或纸板的方法,该方法包括以下步骤:根据权利要求1-12中任一项所述的方法提供预处理过的填料组合物并且将所述预处理过的填料组合物与一种纤维的浆料组合。

21. 根据权利要求20所述的方法,其中在湿法成形之前将所述预处理过的填料组合物添加至薄浆料内。

22. 根据权利要求1-12中任一项所述的方法用于生产超级压光(SC)纸、轻量涂布(LWC)纸、新闻纸、高级纸、折叠箱纸板、白色挂面纸板或白浆衬里的粗纸板的用途。

## 一种用于提供预处理过的填料组合物的方法及其在纸和纸板制造中的用途

### 技术领域

[0001] 本发明有待用于制浆造纸工业中,并且涉及一种用于提供预处理过的填料组合物的方法及其在纸和纸板制造中的用途。

### [0002] 背景

[0003] 由于可以做出节省,纸工业正在不断地寻找在纸产品中增加填料含量并且因此减少纤维含量的新的可能性。填料的成本显著低于纤维的价格。除了成本减少之外,增加量的填料还可能改进最终纸产品的可印刷性和光学特性。然而,应当注意的是使用增加量的填料可能负面地影响产品。该纸产品的机械特性的减少是一个缺陷。因此,该工业面临的挑战涉及例如就终产品品质和机器运转性能两者而言能够利用更多的填料。强度的损失是一项要承担的挑战,因为填料通过减少纤维的数目并且阻止这些原纤维的有效接触而破坏纸页的纤维-纤维结合网络。强度的损失是不希望的,因为对于印刷操作,它可能引起层离。

[0004] 如可以得出结论,对于增加在纤维与填料之间的结合以便改进填充纸的强度存在需要。

[0005] WO 2013/107933披露了一种用于生产纸等的方法。将纤维浆料(stock)与包含矿物填料和阳离子预处理试剂的预处理过的填料分散体组合。

[0006] WO 2010/125247披露了一种用于制备有待在纸或纸板中使用的水性纸料(furnish)的方法。通过将填料添加至一种纤维悬浮液中制备该纸料,其中用阳离子电解质和纳米原纤化纤维素(NFC)处理填料和/或纤维。用阳离子聚合电解质和NFC处理填料可以通过在将该阳离子聚合电解质和NFC添加到该纤维悬浮液中之前将该填料与它们混合来进行。

[0007] 虽然多年以来已经提出了以上披露的问题的不同解决方案,但是对于使得有可能使用高含量的填料而没有最终纸产品的强度的显著减小或其他不希望的影响的新的且改进的方式仍存在需求。

### [0008] 概述

[0009] 本发明涉及提供一种方法,该方法可以用于制备具有高的填料负载和足够好的机械特性的纸相关产品。通过使用本发明的一种组合组分的特殊方法,获得了协同效应,披露了增加的絮凝特性。

[0010] 本发明的一个目的是提供一种用于提供在纸和纸板制造中使用的预处理过的填料组合物的方法,该方法包括以下步骤:

[0011] a) 提供一种包含沉淀碳酸钙的填料,所述填料是呈不包含添加剂的淤浆的形式;

[0012] b) 提供至少一种选自聚乙烯胺或聚丙烯酰胺的聚合物,所述聚合物具有在pH 7确定的最多4meq/g的绝对值的电荷密度;

[0013] c) 将步骤b)的所述至少一种聚合物与步骤a)的填料组合;

[0014] d) 提供一种纳米原纤纤维素的淤浆;

[0015] e) 将所述纳米原纤纤维素淤浆与步骤c)的所形成的组合进行组合并且形成一种

包含聚集体的预处理过的填料组合物。

[0016] 根据一个实施例,该聚丙烯酰胺可以是阳离子聚丙烯酰胺或阴离子聚丙烯酰胺,优选地阳离子聚丙烯酰胺。

[0017] 根据一个实施例,该聚合物具有高于2 000 000g/mol、优选地2 000 000-20 000 000g/mol、优选地5 000 000-18 000 000、优选地5 500 000-15 000 000g/mol、更优选地6 000 000-10 000 000g/mol的分子量。

[0018] 根据一个实施例,该聚合物具有在pH 7确定的约0.05-2meq/g的绝对值的电荷密度。

[0019] 根据一个实施例,该聚合物选自聚乙烯胺或阳离子聚丙烯酰胺并且具有在pH 7确定的0.1-1.35meq/g、更优选地0.2-0.7meq/g的电荷密度。

