

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09C 3/10 (2006.01)

C09C 1/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480008957.5

[45] 授权公告日 2010年2月3日

[11] 授权公告号 CN 100587012C

[22] 申请日 2004.3.30

[21] 申请号 200480008957.5

[30] 优先权

[32] 2003.4.3 [33] DE [31] 10315363.2

[86] 国际申请 PCT/EP2004/003347 2004.3.30

[87] 国际公布 WO2004/087818 德 2004.10.14

[85] 进入国家阶段日期 2005.9.30

[73] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 A·埃瑟 V·布赖格

M·温德克尔 R·布卢姆

P·鲍曼 J·诺伊茨纳

J·杜普伊斯 H-J·亨勒

[56] 参考文献

WO01/29106A1 2001.4.26

W094/13882A 1995.6.23

审查员 王东涛

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

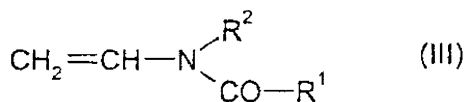
权利要求书 3 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

细碎填料的水浆、其制备方法及其在制造含填料的纸中的用途

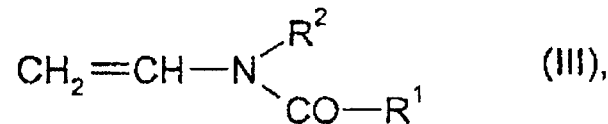
[57] 摘要

本发明涉及一种至少部分地涂覆了聚合物的细碎填料的水浆，其中所述水浆可用至少一种水溶性两性共聚物对细碎填料的水浆进行处理而得到，所述共聚物可通过以下物质的共聚合：(a)至少一种下式的N-乙烯基酰胺(见右式)其中R¹和R²是H或C₁至C₆烷基，(b)至少一种在其分子中含有3至8个碳原子的单烯键式不饱和羧酸和/或其碱金属、碱土金属或铵盐以及，如果需要，(c)其它不含腈基的单烯键式不饱和单体以及，如果需要，(d)在其分子中具有至少两个烯键式不饱和双键的化合物，并且随后从以聚合单元的形式合并到该共聚物中的单体III中部分或完全地消除-CO-R¹基团而制备。本发明还涉及生产水浆的方法及其用途，在通过使造纸原料滤水而生产含填料的纸、含填料的纸板或含填料的木板中用作造纸原料的添加剂。



1. 一种至少部分地涂覆了聚合物的细碎填料的水浆，其中所述水浆通过用至少一种水溶性两性共聚物对细碎填料的水浆进行处理而得到，所述共聚物通过以下物质的共聚合：

(a) 至少一种下式的 N-乙烯基羧酰胺



其中 R^1 和 R^2 是 H 或 C_1 至 C_6 烷基，

(b) 至少一种在其分子中含有 3 至 8 个碳原子的单烯键式不饱和羧酸和/或其碱金属、碱土金属或铵盐以及，如果需要，

(c) 其它不含腈基的单烯键式不饱和单体以及，如果需要，

(d) 在其分子中具有至少两个烯键式不饱和双键的化合物，

并且随后使以聚合单元的形式合并到该共聚物中的单体 III 在酸的存在下以 1 至 98 摩尔%的程度水解而制备。

2. 如权利要求 1 所述的水浆，其中用两性共聚物处理细碎填料的水浆，所述两性共聚物通过下列物质的共聚合：

(a) N-乙烯基甲酰胺，

(b) 丙烯酸、甲基丙烯酸和/或其碱金属或铵盐以及，如果需要，

(c) 其它不含腈基的单烯键式不饱和单体，

并且随后使包含在该共聚物中的乙烯基甲酰胺单元在酸的存在下水解而制备。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的水浆，其中所述水浆包含 1 至 50 重量%的至少一种细碎填料，并且其中所述两性共聚物的量为基于填料的 0.05 至 5 重量%。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的水浆，其包含 10 至 40 重量%的至少一种

填料。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的水浆，其中所述两性共聚物具有至少为 10000 的摩尔质量 M_w 。

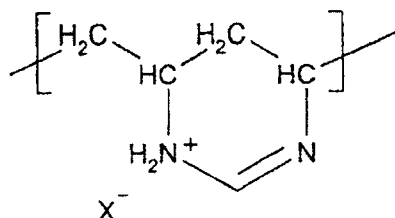
6. 如权利要求 1 或 2 所述的水浆，其中以聚合单元的形式合并的乙烯基羧酰胺基团的水解程度为 10 至 98%。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的水浆，其中水解的共聚物包含：

