



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101351595 B

(45) 授权公告日 2011. 09. 21

(21) 申请号 200680050059. 5

US 20030139517 A1, 2003. 07. 24, 全文 .

(22) 申请日 2006. 11. 21

CN 1387596 A, 2002. 12. 25, 权利要求 1、14、
17, 说明书第 4 页 .

(30) 优先权数据

05113091. 2 2005. 12. 30 EP

EP 0490425 A1, 1991. 11. 28, 全文 .

CN 1238019 A, 1999. 12. 08, 全文 .

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2008. 06. 30

CN 1314962 A, 2001. 09. 26, 全文 .

US 4066495 A, 1978. 01. 03, 全文 .

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/SE2006/050496 2006. 11. 21

审查员 丛丰

(87) PCT 申请的公布数据

W02007/078245 EN 2007. 07. 12

(73) 专利权人 阿克佐诺贝尔股份有限公司

地址 荷兰阿纳姆

(72) 发明人 F · 索利亚哥 J · 卡朗 B · 约翰松

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 陈宙

(51) Int. Cl.

D21H 21/10 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1675432 A, 2005. 09. 28, 权利要求 1、2,
说明书第 3、4 页 .

权利要求书 1 页 说明书 16 页

(54) 发明名称

纸的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制造纸的方法, 包括 : 提供含有纤维素纤维的含水悬浮体, 在所有高剪切位点之后向所述悬浮体中添加阳离子多糖和作为阴离子聚合物的聚合物 P2, 将得到的悬浮体脱水以形成纸。

1. 一种制造纸的方法,包括:
 - (i) 提供含有纤维素纤维的含水悬浮体;
 - (ii) 在所有高剪切位点之后向所述悬浮体中添加:
聚合物 P1,其为水溶性阳离子丙烯酰胺基聚合物,重均分子量为至少 500,000;
阳离子多糖,其具有 0.005 ~ 1.0 范围内的置换度 DS_c ;和
聚合物 P2,其为阴离子聚合物,选自 a) 包含平均颗粒尺寸为 1 ~ 10nm 的阴离子二氧化硅基颗粒的阴离子二氧化硅基聚合物;和 b) 阴离子丙烯酰胺基聚合物;和
 - (iii) 将得到的悬浮体脱水以形成纸。
2. 一种制造纸的方法,包括:
 - (i) 提供含有纤维素纤维的含水悬浮体;
 - (ii) 在所有高剪切位点之后向所述悬浮体中添加由以下各项组成的助滤助留剂:
阳离子多糖,其具有 0.005 ~ 1.0 范围内的阳离子置换度;和
聚合物 P2,其为阴离子聚合物,选自 a) 包含平均颗粒尺寸为 1 ~ 10nm 的阴离子二氧化硅基颗粒的阴离子二氧化硅基聚合物;和 b) 阴离子丙烯酰胺基聚合物;和
 - (iii) 将得到的悬浮体脱水以形成纸。
3. 如权利要求 1-2 任一所述的方法,其中所述阳离子多糖是阳离子淀粉。
4. 如权利要求 1 和 2 任一所述的方法,其中所述阳离子多糖具有 0.02 ~ 0.3 范围内的置换度 DS_c 。
5. 如权利要求 1 和 2 任一所述的方法,其中所述阳离子多糖具有在 0.05 ~ 6.0meq/g 范围内的阳离子电荷密度。
6. 如权利要求 1 和 2 任一所述的方法,其中所述阳离子多糖具有高于 500,000 的分子量。
7. 如权利要求 1 和 2 任一所述的方法,其中所述聚合物 P2 是包含平均颗粒尺寸为 1 ~ 10nm 的阴离子二氧化硅基颗粒的阴离子二氧化硅基聚合物。
8. 如权利要求 1 和 2 任一所述的方法,其中所述聚合物 P2 是硅酸或硅酸盐基聚合物。
9. 如权利要求 1 和 2 任一所述的方法,其中所述聚合物 P2 包含硅胶基颗粒。
10. 如权利要求 1 和 2 任一所述的方法,其中所述聚合物 P2 是丙烯酰胺基聚合物。
11. 如权利要求 1 和 2 任一所述的方法,其中高剪切位点包括泵送和净化步骤,并且获得的悬浮体被进料到流浆箱,其将悬浮体喷射到成形网上以滤水形成纸。
12. 如权利要求 11 所述的方法,其中泵送和净化步骤包括风扇式泵、压力筛和中心筛。
13. 如权利要求 11 所述的方法,其中高剪切的最后位点发生在中心筛上。

纸的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种纸的制造方法,更具体地,本发明涉及一种纸的制造方法,其包括在所有高剪切位点之后向纤维素含水悬浮体中添加阳离子淀粉和聚合物 P2 以及将得到的悬浮体脱水而形成纸的步骤。