[0020] 根据一个实施例,该聚合物是阴离子聚丙烯酰胺并且具有在pH 7确定的0.1至1.8meq/g、更优选地0.2至1.6meq/g的绝对值的电荷密度。

[0021] 根据一个实施例,该提及的至少一种聚合物是以约20-800g/吨总量的填料、优选50-300g/吨填料、最优选地100-200g/吨填料的量存在。

[0022] 根据一个实施例,该纳米原纤化纤维素是以总量的填料的干重的约1%-20%的量存在。

[0023] 根据一个实施例,该预处理过的填料组合物的聚集体具有定义为平均弦长值的聚集体粒度分布,该平均弦长值比包括该沉淀碳酸钙的仅填料颗粒的原始弦长值高至少5%,优选地该平均弦长值比包括该沉淀碳酸钙的仅填料颗粒的原始弦长值高10%-200%、优选15%-100%、优选约20%-80%,其中已经通过聚焦光束反射测量测量了平均弦长。

[0024] 根据一个实施例,该预处理过的填料组合物的聚集体具有定义为平均弦长值的聚集体粒度分布,该平均弦长值比包括该沉淀碳酸钙的仅填料颗粒的原始弦长值高至少100%,优选地该平均弦长值比包括该沉淀碳酸钙的仅填料颗粒的原始弦长值高110%-300%、优选110%-200%,其中已经通过聚焦光束反射测量测量了平均弦长。

[0025] 根据一个实施例,该形成的聚集体具有至少60%、优选至少65%的聚集体絮凝物稳定性,该聚集体絮凝物稳定性是在絮凝之后在高于1000rpm的搅拌之后和之前所测量的弦长的比率。

[0026] 根据一个实施例,该沉淀碳酸钙的含量是该预处理过的填料组合物的按重量计至少70%、优选按重量计至少80%。

[0027] 根据一个实施例,该填料仅由沉淀碳酸钙组成。

[0028] 本发明的另一个目的是提供一种通过上述方法制备的预处理过的填料组合物。

[0029] 本发明的另一个目的是提供一种包括通过上述方法制备的预处理过的填料组合物的浆料。

[0030] 本发明的另一个目的是提供一种纸或纸板,该纸或纸板使用通过上述方法制备的预处理过的填料组合物制造。

[0031] 根据一个实施例,一种纸或纸板的灰分留着率是至少25%、优选地至少30%、更优选地至少40%、最优选地约40%-80%。

[0032] 本发明的另一个目的是提供一种用于生产纸或纸板的方法,该方法包括以下步骤:提供一种通过上述方法制备的预处理过的填料组合物并且将所述预处理过的填料组合

物与一种纤维浆料组合。

[0033] 根据一个实施例,在湿法成形之前将该预处理过的填料组合物添加至薄浆料内。

[0034] 本发明的另一个目的是使用一种方法,该方法用于提供用于生产以下项的预处理过的填料组合物:超级压光(SC)纸、轻量涂布(LWC)纸、新闻纸、高级纸、折叠箱纸板(folding boxboard)、白色挂面纸板(white top linerboard)或白浆衬里的粗纸板(white lined chipboard)。

[0035] 详细说明

[0036] 本发明涉及以一种有效的方式使得有可能增加在纸、纸板或类似物中的填料含量,以便降低造纸成本同时保持所产生的纸或纸板的强度特性和/或光学特性。

[0037] 已经出人意料地发现通过将进入的组分以一定的方式组合,包含聚集体的预处理过的填料组合物示出具有增加尺寸的聚集体。由于这种方法的聚集体或絮凝物的尺寸增加是意外的结果,该意外的结果带来令人关注的优点。在有待添加至纤维浆料中的形成的组合物中的形成的絮凝物或聚集体示出平均弦长值,该平均弦长值从原始平均弦长值增加例如至少5百分比或100百分比,用于在制浆造纸工业的方法中的有效使用。

[0038] 本发明方法涉及以下步骤:首先提供一种包含沉淀碳酸钙的填料,所述填料是呈不包含添加剂的淤浆的形式,并且提供至少一种选自聚乙烯胺或聚丙烯酰胺的聚合物;其次将所述至少一种聚合物与该填料组合,这样使得获得一种表面处理过的填料;第三,提供一种纳米原纤纤维素的淤浆;以及第四,将所述纳米原纤纤维素淤浆与填料和聚合物的形成的组合混合物进行组合并且形成一种包含聚集体的预处理过的填料组合物。重要的是将该填料和聚合物组合并且优选地在任何纳米原纤纤维素添加之前混合。在添加纳米原纤纤维素时,优选混合该总的混合物。

[0039] 应该注意的是根据本发明所使用的填料是一种呈淤浆形式的填料,该填料包含沉淀碳酸钙(PCC)。该填料不含有任何类型的添加剂,像稳定剂等。它是简单地填料和水的组合。作为一个替代性实施例,可以提供可以用于造纸的除了沉淀碳酸钙之外的其他填充材料并且在与一种聚合物的任何组合和混合之前将其进入。若存在的话,所述其他填充材料优选地以少量存在。优选地,该填料仅由沉淀碳酸钙和水组成,其中PCC是唯一的填料颗粒。额外的填料的实例是经研磨的碳酸钙(GCC)、粘土、二氧化钛、合成硅酸盐、三水合铝、硫酸钡、氧化镁、高岭土、滑石或石膏、或其混合物。