(I) 1 至 98 摩尔%的乙烯基羧酰胺单元，

(II) 1 至 98 摩尔%的至少一种 3 至 8 个碳原子的单烯键式不饱和羧酸单元，以及

(III) 1 至 98 摩尔%的乙烯基胺和/或下列通式的脒单元：



其中 X^- 是阴离子以及，如果需要，

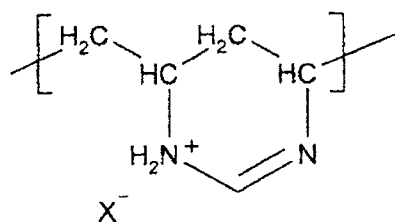
(IV) 最高达 30 摩尔%的不含腈基的其它单烯键式不饱和化合物的单元。

8. 如权利要求 1 或 2 所述的水浆，其中所述两性共聚物含有：

(I) 5 至 70 摩尔%的乙烯基甲酰胺单元，

(II) 15 至 45 摩尔%的丙烯酸和/或甲基丙烯酸单元，和

(III) 10 至 50 摩尔%的以盐的形式存在的乙烯基胺单元和/或下列通式的脒单元：



其中 X^- 是阴离子。

9. 如权利要求 1 或 2 所述的水浆，其中所述两性共聚物携带过量的负

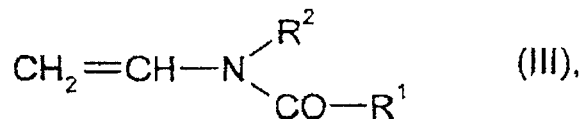
电荷。

10. 如权利要求 1 或 2 所述的水浆，其中所述两性共聚物携带过量的正电荷。

11. 如权利要求 1 或 2 所述的水浆，其中所述两性共聚物具有等量的正电荷和负电荷。

12. 一种制备如权利要求 1 至 11 任一项所述水浆的方法，其中通过下列物质的共聚合：

(a) 至少一种下式的 N-乙烯基羧酰胺



其中 R^1 和 R^2 是 H 或 C_1 至 C_6 烷基，

(b) 至少一种在其分子中具有 3 至 8 个碳原子的单烯键式不饱和羧酸和/或其碱金属、碱土金属或铵盐以及，如果需要，

(c) 不含腈基的其它单烯键式不饱和单体以及，如果需要，

(d) 在其分子中具有至少两个烯键式不饱和双键的化合物

并且随后使以聚合单元的形式合并到该共聚物中的单体 III 在酸的存在下以 1 至 98 摩尔%的程度水解而制备共聚物，将基于填料的 0.1 至 5 重量%的至少一种该共聚物添加到至少一种细碎填料的水浆中，或者将至少一种细碎填料的水浆引入所述两性共聚物的水溶液中，并在每种情况下将这些组分混合。

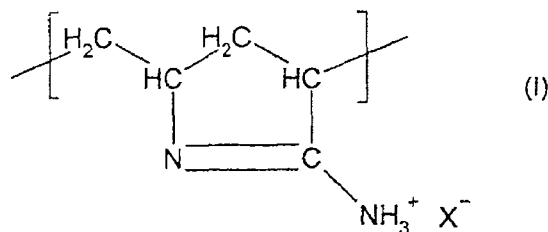
13. 如权利要求 12 所述的方法，其中在 pH 为 7 时所述水浆的细碎填料颗粒的电泳淌度是负值或者不大于零。

14. 如权利要求 1 至 11 任一项所述的水浆的用途，在通过使造纸原料滤水而生产含填料的纸、含填料的纸板或含填料的木板中用作造纸原料的添加剂。

细碎填料的水浆、其制备方法及其在制造含填料的纸中的用途

本发明涉及一种至少部分涂覆了聚合物的细碎填料的水浆、其制备方法以及它们在制备含填料的纸、纸板和含填料的木板中作为造纸原料的添加剂的用途。

EP-0251182B 特别公开了一种制备聚合物的方法：N-乙烯基甲酰胺和丙烯腈或者甲基丙烯腈的混合物在自由基引发剂的存在下聚合，然后该聚合物用酸处理进行改性。改性的聚合物含有以盐的形式存在的乙烯基胺单元、乙烯基甲酰胺和丙烯腈或甲基丙烯腈单元以及，假如需要的话，丙烯酰胺和丙烯酸单元。然而，重做该出版物的实施例，表明用酸水解的该聚合物含有大量下列通式的脒单元：

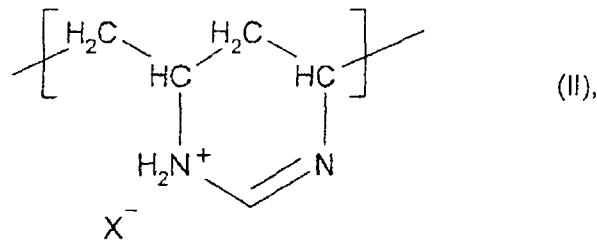


该水解的聚合物在造纸中被用作助滤剂和助留剂，并用于加强纸。

EP-0528409B 公开了含有 20 至 90 摩尔 % 脒单元阳离子的共聚物。它们通过 N-乙烯基甲酰胺和丙烯腈的共聚反应并随后用酸将该共聚物水解而制备。含有脒单元的聚合物用作淤浆的絮凝剂。