背景技术

[0002] 在造纸领域中,将含有纤维素纤维以及任选的填料和添加剂的含水悬浮体(被称为浆料)通过对其施加高剪切力的泵、筛和净化器而进料到流浆箱中,所述流浆箱将所述浆料喷射到成形网上。水通过所述成形网从所述浆料中排出,从而在所述网上形成湿纸页,所述纸页在所述造纸机的干燥部中被进一步脱水和干燥。通常在所述浆料流的不同位置加入助滤助留剂,以有助于滤水和提高细颗粒(如细纤维)、填料和添加剂对纤维素纤维的吸附,从而它们与所述纤维一起被保留在所述网上。通常使用的助滤助留剂的实例包括有机聚合物、无机材料及它们的组合。

[0003] EP 0234513A1、WO 91/07543A1、WO 95/33097A1 和 WO 01/34910A1 公开了阳离子淀粉和阴离子聚合物在造纸工艺中的应用。然而,其中却没有公开在所有高剪切位点之后向所述悬浮体中添加这两种组分的技术方案。

[0004] 能够提供进一步改进滤水、保留和成形性能的造纸方法将是有利的。

发明内容

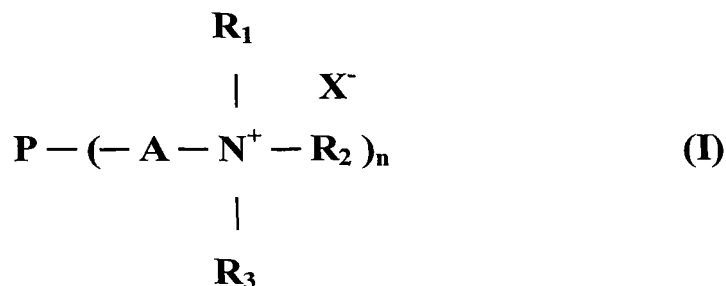
[0005] 根据本发明已发现:在不对保留性能和纸成形性能造成重大损害的情况下、或者甚至对保留性能和纸成形性能有所改进的情况下,通过一种制造纸的方法可以改进滤水性能,所述方法包括:(i) 提供含有纤维素纤维的含水悬浮体;(ii) 在所有高剪切位点之后向所述悬浮体中添加阳离子多糖和作为阴离子聚合物的聚合物 P2 ;和 (iii) 将得到的悬浮体脱水以形成纸。本发明改进了由各种类型的浆料、特别是含有机械或再循环纸浆的浆料和具有高含量的盐(高导电率)和胶体物质的浆料造纸过程中的滤水和保留性能都有改善,以及改进了在采用高度白水封闭、即扩展的白水再循环和有限的淡水供应的造纸工艺中的滤水和保留性能。因此,本发明使得可以提高造纸机的速度和采用低用量的聚合物来实现相应的滤水和 / 或保留效果,从而实现改进的造纸方法和经济效益。

[0006] 这里用到的术语“助滤助留剂”指的是两种或更多种组分,其中当被添加到纤维素含水悬浮体中时,与不添加所述两种或更多种组分时得到的结果相比,实现了更好的滤水和保留性能。

[0007] 根据本发明的所述阳离子多糖可以选自本领域中已知的任何多糖,包括例如淀粉、瓜尔胶、纤维素、壳质、壳聚糖、多聚糖、半乳聚糖、葡聚糖、黄原胶、果胶、甘露聚糖、糊精、优选淀粉和瓜尔胶。适合的淀粉的实例包括马铃薯、玉米、小麦、木薯、大米、蜡质种玉米、大麦等。适合的所述阳离子多糖是水分散性的,或者优选为水溶性的。

[0008] 根据本发明的特别适合的多糖包括那些包含下列结构通式 (I) 的多糖:

[0009]



[0010] 其中,P是多糖的残基;A是连接N与所述多糖残基的基团,适合地为包含C和H原子以及任选的O和/或N原子的原子链,通常为具有2~18个、适合地为2~8个碳原子的亚烷基,任选地被一个或多个杂原子(如O或N)间隔或取代,如亚烷氧基或羟基亚丙基(-CH₂-CH(OH)-CH₂-);R₁、R₂和R₃分别是H,或者优选地为具有1~3个、适合地1或2个碳原子的烃基、适合地为烷基;n是约2~约300,000、适合地为5~200,000和优选地为6~125,000的整数,或者作为选择地,R₁、R₂和R₃与N一起形成了含有5~12个碳原子的芳基;以及X⁻是阴离子抗衡离子,通常是卤化物离子,如氯离子。

[0011] 根据本发明的阳离子多糖还可以含有阴离子基团,优选为以较小的含量含有阴离子基团。这种阴离子基团可以借助于化学处理的方法引入到多糖,或者存在于所述天然多糖中。