[0040] 该包含沉淀碳酸钙的填料,即用于在本发明中使用提供的该初始填料材料,优选地具有约0.5-5 $\mu\text{m}$ 、优选地约0.6-3 $\mu\text{m}$ 、最优选地约0.7-2.5 $\mu\text{m}$ 的平均粒径(D50)。这些粒径是这些填料颗粒在其添加至本发明方法之前(因此在与聚合物和NFC附聚之前)的粒径。

[0041] 该方法还包括添加至少一种选自聚乙烯胺(PVAM)或聚丙烯酰胺(PAM)的聚合物。如果使用聚丙烯酰胺,它可能是阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)或阴离子聚丙烯酰胺(APAM)。在这两种之中,优选使用阳离子聚丙烯酰胺。

[0042] 该聚合物作用于该填料并且获得了一种表面处理过的填料,即用聚合物对这些填料颗粒进行表面处理。

[0043] 阳离子聚丙烯酰胺可以通过使丙烯酰胺与一种阳离子单体或者使甲基丙烯酰胺与一种阳离子单体共聚产生。以一种类似的方式,阴离子聚丙烯酰胺可以通过使丙烯酰胺与一种阴离子单体或者使甲基丙烯酰胺与一种阴离子单体共聚产生。

[0044] 该聚合物可以具有高于2 000 000g/mol的分子量,例如2 000 000-20 000 000g/mol、5 000 000-18 000 000、5 500 000-15 000 000g/mol、或6 000 000-10 000 000g/mol。

[0045] 在本申请中,值“平均分子量”被用于描述该聚合物链长度的大小。平均分子量值是从以一种已知的方式在1N NaCl中在25℃下测量的特性粘度结果计算的。所选择的毛细管适用于有待测量的粘度值,并且在本申请的测量中,使用一种具有常数 $K=0.005228$ 的Ubbelohde毛细管粘度计。然后从特性粘度结果以一种已知的方式使用马克-霍温(Mark-Houwink)方程 $[D]=K \cdot M^a$ 计算平均分子量,其中 $[D]$ 是特性粘度, $M$ 是分子量(g/mol),并且 $K$ 和 $a$ 是在聚合物手册(Polymer Handbook),第四版,第2卷,编辑:J.Brandrup,E.H.Immergut和E.A.Grulke,约翰·威利父子出版公司(John Wiley&Sons,Inc.),美国,1999中给出的参数。在Ubbelohde-MW小于1000 000的情况下,使用具有PEO参考聚合物校准的GPH HPCL-SEC分析。

[0046] 此外,该聚合物的电荷密度可以具有在pH 7下确定的并且通过具有PesNa的Mutec PCD仪器滴定测量的最多4meq/g的绝对值、优选约0.05-2meq/g的绝对值。绝对值在此解释为实数 $x$ ,是 $x$ 的非负值而不考虑其符号。例如1的绝对值是1,并且-1的绝对值也是1。

[0047] 如果该聚合物选自聚乙烯胺或阳离子聚丙烯酰胺,则它可以具有在pH 7确定的0.1-1.35meq/g、更优选地0.2-0.7meq/g的电荷密度。

[0048] 如果该聚合物选自阴离子聚丙烯酰胺并且具有在pH 7确定的0.1至1.8meq/g、更优选地0.2至1.6meq/g的绝对值的电荷密度。由于该聚合物的阴离子性质,电荷密度是负的。因此该电荷密度在此还可以写为在pH 7下确定的(-0.1)至(-1.8)meq/g、更优选(-0.2)至(-1.6)meq/g。

[0049] 在一个实施例中,上述聚合物可以选自聚乙烯胺和阳离子聚丙烯酰胺并且具有在pH 7确定的最多4meq/g、优选地约0.05-2meq/g、优选地0.1-1.35meq/g、更优选地0.2-0.7meq/g的电荷密度,以及高于2 000 000g/mol、优选地2 000 000-15 000 000g/mol、优选地5 000 000-10 000 000g/mol、更优选地6 000 000-8 000 000g/mol的分子量。

[0050] 在另一个实施例中,上述聚合物可以是阴离子聚丙烯酰胺并且具有在pH 7确定的最多2meq/g的绝对值、优选地约0.05至2meq/g的绝对值、优选地0.1至1.8meq/g的绝对值、更优选地0.2至1.6meq/g的绝对值的电荷密度,以及高于2 000 000g/mol、优选地2 000 000-15 000 000g/mol、优选地5 000 000-10 000 000g/mol、更优选地6000 000-8 000 000g/mol的分子量。