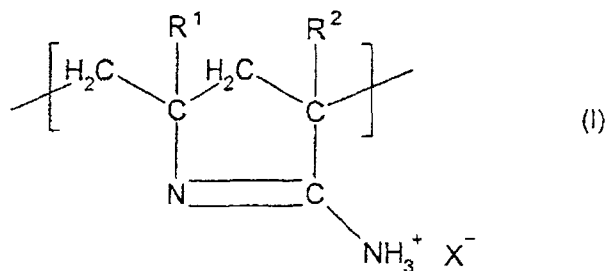
EP-0672212B 涉及一种可如下获得的共聚物的用途：使 N-乙烯基羧酰胺、单烯键式不饱和羧酸以及需要时的乙酸乙烯酯、N-乙烯基吡咯烷酮和/或 N-乙烯基咪唑和需要时的在其分子中具有至少两个双键的单体共聚，并随后使存在于该共聚物中的乙烯基羧酰胺单元部分或全部水解，从而生成氨基或铵基团，所述共聚物在造纸中用作造纸原料的添加剂，以增大滤水速率和留着率以及纸的干强度和湿强度。如分析所示，N-乙烯基甲酰胺

和丙烯酸的水解共聚物含有大量下列通式的脒单元:



其中 X^- 是阴离子。

JP-08059740A 公开了将两性水溶性聚合物加入无机颗粒的水性悬浮液中, 至少一部分该聚合物吸附到填料表面。该两性聚合物优选通过在酸存在下使 N-乙烯基甲酰胺、丙烯腈和丙烯酸的共聚物水解而制备。它们含有 20 至 90 摩尔% 的下列结构的脒单元:



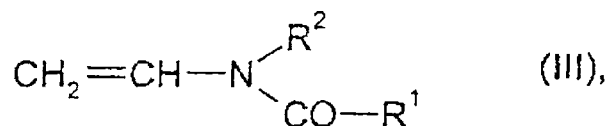
其中 R^1 和 R^2 分别为 H 或甲基且 X^- 是阴离子。在含填料的纸的生产中, 将经过上述聚合物处理过的填料浆液添加到造纸原料中。该填料处理改善了造纸原料的滤水, 并提高了干燥纸的各种强度性质和填料留着率。

US-2002/0088579A 描述了用阳离子、阴离子和两性(两性离子)聚合物对无机填料的预处理。在各种情况下, 处理由至少两个阶段组成。推荐的是用阳离子聚合物处理, 然后用阴离子聚合物进行处理。在进一步的步骤中, 可交替地吸附其它的阳离子和阴离子。在含填料的纸的生产中, 将包含预处理的填料颗粒的水性悬浮液添加到造纸原料中。该填料处理改善了干燥纸的各种强度性质。

本发明的目的是进一步提供可用于造纸的细碎填料的水浆。

我们已发现根据本发明可通过至少部分地涂覆了聚合物的细碎填料的水浆实现该目的, 该水浆可用至少一种水溶性两性共聚物对细碎填料的水浆进行处理而得到, 该共聚物可通过以下物质的共聚合:

(a) 至少一种下式的 N-乙烯基羧酰胺



其中 R^1 和 R^2 是 H 或 C_1 至 C_6 烷基,

(b) 至少一种在其分子中含有 3 至 8 个碳原子的单烯键式不饱和羧酸和/或其碱金属、碱土金属或铵盐以及, 如果需要的话,

(c) 其它不含腈基的单烯键式不饱和单体以及, 如果需要的话,

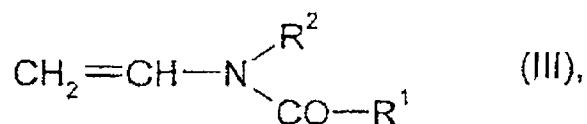
(d) 在其分子中具有至少两个烯键式不饱和双键化合物,

并且随后从以聚合单元的形式合并到该共聚物中的单体 III 中部分或完全地消除 $-\text{CO}-\text{R}^1$ 基团而制备。

例如, 该水浆含有 1 至 50%、优选 10 至 40 重量%的至少一种细碎填料。例如, 两性水溶性聚合物的含量为基于填料的 0.1 至 5%, 优选 0.25 至 3 重量%。

本发明还涉及水浆的制备方法: 可通过下列物质的共聚合:

(a) 至少一种下式的 N-乙烯基羧酰胺



其中 R^1 和 R^2 是 H 或 C_1 至 C_6 烷基,

(b) 至少一种在其分子中含有 3 至 8 个碳原子的单烯键式不饱和羧酸和/或其碱金属、碱土金属或铵盐以及, 如果需要的话,

(c) 其它不含腈基的单烯键式不饱和单体以及, 如果需要的话,

(d) 在其分子中具有至少两个烯键式不饱和双键的化合物

并且随后从以聚合单元的形式合并到该共聚物中的单体 III 中部分或完全地消除 $-\text{CO}-\text{R}^1$ 基团而制备共聚物, 将基于填料的 0.1 至 5 重量%的至少一种该共聚物添加到至少一种细碎填料的水浆中, 或者将至少一种细碎填料的水浆引入该两性共聚物的水溶液中, 在各种情况下都将上述组分混

合。

上述水溶性两性聚合物的摩尔量为例如至少 10000, 优选至少 100000, 特别地至少为 500000 道尔顿。

本发明还涉及上述水浆的用途, 在通过造纸原料的滤水而生产含填料的纸、纸板或木板的过程中用作造纸原料的添加剂。

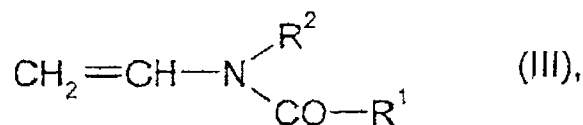
适宜的填料是所有可常用于造纸工业的颜料, 例如以重质碳酸钙(GCC)的形式使用的碳酸钙、白垩、大理石或沉淀的碳酸钙(PCC)、滑石、高岭土、膨润土、缎光白、硫酸钙、硫酸钡和二氧化钛。也可以使用两种或多种颜料的混合物。例如, 40 至 90% 的细碎填料具有小于 $2\mu\text{m}$ 的直径。

可以例如通过将填料引入水中将其加工为水浆。沉淀碳酸钙通常在不存在分散剂的情况下悬浮在水中。为了制备其它填料的水浆, 通常使用阴离子分散剂, 例如平均摩尔量 M_w 例如为 1000 至 40000 道尔顿的聚丙烯酸。如果使用了阴离子分散剂, 采用例如 0.01 至 0.5%、优选 0.2 至 0.3 重量%的阴离子分散剂来制备含水填料浆液。在阴离子分散剂存在时分散在水中的细碎填料是阴离子的。水浆含有例如 10 至 30%、通常 15 至 25 重量%的至少一种填料。

为了制备新颖的细碎填料的水浆, 用至少一种水溶性两性聚合物对细碎填料的水浆(必要时用阴离子进行分散)进行处理。例如, 可将基于填料的 0.1 至 5 重量%的水溶性两性聚合物添加到含有 1 至 50 重量%的至少一种细碎填料的水浆中, 或者将细碎填料的水浆引入两性聚合物的水溶液中, 在各种情况下都将上述组分混合。用两性聚合物细碎填料的水浆进行的处理可连续地或分批地进行。在细碎填料的水浆与两性聚合物水溶液结合时, 填料颗粒被两性聚合物至少部分地涂覆或浸渍。上述组分的混合在例如剪切场中进行。通常, 如果这些组分在结合后搅拌或在 Ultraturrax 装置的剪切场中进行处理就足够了。水浆组分的结合及混合可以在例如 0 至 95°C 、优选 10 至 70°C 下进行。通常, 这些组分在各自的室温至 40°C 下混合。用两性聚合物处理的填料水浆的 pH 例如为 5 至 11, 优选为 6 至 9, 含有碳酸钙的浆液优选为大于 6.5。

水溶性两性共聚物在作为现有技术提到的 EP-0672212B 中公开了。它们通过下列物质的共聚合:

(a) 至少一种下式的 N-乙烯基羧酰胺



其中 R^1 和 R^2 是 H 或 C_1 至 C_6 烷基,

(b) 至少一种在其分子中含有 3 至 8 个碳原子的单烯键式不饱和羧酸和/或其碱金属、碱土金属或铵盐以及, 如果需要的话,

(c) 其它不含腈基的单烯键式不饱和单体以及, 如果需要的话,

(d) 在其分子中具有至少两个烯键式不饱和双键化合物

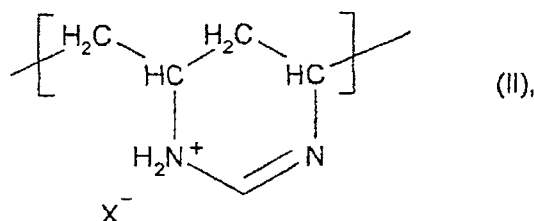
并且随后从以聚合单元的形式合并到该共聚物中的单体 III 中部分或完全地消除 $-\text{CO}-\text{R}^1$ 基团而制备。优选的是用可如下制备的两性共聚物处理的细碎填料的水浆: 通过