[0012] 尤其取决于所使用的聚合物的类型,所述阳离子多糖的重均分子量可以在宽范围内变化,并且通常为至少约5,000,经常为至少10,000,更经常为大于150,000,通常为大于500,000,适合地为大于约700,000,优选为大于约1,000,000,以及最优选为大于约2,000,000。上限不是关键的,其可以是约200,000,000,通常为150,000,000,适合地为100,000,000。

[0013] 尤其取决于所使用的聚合物的类型,所述阳离子多糖可以具有在宽范围内变化的阳离子置换度(DS_c);DS_c可以为0.005~1.0,通常为0.01~0.5,适合地为0.02~0.3,优选地为0.025~0.2。

[0014] 通常地,所述阳离子多糖的电荷密度在0.05~6.0meq/g干聚合物的范围之间,适合地在0.1~5.0范围之间和优选地在0.2~4.0范围之间。

[0015] 根据本发明的所述聚合物P2是阴离子聚合物,其可以选自无机和有机阴离子聚合物。适合的聚合物P2的实例包括水溶性和水分散性无机和有机阴离子聚合物。

[0016] 适合的聚合物P2的实例包括基于硅酸和硅酸盐的无机阴离子聚合物,即阴离子二氧化硅基聚合物。适合的阴离子二氧化硅基聚合物可以通过含硅化合物例如硅酸类和硅酸盐类的缩聚反应来制备,其可以进行均聚或共聚反应。优选地,所述阴离子二氧化硅基聚合物包含处于胶体颗粒尺寸范围内的阴离子二氧化硅基颗粒。阴离子二氧化硅基颗粒通常以含水胶体分散液、即所谓的溶胶的形式供应。所述二氧化硅基溶胶可以被改性和包含其它元素,例如铝、硼、氮、锆、镓和钛,它们可以存在于水相和/或所述二氧化硅基颗粒中。适合的阴离子二氧化硅基颗粒的实例包括聚硅酸、聚硅酸微凝胶、聚硅酸盐、聚硅酸盐微凝胶、硅胶、铝改性硅胶、聚铝硅酸盐、聚铝硅酸盐微凝胶、聚硼硅酸盐等。适合的阴离子二氧化硅基颗粒的实例包括在美国专利4,388,150、4,927,498、4,954,220、4,961,825、4,980,025、5,127,994、5,176,891、5,368,833、5,447,604、5,470,435、5,543,014、

5, 571, 494、5, 573, 674、5, 584, 966、5, 603, 805、5, 688, 482 和 5, 707, 493 中公开的那些颗粒,其并入这里作为参考。

[0017] 适合的阴离子二氧化硅基颗粒的实例包括具有平均颗粒尺寸低于约 100nm、优选地低于约 20nm 和更优选地为约 1 ~ 约 10nm 的那些。如二氧化硅化学中常见的,所述颗粒尺寸指的是可以为聚集或非聚集的主颗粒平均尺寸。优选地,所述阴离子二氧化硅基聚合物包含聚集的阴离子二氧化硅基颗粒。所述二氧化硅基颗粒的比表面积适合地为至少 50m²/g, 优选地为至少 100m²/g。通常地,所述比表面积可以高达 1700m²/g, 和优选地高达 1000m²/g。在对存在于所述样品中、可能干扰所述滴定的任何化合物(如铝和硼类化合物)适当去除或调整之后,所述比表面积通过如 G. W. Sears 在《分析化学》(Analytical Chemistry)1956 年第 28 卷第 12 期、1981-1983 页和在美国专利 5, 176, 891 中所述的 NaOH 滴定法来进行测量。由此,所给出的面积表示所述颗粒的平均比表面积。

[0018] 在本发明的一个优选具体实施方式中,所述阴离子二氧化硅基颗粒具有 50 ~ 1000m²/g、更优选为 100 ~ 950m²/g 范围之间的比表面积。优选地,所述二氧化硅基颗粒存在于具有 8 ~ 50%、优选 10 ~ 40% 范围之间的 S 值、包含具有 300 ~ 1000m²/g、适合地为 500 ~ 950m²/g 和优选地为 750 ~ 950m²/g 的比表面积的二氧化硅基颗粒的溶胶中,如上所述这种溶胶可以被改性。所述 S 值如 Iler 和 Dalton 在《物理化学学报》1956 年第 60 卷第 955-957 页 (Iler&Dalton in J. Phys. Chem. 60(1956), 955-957) 中所描述的那样进行测量和计算。所述 S 值表示聚集度或微凝胶的形成程度,并且 S 值越低,表明聚集度越高。

[0019] 在本发明的还一个优选具体实施方式中,所述二氧化硅基颗粒具有高比表面积,适合地为大于约 1000m²/g。所述比表面积可以为 1000 ~ 1700m²/g、优选地 1050 ~ 1600m²/g。