[0051] 在本发明方法包括多于一种聚合物的情况下,将任何第二或接着的聚合物添加至该第一聚合物中或与该第一聚合物同时添加至该填料组合物中或在该第一聚合物之后但是在进行任何进一步添加之前直接添加至该填料组合物中。如果使用多于一种聚合物,它们优选地被组合成聚合物的一种混合物中,即,包含选自以上指定的这些聚合物中的至少一种的一种单一液体溶液。

[0052] 可以将该至少一种聚合物以约20-800g/吨总量的填料(包含沉淀碳酸钙)、优选地50-300g/吨总量的填料、最优选地100-200g/吨总量的填料的量添加至填料颗粒中。在使用两种或更多种不同填料的情况下,该总量填料包含该沉淀碳酸钙和任何连续填料。

[0053] 纳米原纤纤维素(NFC)还可以被称作纳米纤维素、纳米原纤化纤维素、纤维素纳米

纤维、纳米级原纤化纤维素、微原纤纤维素、纤维素纳米原纤 (CNF) 或微原纤化纤维素 (MFC)。这些NFC原纤从木基纤维中分离并且这些NFC纤维的宽度和长度取决于特定制造方法而变化。NFC的典型宽度是从约3至约300nm、如从约3至约100nm、从约10至约300nm、或从约10至约100nm；并且典型的长度是从约100nm至约100 $\mu$ m，如从约100nm至约50 $\mu$ m、从约200nm至约40 $\mu$ m、从约400nm至约30 $\mu$ m、从约500nm至约20 $\mu$ m、或从约500nm至约10 $\mu$ m。

[0054] 所使用的NFC的细度可以通过粘度和透射率定义。

[0055] 该纳米原纤纤维素是以这些填料颗粒的干重的约1%-20%，例如这些填料颗粒的干重的1.5%-10%的量存在。

[0056] 优选地，在制备该预处理过的填料组合物的过程中进行混合。当将该填料化合物和该一种或多种聚合物组合时，在混合该纳米原纤纤维素之前优选地将它们彻底地混合。充分混合的预处理过的填料组合物对于最佳性能是希望的。

[0057] 用根据本发明方法的过程改变该矿物填料的絮凝物粒度分布，使得平均弦长值从该原始平均弦长值增加至少5%。根据一个实施例，该增加典型地是从原始平均弦长值约10%-200%、优选约15%-100%、优选约20%-80%。根据另一个实施例，平均弦长值从该原始平均弦长值增加至少100%、典型地比该原始平均弦长值高约110%-300%、优选约110%-200%。

[0058] 该原始平均弦长值是在聚合物或纳米原纤纤维素的任何添加之前对于仅所使用的填料颗粒测量的值，并且该平均弦长值包括聚合物或纳米原纤纤维素的所述进一步添加。在本申请中，术语“平均弦长”描述了已经通过使用聚焦光束反射测量 (FBRM) 测量的粒径。该FBRM系统使用一种旋转激光光学设计，该设计可以通过检测来自颗粒的反射光确定颗粒弦长。穿过蓝宝石视窗投射激光光束并且然后该聚焦的旋转激光光束接触该颗粒，光被反射并且穿过该探头蓝宝石视窗被传回。该颗粒继续反射光直到该旋转聚焦光束到达该颗粒的相反边缘。粒径是就“弦长”而言测量的，该弦长被定义为在一个颗粒的两个边缘之间的距离。该弦长 (CL) 可以表示为被反射的激光信号时间 ( $\Delta t$  (秒)) 与该激光光束的扫描速度 ( $v_b$  (米/秒)) 相乘，即  $CL = \Delta t * v_b$ 。在本申请中的所有絮凝物尺寸值已经通过使用聚焦光束反射测量 (FBRM) 进行测量，该装置的测量范围是1-1000 $\mu$ m。所使用的FBRM设备是由美国华盛顿州雷德蒙德的激光传感器技术公司 (Laser Sensor Technology, Redmond, WA, USA) 的Lasentec FBRM Model D600L, 序列号1 1106, 并且其检测器是D600L-HC22-K, 序列号961。将该检测器安装在由纸研究材料公司 (Paper Research Materials Inc.) 制造的DJJ容器中，并且样品体积是500ml。在1000rpm的速度下进行搅拌。