(a) N-乙烯基甲酰胺,

(b) 丙烯酸、甲基丙烯酸和/或其碱金属或铵盐以及, 如果需要的话,

(c) 其它不含腈基的单烯键式不饱和单体

共聚合, 并且随后包含在该共聚物中的乙烯基甲酰胺单元在酸(例如盐酸)或者碱(例如氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液)的存在下部分或完全地水解。用酸或碱使乙烯基甲酰胺单元水解, 结果得到了乙烯基胺和/或下列通式的脒单元



其中 X^- 是阴离子。最初为阴离子的共聚物由此获得阳离子基团, 从而变成两性的。以聚合单元的形式合并的单体单元 III 的水解也可在酶的催化下进行。脒单元可通过邻近的乙烯基胺单元与乙烯基甲酰胺单元的反应

而形成。对于两性共聚物而言，乙烯基胺单元与由以聚合单元的形式合并的 N-乙烯基羧酰胺形成的脒单元的总和通常如下所述。

(a)组单体的例子是 N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基-N-甲基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基-N-甲基乙酰胺、N-乙烯基-N-乙基乙酰胺、N-乙烯基-N-甲基丙酰胺和 N-乙烯基丙酰胺。(a)组单体可单独或作为混合物用于与其它基团单体的共聚合中。

(b)组单体的合适例子是 3 至 8 个碳原子的单烯键式不饱和羧酸以及这些羧酸的水溶性盐。这种基团的单体包括例如丙烯酸、甲基丙烯酸、二甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、中康酸、柠康酸、亚甲基丙二酸、烯丙基乙酸、乙烯基乙酸和巴豆酸。这组单体可单独或作为相互间的混合物、以部分或完全中和的形式用于共聚合中。例如，碱金属或碱土金属碱、氨、胺和/或链烷醇胺用于上述中和。这些化合物的例子有：氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、氧化镁、氢氧化钙、氧化钙、三乙醇胺、乙醇胺、吗啉、二亚乙基三胺或四亚乙基五胺。

为了改性，假如需要的话，该共聚物可以含有聚合单元形式的、没有脒基的(c)组单体，例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基咪唑、丙烯酰胺和/或甲基丙烯酰胺。

在共聚合中使用分子中含有至少两个双键的单体(d)，可以将所述共聚物进一步改性，单体(d)例如有：亚甲基二丙烯酰胺、乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、甘油三丙烯酸酯、季戊四醇三烯丙醚、聚亚烷基二醇或至少被丙烯酸和/或甲基丙烯酸二酯化的多醇，如季戊四醇、山梨糖醇或葡萄糖。假如基团(d)的单体用于共聚合中，其用量最大为 2 摩尔%，例如 0.001 至 1 摩尔%。

单体的共聚合可以用公知的方式进行，参见 EP-0672212 第 4 页第 13-37 行。在该欧洲专利的第 4 页第 38-58 和第 5 页第 1-25 行描述了该

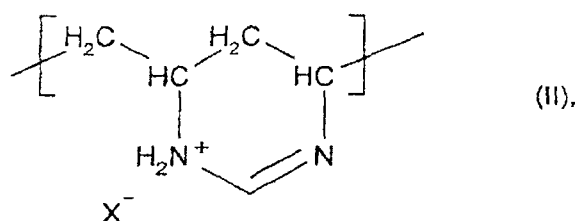
共聚物的水解。在酸的存在下完成水解的已水解共聚物是优选使用的。以聚合单元形式合并的乙烯基酰胺基团的水解程度为例如 1 至 98 摩尔%，通常为 10 至 98 摩尔%，优选为 20 至 60 摩尔%。

水解的共聚物含有例如：

(I) 1 至 98 摩尔%、优选 1 至 75 摩尔%的乙烯基酰胺单元，

(II) 1 至 98 摩尔%、优选 1 至 55 摩尔%的至少一种 3 至 8 个碳原子的单烯键式不饱和羧酸单元，以及

(III) 1 至 98 摩尔%、优选 1 至 55 摩尔%的乙烯基胺和/或下列通式的脒单元



其中 X 是阴离子，以及假如需要的话，

(IV) 最高为 30 摩尔%的不含脒基的其它单烯键式不饱和化合物单元。

特别优选的水解的聚合物含有：

(I) 5 至 70 摩尔%的乙烯基甲酰胺单元，

(II) 15 至 45 摩尔%的丙烯酸和/或甲基丙烯酸单元，和

(III) 10 至 50 摩尔%的以盐的形式存在的乙烯基胺和/或通式(II)的脒单元。

两性共聚物可携带过量的负电荷或正电荷，或者如果共聚物中存在数相等的阴离子和阳离子基团则可以是电中性的。取决于两性共聚物的电荷状态，由其制备的填料水浆可以是阴离子型、阳离子型、或如果两性共聚物包含等量的正电荷和负电荷则可以是电中性的。

优选使用的两性共聚物是在 pH 为 7 时电荷密度优选不大于 1meq/g 的共聚物（在阴离子和阳离子范围内）。

在实施例中，除非文中明显可见，百分数都以重量计。电泳淌度或 ξ 电势由激光光学方法测定。对于电泳淌度的测量而言，用 KCl 水溶液(例

如 10mmol)将试样稀释至 1 体积%以进行测量。所用测量仪器是来自 Malvern Instruments Ltd 的 Zetasizer 3000HS。

借助静态光散射法测量聚合物的摩尔质量 M_w 。该测量在 7.6 的 pH 值下在 10 毫摩尔的氯化钠水溶液中进行。

借助 ^{13}C -NMR 光谱分析法测定聚合物的组成。为此,对下列碳原子的信号进行积分。使用的溶剂是 D_2O 。

基团	信号位置[ppm]	范围
$-\text{COONa}$	185	A(丙烯酸根)
HCOO^-	172	A(甲酸根)
$-\text{NHCOH}$	164-174 ¹⁾	A(甲酰胺)
$-\text{N}=\text{CH}-\text{N}-$	152	A(脘)

¹⁾ 数个信号

以摩尔%形式表示的各个单体单元的比例可使用以下公式得到:

丙烯酸: $100 \cdot \text{A}(\text{丙烯酸根}) / [\text{A}(\text{丙烯酸根}) + \text{A}(\text{甲酸根}) + \text{A}(\text{甲酰胺}) + \text{A}(\text{脘})]$

乙烯基胺: $100 \cdot \text{A}(\text{甲酸根}) / [\text{A}(\text{丙烯酸根}) + \text{A}(\text{甲酸根}) + \text{A}(\text{甲酰胺}) + \text{A}(\text{脘})]$

乙烯基甲酰胺: $100 \cdot \text{A}(\text{甲酰胺}) / [\text{A}(\text{丙烯酸根}) + \text{A}(\text{甲酸根}) + \text{A}(\text{甲酰胺}) + \text{A}(\text{脘})]$

脘: $100 \cdot \text{A}(\text{脘}) / [\text{A}(\text{丙烯酸根}) + \text{A}(\text{甲酸根}) + \text{A}(\text{甲酰胺}) + \text{A}(\text{脘})]$

所用填料是沉淀白垩、沉淀碳酸钙(PCC)、重质碳酸钙(GCC)、高岭土以及所述填料的混合物。

实施例 1

先把 6g 12%浓度的含有 40 摩尔%乙烯基甲酰胺单元、30 摩尔%丙烯酸单元和 30 摩尔%乙烯基胺和脘单元并且分子量 M_w 约为 500000 的两

性共聚物水溶液放入烧杯中，然后用 30g 的水稀释。然后加入 150g 20%浓度的沉淀碳酸钙（PCC）在水中的浆液。在 PCC 浆液添加过程中以及之后，用 Heiltof 搅拌器以 1000 转/分钟(rpm)搅拌混合物。然后使混合物的 PH 值达到 8.5。用微量电泳法测定填料颗粒在 pH 为 8.5 和 pH 为 7 时的淌度。在这两个设定的 pH 下电泳淌度表现为轻微的负值。

实施例 2

先把 6g 12%浓度的含有 5 摩尔%乙烯基甲酰胺单元、45 摩尔%丙烯酸单元和 50 摩尔%乙烯基胺和脘单元并且分子量 Mw 约为 400000 的两性共聚物水溶液放入烧杯中，然后用 30g 的水稀释。然后加入 150g 20%浓度的沉淀碳酸钙（PCC）在水中的浆液。在 PCC 浆液添加过程中以及之后，用 Heiltof 搅拌器以 1000rpm 搅拌混合物。然后使混合物的 PH 值达到 8.5。借助微量电泳法测定填料颗粒在 pH 为 8.5 和 pH 为 7 时的淌度。在这两个设定的 pH 下电泳淌度表现为轻微的负值。