[0059] 进一步，根据本发明方法，所形成的聚集体示出了至少60%，例如至少65%、至少70%、至少75%、至少80%、至少85%或至少90%的聚集体絮凝物稳定性。措词絮凝物稳定性是在该絮凝物质的高剪切搅拌之后和之前所测量的弦长的比率。该絮凝影响该物质的行为并且搅拌时获得高剪切力。在絮凝之后高于1000rpm的搅拌、优选至少1200rpm (如至少1400rpm或至少1500rpm) 的搅拌被认为给予高剪切搅拌。该絮凝物稳定性可以被披露为在絮凝之后在高于1000rpm的高剪切搅拌之后与在高于1000rpm的高剪切搅拌之前所测量的弦长的比率。应该注意的是所有组分需要在可以获得所测量的弦长的初始“之前”值之前添加，即，填料、聚合物以及NFC需要结合用于该“之前”值，该“之前”值有待与该“之后”值相比较并且有待用于计算絮凝物稳定性。在以上提及的组分的添加之后，获得了絮凝产物。

[0060] 根据本发明方法使用该纳米原纤纤维素、聚合物和填料的组合导致一种方式,当与现有技术相比时,该方法展示了就增加的絮凝物尺寸而言的该组合的协同效应。

[0061] 进一步提供一种用于生产纸或纸板的方法,该方法包括以下步骤:提供一种如以上披露的预处理过的填料组合物并且将所述填料聚集体组合物与纤维浆料组合。

[0062] 本发明还涉及一种用于制备纸的方法,该方法包括在纸页成形之前将一种聚合物添加至纸浆浆料中以增加选自留着率、排水速率、或纸干强度中的至少一种纸特性。纸和纸板可以使用根据上述方法制备的一种预处理过的填料组合物来生产。

[0063] 在制浆造纸工业中,可以将根据本发明方法生产的预处理过的填料组合物添加到浆料中。该浆料是一种纸料,该纸料包含化学纸浆或机械纸浆或其组合,不包括再生纤维。以此方式,人们可以使用通过本发明方法制备的预处理过的填料组合物获得纸或纸板。相应地产生的纸或纸板中的灰分留着率是至少25%、优选地至少30%、更优选地至少40%、最优选地约40%-80%。灰分留着率是在100ml薄浆料中的灰分重量减去在100ml白水水中的灰分重量,然后除以在100ml薄浆料中的灰分重量并且乘以100(%)。该灰分留着率可以使用多种仪器测量并且高的灰分留着值表明最终纸产品能够保持高的灰分含量(填料含量)。

[0064] 根据本发明方法生产的预处理过的填料组合物可以用于生产纸和纸板并且在此类情况下可以在湿法成形之前添加至薄浆料中。该预处理过的填料组合物可以在该湿法成形之前小于20秒的时间添加。根据本发明方法生产的预处理过的填料组合物可以在添加一定剂量的淀粉之后并且在添加一种留着聚合物之前添加。

[0065] 本发明方法可以用于生产超级压光(SC)纸、超轻量涂布(ULWC)纸、轻量涂布(LWC)纸、中等重量涂布(MWC)纸、高重量涂布(HWC)纸、机械精整加工的涂布(MFC)纸、未涂布不含木浆的(UWF)纸、不含木浆的涂布(WFC)纸、轻量涂布(LWCO)印刷纸、SC胶版(SCO)印刷纸、机械精整加工的特殊产品(MFS)、多层涂布纸、喷墨纸、复印纸、新闻纸、折叠箱纸板、白色挂面纸板或白浆衬里的粗纸板。本发明优选地用于生产超级压光(SC)纸、轻量涂布(LWC)纸、新闻纸、高级纸、折叠箱纸板、白色挂面纸板或白浆衬里的粗纸板。

#### [0066] 实例

##### [0067] 1. 进行聚焦光束反射测量(FBRM)测试的通用原理:

[0068] 所使用的测试浆料是由来自造纸厂的填料和稀释水(自来水)构成的。以具有所希望的固体含量的淤浆的形式处理该填料。将有待被检查的预处理聚合物和NFC添加至该呈1%浓度的稀释的水性淤浆的形式的填料中。用聚焦光束反射测量(FBRM)装置进行填料预处理测试。所使用的FBRM装置是由美国华盛顿州雷德蒙德的激光传感器技术公司的Lasentec FBRM Model D600L,序列号1106,并且其检测器是D600L-HC22-K,序列号961。该FBRM仪器是一种絮凝分析仪,该分析仪使用一种高度聚焦的激光光束和背散射的几何结构作为操作原理。由所收集的数据,该FBRM仪器产生弦尺寸分布、弦尺寸值的平均值以及所检测的颗粒的数目。该设备的测量范围被调整到1-1000 $\mu\text{m}$ 。

##### [0069] 2. 化学品类型

[0070] 这些测试使用以下分步程序:

[0071] 1. 在时刻0s并且在1000rpm的搅拌速率下,将一种稀释至1%稠度的填料样品(500ml)倾倒入动态滤水仪(dynamic drainage jar)DDJ(由纸研究材料公司制造的)中。