实施例 3

先把 6g 12%浓度的含有 70 摩尔%乙烯基甲酰胺单元、20 摩尔%丙烯酸单元和 10 摩尔%乙烯基胺和脘单元并且分子量 Mw 约为 700000 的两性共聚物水溶液放入烧杯中，然后用 30g 的水稀释。然后加入 150g 20%浓度的沉淀碳酸钙（PCC）在水中的浆液。在 PCC 浆液添加过程中以及之后，用 Heiltof 搅拌器以 1000rpm 搅拌混合物。然后使混合物的 PH 值达到 8.5。借助微量电泳法测定填料颗粒在 pH 为 8.5 和 pH 为 7 时的淌度。在这两个设定的 pH 下电泳淌度表现为轻微的负值。

实施例 4

先把 6g 12%浓度的含有 30 摩尔%乙烯基甲酰胺单元、40 摩尔%丙烯酸单元和 30 摩尔%乙烯基胺和脘单元并且分子量 Mw 约为 400000 的两性共聚物水溶液放入烧杯中，然后用 30g 的水稀释。然后加入 150g 20%浓度的沉淀碳酸钙（PCC）在水中的浆液。在 PCC 浆液添加过程中以及之后，用 Heiltof 搅拌器以 1000rpm 搅拌混合物。然后使混合物的 PH 值达到 8.5。借助微量电泳法测定填料颗粒在 pH 为 8.5 和 pH 为 7 时的淌度。

在这两个设定的 pH 下电泳淌度表现为轻微的负值。

实施例 5

先把 6g 12%浓度的含有 30 摩尔%乙烯基甲酰胺单元、30 摩尔%丙烯酸单元和 40 摩尔%乙烯基胺和脘单元并且分子量 Mw 约为 400000 的两性共聚物水溶液放入烧杯中，然后用 30g 的水稀释。然后加入 150g 20%浓度的沉淀碳酸钙 (PCC) 在水中的浆液。在 PCC 浆液添加过程中以及之后，用 Heiltof 搅拌器以 1000rpm 搅拌混合物。然后使混合物的 PH 值达到 8.5。借助微量电泳法测定填料颗粒在 pH 为 8.5 和 pH 为 7 时的淌度。在这两个设定的 pH 下电泳淌度表现为轻微的负值。

实施例 6

先把 6g 12%浓度的含有 30 摩尔%乙烯基甲酰胺单元、40 摩尔%丙烯酸单元和 30 摩尔%乙烯基胺和脘单元并且分子量 Mw 约为 500000 的两性共聚物水溶液放入烧杯中，然后用 30g 的水稀释。然后加入 150g 20%浓度的沉淀碳酸钙 (PCC) 在水中的浆液。在 PCC 浆液添加过程中以及之后，用 Heiltof 搅拌器以 1000rpm 搅拌混合物。然后使混合物的 PH 值达到 8.5。借助微量电泳法测定填料颗粒在 pH 为 8.5 和 pH 为 7 时的淌度。在这两个设定的 pH 下电泳淌度表现为轻微的负值。

实施例 7

先把 6g 12%浓度的含有 40 摩尔%乙烯基甲酰胺单元、30 摩尔%丙烯酸单元和 30 摩尔%乙烯基胺和脘单元并且分子量 Mw 约为 500000 的两性共聚物水溶液放入烧杯中，然后用 30g 的水稀释。然后加入 150g 20%浓度的沉淀碳酸钙 (PCC) 在水中的浆液。在 PCC 浆液添加过程中以及之后，用 Heiltof 搅拌器以 1000rpm 搅拌混合物。然后使混合物的 PH 值达到 8.5。借助微量电泳法测定填料颗粒在 pH 为 8.5 和 pH 为 7 时的淌度。在这两个设定的 pH 下电泳淌度表现为轻微的负值。

根据 JP -08059740-A 实施例 1 的对比例 1

先把 6g 12%浓度的含有 35 摩尔%结构式I的脘单元、20 摩尔%乙烯基甲酰胺单元、10 摩尔%乙烯基胺单元、5 摩尔%丙烯酸单元和 30 摩尔

%腈单元且摩尔质量 M_w 为 300000 道尔顿的两性共聚物水溶液放入烧杯中，然后用 30g 的水稀释。聚合物的特性粘度为 2.7dl/g（使用 Oswald 粘度计在 NaCl 含量为 0.1g/dl 的 NaCl 水溶液中于 25℃ 下进行测量）。

然后加入 150g 20%浓度的沉淀碳酸钙(PCC)在水中的浆液。在 PCC 浆液添加过程中以及之后，用 Heiltof 搅拌器以 1000rpm 搅拌混合物。然后使混合物的 PH 值达到 8.5。借助微量电泳法测定填料颗粒在 pH 为 8.5 和 pH 为 7 时的淌度。在这两个设定的 pH 下电泳淌度表现为轻微的负值。

含填料的纸的制造

A 型纸

实施例 8-14

在实验室碎浆机中对比率为 70/30、固体浓度为 4%的 TMP (热机械纸浆)和碎木料的混合物进行无污斑地打浆，直至达到 60-65 的游离度。原料的 pH 为 7 至 8。然后通过加水将经打浆的原料稀释至固体浓度为 0.35%。

为了测定上述填料水浆在含填料纸的制造中的特性，在各种情况下首先取 500ml 纸原料悬浮液，然后在各种情况下将依照实施例和对比例处理的浆液以及作为助留剂的阳离子聚丙烯酰胺(polymin KE 2020)计量加入这些纸浆中。基于纸原料悬浮液的固体含量，在各种情况下计量加入的助留剂的量为 0.01%的聚合物。借助几个预实验调整浆液的量，以使得使用该原料制造的纸张的灰分含量为 32%。还使用列于表 1 中的 20%浓度的沉淀碳酸钙(PCC 浆液)、重质碳酸钙(GCC 浆液)和高岭粘土制备纸张。

根据 ISO 5269/2 在 Rapid-Köthen 纸页成形器上制造纸张，纸张重量为 80g/m^2 ，然后将其在 90℃ 下干燥 7 分钟，然后在 200N/cm 的压区压力下研光。

A 型纸张的测试

在恒温 23℃和相对湿度 50%的空调室中贮存 12 小时后，根据 DIN 54540 测试该纸张的干断裂长度，根据 Bendtsen(ISO 5636-3)测试该纸张的孔隙率。使用 IGT 适印性测定仪(ISO 3783)测定抗汽斑性。结果示于表 1 中。

B 型纸

实施例 15 - 20

在实验室碎浆机中对比率为 70/30 以及固体浓度为 4% 的漂白的桦木硫酸盐和漂白的松木亚硫酸盐混合物进行无污斑地打浆，直至达到 55-60 的游离度。然后将荧光增白剂 (Blankophor® PSG) 和阳离子淀粉 (HiCat 5163A) 添加到该打浆原料中。在喷射蒸煮器中于 130℃ 下以 10% 浓度淀粉浆液的形式进行阳离子淀粉蒸煮，停留时间为 1 分钟。基于纸原料悬浮液的固体含量，计量加入的荧光增白剂的量为 0.5% 的商品。基于纸原料悬浮液的固体含量，计量加入的阳离子淀粉的量为 0.5% 的淀粉。原料的 pH 为 7 至 8。然后通过加水将经打浆的原料稀释至固体浓度为 0.35%。

为了测定上述填料水浆在含填料纸的制造中的特性，在各种情况下首先取 500ml 纸原料悬浮液，然后在各种情况下将依照实施例和对比例处理的浆液以及作为助留剂的阳离子聚丙烯酰胺 (polymin KE 2020) 计量加入这些纸浆中。基于纸原料悬浮液的固体含量，在各种情况下计量加入的助留剂的量为 0.01% 的聚合物。借助几个预实验调整浆液的量，以使得使用该原料制造的纸张的灰分含量为 20%。还使用列于表 2 中的 20% 浓度的沉淀碳酸钙 (PCC 浆液)、重质碳酸钙 (GCC 浆液) 制备纸张。

根据 ISO 5269/2 在 Rapid-Köthen 纸页成形器上制造纸张，纸张重量为 80g/m²，然后将其在 90℃ 下干燥 7 分钟。

B 型纸张的测试

在恒温 23℃ 和相对湿度 50% 的空调室中贮存 12 小时后，根据 DIN 54540 测试纸张的干断裂长度，根据 DIN 54516 测试内部强度。使用 Elrepho SF 400 型分光光度计根据 DIN 5033 测定 CIE 白度。结果示于表 2 中。

表 1

根据以下实施例的浆液示例		干断裂长度 (m)	孔隙率 (ml/min)	IGT
8	1	2213	1675	非常好
9	2	2086	1789	非常好
10	3	2016	1811	非常好
11	4	1987	1698	好
12	5	2123	1678	非常好
13	6	2097	1756	非常好
14	7	2145	1541	非常好
对比例				
没有进行预处理的 PCC 浆液		1356	1734	差
没有进行预处理的 GCC 浆液		1247	1876	差
没有进行预处理的高岭土-粘土浆液		1415	1476	差
根据对比例 1 的浆液		1745	1701	中等

表 2

根据以下实施例的浆液示例		干断裂长度 (m)	CIE 白度	内部强度 [N]
15	1	4176	114.6	23.4
16	2	4098	112.5	22.8
17	3	3987	113.5	22.6
18	4	4123	111.4	23.7
19	5	4076	113.6	23.2
20	6	3951	118.8	22.1
对比例				
没有进行预处理的 PCC 浆液		3285	110.7	15.6
没有进行预处理的 GCC 浆液		3020	119.4	15.2
对比例 1 的浆液		3675	111.2	17.8