[0072] 2. 在时刻15s,将预处理聚合物投料到该填料淤浆内。

- [0073] 3. 在时刻25s, 搅拌速率1000-→1500rpm。
- [0074] 4. 在时刻30s, 将NFC投料到该填料淤浆内。
- [0075] 5. 在时刻30s, 搅拌速率1500-→1000rpm。
- [0076] 6. 在时刻45s, 测量平均粒径 (D50) = 平均弦长
- [0077] 7. 在时刻50s, 搅拌速率1000-→1500rpm。
- [0078] 8. 在时刻60s, 搅拌速率1500-→1000rpm。
- [0079] 9. 在时刻69s, 测量平均粒径 (D50) = 平均弦长。
- [0080] 应该注意的是在50s-60s时的搅拌被认为是在高剪切下的搅拌。絮凝物稳定性是在高剪切之后与之前测量的弦长的比率。该高剪切是搅拌在该过程中获得的絮凝物的结果。在这个具体实例中, 该絮凝物稳定性可以被计算为如下的百分比 (100\*在69s的弦长/在45s的弦长)。
- [0081] 在这些测试中使用的NFC被称为样品A, 稀释至1% 稠度。NFC的剂量是干填料组合物的10%。聚合物剂量是g/吨 (g/t) 干填料组合物。以下呈现在这些测试中使用的聚合物。
- [0082] 聚合物1是一种具有6.4Mg/mol和0.5meq/g (在pH 7下) 的CPAM。
- [0083] 聚合物2是一种具有6Mg/mol和1.3meq/g (在pH 7下) 的CPAM。
- [0084] 聚合物3是一种具有800 000g/mol和1.3meq/g (在pH 7下) 的CPAM。
- [0085] 聚合物4是一种阳离子马铃薯淀粉, 取代度 (DS) 0.035。
- [0086] 聚合物5是一种具有6Mg/mol和-1.3meq/g (在pH 7下) 的APAM。
- [0087] 聚合物6是一种具有4Mg/mol和4.3meq/g (在pH 7下) 的PVAM。
- [0088] 聚合物7是一种具有300 000g/mol和5.8meq/g (在pH 7下) 的PVAM。
- [0089] 聚合物8是一种具有4Mg/mol和0.6meq/g (在pH 7下) 的PVAM。

[0090]

表 1

测试	聚合物 1	聚合物 2	聚合物 3	聚合物 4	聚合物 5	聚合物 6	聚合物 7	聚合物 8	在 45 s 的平均弦长, $\mu\text{m}$	在 69 s 的平均弦长, $\mu\text{m}$	在剪切后的尺寸增加, %	絮凝物稳定性, %
0									4.0	4.0		
1	0								4.0	4.0	0	0
2	100								7.9	6.8	71	86
3	200								10.0	7.9	100	79
4	400								11.7	10.0	151	86
5	800								13.6	10.8	171	79
6		100							12.6	8.6	115	68
7		400							21.5	15.8	298	74
10				600					4.0	4.0	0	100
11				1200					4.3	4.0	0	93
12				3200					5.0	4.6	17	93
13					100				10.0	7.4	85	74
14					400				21.5	13.6	241	63
15			100						4.0	4.0	0	100
16			400						4.0	4.0	0	100
17						100			9.3	7.4	85	79
18						200			11.7	8.6	115	74
19						400			15.8	11.7	193	74
20							100		5.0	4.6	17	93
21							200		6.3	5.0	26	79
22							400		7.9	6.8	71	86
23								100	7.9	6.3	59	79
24								200	9.3	6.8	71	74
25								400	10.0	7.4	85	74

[0091] 包括了一个参比测试(测试0),该测试不包括聚合物和NFC,仅包括填料。在其他测试1-25中,NFC存在。

[0092] 从该表可以看出：

[0093] -NFC单独根本不聚集(参见在测试0与1之间的比较)，

[0094] -低分子量材料不是那么高效的，参见聚合物3和聚合物7，

[0095] -淀粉(聚合物4)仅在高剂量下聚集，

[0096] -聚合物2和5有效地聚集并且絮凝物稳定性是好的，

[0097] -聚合物1示出令人关注的并且有前途的结果。聚合物6和8也披露了非常有前途的结果。

[0098] 3.NFC品质

[0099] 测试了具有不同细度的三种NFC。细度是使用以下程序通过粘度和透射率的测量确定的。

[0100] 稀释的原纤化纤维素样品的剪切粘度是通过博勒飞(Brookfield)流变仪型号RVDV-III Ultra使用叶片式转子测量的。这些测量在1.5%稠度下进行。将样品首先用推进混合器在300rpm下混合持续10分钟并且然后在50%振幅下的超声混合持续2分钟。将这些样品的温度调整到 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 。剪切粘度在10rpm、20rpm下在300个测量点以及在50rpm和100rpm下在100个测量点进行测量。相对粘度对于每个样品测量两次。光混合在这些测量之间进行。在这些测量过程中的转矩保持在10%与100%之间。

[0101] 透射率是通过Perkin Elmer Lambda 900UV-VIS分光光度计在0.1%样品稠度下测量的。在测试之前用以下方式将这些样品很好地分散到Milli-Q水中：用推进混合器在300rpm下持续10分钟并且然后在50%振幅下的超声混合持续1分钟。在分散之后立即分析样品使得没有絮凝或沉降将发生。该透射率是在200与800nm之间的波长下测量的。

[0102] 表2

样品	粘度, mPas-s, 10 rpm, 1.5%浓度	透射率, %, 800 nm, 0.1% 浓度
[0103] A	22 502	60.2
B	400	0.5
C	3 654	26.2

[0104] 透射率：当粒径降低时透明度增加。

[0105] 粘度：当粒径降低时粘度增加。

[0106] 样品B是一种比A和C更粗糙的材料，这通过低的粘度和透射率值示出。样品A是测试样品中的最细的材料。

[0107] 进行如上相同的分步测试程序。NFC样品被稀释到1%稠度。NFC的剂量是填料组合物的10%。聚合物剂量是g/t干填料组合物。

[0108] 表3

[0109]

	聚合物 1, g/t	NFC	在 45 s 的平均 弦长, $\mu\text{m}$	在 69 s 的平均 弦长, $\mu\text{m}$	在剪切后的尺寸 增加, %	絮凝物稳定 性, %
0			4.0	4.0		
1	0	A	4.0	4.0	0	100
2	100	A	7.9	6.8	71	86
3	200	A	10.0	7.9	100	79
4	400	A	11.7	10.0	151	86
5	800	A	13.6	10.8	171	79
6	100	C	9.3	7.4	85	79
7	200	C	10.8	8.6	115	79
8	400	C	13.6	10.0	151	74
9	100	B	14.7	10.0	151	68
10	200	B	20.0	12.6	216	63

[0110] 聚合物剂量是g/吨(g/t)干填料化合物。

[0111] 从该表3可以看出：

[0112] -在更低的聚合物剂量下，粗NFC，样品B，是在尺寸增加上更有效的。

[0113] 4. 投料顺序

[0114] 实例6说明了投料顺序如何影响絮凝物尺寸。

[0115] 该测试作为一种FBRM测试进行。测试组合物由沉淀碳酸钙、PCC淤浆组成。预处理聚合物是阳离子聚丙烯酰胺聚合物1。该NFC是一种商业纤维素，Daicel KY-100G 2.5%。

[0116] 这些测试使用以下分步程序：(用于投料顺序的实验)

[0117] 1. 在时刻0s并且在1000rpm的搅拌速率下，将一种稀释至1%稠度的填料样品(500ml)倾倒入动态滤水仪DDJ(由纸研究材料公司制造的)中

[0118] 2. 在时刻15s，将预处理聚合物投料到该填料淤浆内(实施例PCC+CPAM+NFC)。

[0119] 3. 在时刻30s，将NFC投料到该填料淤浆内。

[0120] 4. 在时刻35s，将预处理聚合物投料到该填料淤浆内(实施例PCC+NFC+CPAM)。

[0121] 5. 在时刻50s，搅拌速率1000→1800rpm

[0122] 6. 在时刻60s，搅拌速率1800→1500rpm

[0123] 7. 在时刻111s，测量平均粒径(D50)=平均弦长。

[0124] 应该注意的是在50s-60s时的搅拌被认为是在高剪切下的搅拌。

[0125] 预处理前后(在111s后)的平均弦长的结果呈现在表4中。

[0126] 絮凝物尺寸=在剪切后的平均弦长

[0127] 测试稠度g/l

[0128] PCC=10g/l=1%

[0129] 剂量是g/吨有效(干燥的)填料

[0130] 表4

[0131]

时间, s	15	30	35	111	111
化学品->	聚合物 1 g/t	NFC, Daicel, g/t	聚合物 1, g/t	絮凝物尺寸 MCL, μm	在剪切后的 尺寸增加;%
测试 1		0		5.4	0
测试 2		50000		5.5	2
测试 3		100000		5.7	6

[0132]

测试 4		200000		6.0	11
测试 5	125	50000		7.9	47
测试 6	125	100000		7.4	36
测试 7	125	200000		7.6	41
测试 8		50000	125	6.4	19
测试 9		100000	125	6.3	17
测试 10		200000	125	6.4	18

[0133] 5. 投料顺序和聚合物剂量的影响

[0134] 这些测试使用以下分步程序:

[0135] 1. 在时刻0s并且在1000rpm的搅拌速率下,将一种稀释至1%稠度的填料样品(500ml)倾倒入动态滤水仪DDJ(由纸研究材料公司制造的)中

[0136] 2. 在时刻15s,将预处理聚合物或NFC投料到该填料内

[0137] 3. 在时刻30s,将NFC或预处理聚合物投料到该填料淤浆内

[0138] 4. 在时刻45s,测量平均粒径(D50)(在剪切前)

[0139] 5. 在时刻50s,搅拌速率1000-→1500rpm

[0140] 6. 在时刻60s,搅拌速率1500-→1000rpm

[0141] 7. 在时刻65s,测量平均粒径(D50)(在剪切后)

[0142] 应该注意的是在50s-60s时的搅拌被认为是在高剪切下的搅拌。

[0143] 表5

测试	投料顺序	聚合物 1, g/t	在 45 s 后的平 均弦长, $\mu\text{m}$	在 69 s 后 的平均 弦长, $\mu\text{m}$	在剪切后 的尺寸增 加, %	絮凝物稳 定性, %
0			4.0	4.0		
[0144] 1	聚合物 1, NFC A	100	7.9	6.8	71	86
[0144] 2	聚合物 1, NFC A	200	10.0	7.9	100	79
[0144] 3	聚合物 1, NFC A	400	11.7	10.0	151	86
[0144] 4	NFC A, 聚合 物 1	100	5.8	5.0	26	86
[0144] 5	NFC A, 聚合 物 1	400	7.4	6.3	59	86
[0145] 6	相同时间	100	4.3	4.0	0	93
[0145] 7	相同时间	200	4.3	4.3	8	100

[0146] 从表4和5可以看出：

[0147] -投料顺序对附聚行为具有强烈影响，

[0148] -如果聚合物与NFC同时(或一起)添加，则完全没有或有非常少的附聚，

[0149] -当投料顺序是聚合物在NFC前面(即，PCC填料、接着聚合物、接着NFC)时获得最好的效果。

#### [0150] 6. 纸强度

[0151] 商业漂白的压力磨木浆(PGW)用作纸料混合物83%并且商业漂白的Enorein轻微精制的化学云杉/松木浆17%。填料是未分散的偏三角面体的沉淀碳酸钙(PCC)。根据生产厂家，此PCC的平均粒度是 $1.9\mu\text{m}$ 。在预处理过的填料组合物中，使用一种CPAM(聚合物1)并且剂量是125g/t的干填料并且NFC是Daicel KY-100G 2.5%。使用一种两组分留着体系，该体系包括Ashland cPAM PC435, 200g/t和阴离子有机微颗粒SP700, 500g/t。

[0152] 使用离线Lasentec设备制备该预处理过的填料组合物(聚合物和NFC添加时间为之前15s并且在之后的情况下5s)。将该预处理过的填料组合物混合进纸浆混合物中。在5-10s后，添加PC435并且在20s后添加CPAM微颗粒SP700。

[0153] 用标准纸页成型机(劳伦森韦特瑞(Lorentzen&Wettre AB)，瑞典，根据标准SCAN-C 26:76)用100网线筛网制造实验室手抄纸。将这些纸页用3.5巴湿压首先5分钟以及之后2分钟。将纸页的克重调整到为 $52\text{g}/\text{m}^2$ 。压过的纸页在实验室中上侧靠着光泽板在以下条件下干燥：温度 $23^\circ\text{C}$ 以及 $50\% \pm 2\%$ 的相对湿度。将纸页抵靠织物框架紧固并且干燥至少16小时。在分析这些样品之前将它们温度 $23^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 以及 $\text{RH} = 50\% \pm 2\%$ 下温湿处理至少4小时。

[0154] 根据SCAN标准分析纸页特性。根据SCAN-P 6:75分析基础重量。根据SCAN-P 38:80分析拉伸强度和断裂应变以及根据SCAN-P 67:93用Lloyd测量设备计算弹性模量。根据SCAN-P 5:63标准使用计算(碳酸钙的系数1.78)测量纸页的灰分含量。其后基于测量的灰

分含量确定灰分留着率。

[0155] 表6

[0156]

	在高剪切之前 的平均弦长, $\mu\text{m}$	在高剪切之 后的平均弦 长, $\mu\text{m}$	灰分留着率 [%]	拉伸指数
PCC	5.4	5.4	63	10.7
PCC 45% + 2.5% Daicel	5.6	5.5	69.5	11.9
PCC 45% + CPAM + 2.5% Daicel	9.6	7.9	77.8	13.1
PCC 45% + 2.5% Daicel + CPAM	14.7	6.4	75.7	12.5

[0157] 如可以看出的, 填料、聚合物和NFC在预处理组合物中的组合导致片状产品的改进的灰分留着率, 即, 增加的灰分含量, 以及拉伸指数。还要注意的特定的组合顺序, 填料、聚合物和NFC示出比其他添加顺序显著更好的结果。