[0020] 适合的聚合物 P2 的另一些实例包括通过烯键式不饱和阴离子或潜阴离子单体、或优选地、包含一种或多种烯键式不饱和阴离子或潜阴离子单体和任选的一种或多种其它烯键式不饱和单体的单体混合物聚合来得到的水溶性和水分散性有机阴离子聚合物。优选地,所述烯键式不饱和单体是水溶性的。适合的阴离子和潜阴离子单体的实例包括烯键式不饱和羧酸及其盐、烯键式不饱和磺酸及其盐,例如,上述那些化合物中的任何一种。所述单体混合物可以含有一种或多种水溶性烯键式不饱和非离子单体。适合的可共聚的非离子单体的实例包括丙烯酰胺和上述的非离子丙烯酰胺基和丙烯酸酯基单体和乙烯基胺。所述单体混合物还可以包含一种和多种水溶性的烯键式不饱和阳离子和潜阳离子单体,优选以较小的含量包含所述阳离子单体。适合的可共聚的阳离子单体的实例包括由上述结构通式 (I) 表示的单体和二烯丙基二烷基卤化铵,如二烯丙基二烷基氯化铵。所述单体混合物还可以包含一种或多种多官能交联剂。所述单体混合物中存在多官能交联剂赋予了制备水分散性聚合物 P2 的可能性。适合的多官能交联剂的实例包括上述的多官能交联剂。这些交联剂可以以上述的用量使用。适合的水分散性有机阴离子聚合物的实例包括那些在美国专利 5, 167, 766 中公开的聚合物,其将合并在这里作为参考。优选的可共聚的单体的实例包括(甲基)丙烯酰胺,优选的聚合物 P2 的实例包括水溶性和水可分散的阴离子丙烯酰胺基聚合物。

[0021] 根据本发明作为有机阴离子聚合物、优选为水溶性有机阴离子聚合物的所述聚合物 P2,具有至少约 500, 000 的重均分子量。通常地,所述重均分子量至少为约 1, 000, 000,

适合地为至少约 2,000,000 和优选地为至少约 5,000,000。上限不是关键的,可以为约 50,000,000,通常为 30,000,000。

[0022] 作为有机阴离子聚合物的所述聚合物 P2 可以具有小于约 14meq/g、适合地小于约 10meq/g、优选地小于约 4meq/g 的电荷密度。适合地,所述电荷密度在约 1.0 ~ 约 14.0meq/g 范围之内,优选地在约 2.0 ~ 约 10.0meq/g 的范围之内。

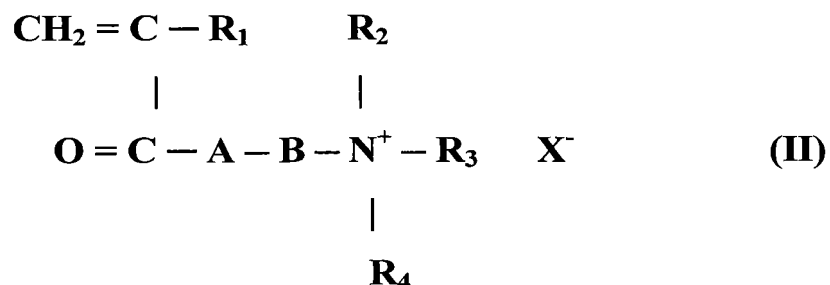
[0023] 在本发明的一个具体实施方式中,用于生产纸的所述方法还包括在所有高剪切位点之后向所述悬浮体中添加作为阳离子聚合物的聚合物 P1。

[0024] 根据本发明的任选的聚合物 P1 是具有适合地为至少 2.5meq/g、优选地为至少 3.0meq/g 的电荷密度的阳离子聚合物。适合地,所述电荷密度在约 2.5 ~ 10.0 范围之内,优选地在 3.0 ~ 8.5meq/g 的范围之内。

[0025] 所述聚合物 P1 可以选自无机和有机阳离子聚合物。优选地,所述聚合物 P1 是水溶性的。适合的聚合物 P1 的实例包括聚铝化合物,如聚氯化铝、聚硫酸铝、含有氯离子和硫酸根离子的聚铝化合物、聚铝硅酸盐-硫酸盐,及它们的混合物。

[0026] 适合的聚合物 P1 的再一些实例包括阳离子有机聚合物,如阳离子丙烯酰胺基聚合物、聚(二烯丙基二烷基卤化铵)(如聚(二烯丙基二甲基氯化铵))、聚乙烯亚胺类、聚酰胺基胺类、聚胺类和乙烯胺基聚合物。适合的阳离子有机聚合物的实例包括通过水溶性烯键式不饱和阳离子单体、或优选地,包含一种或多种水溶性烯键式不饱和阳离子单体和任选的一种或多种其它的水溶性烯键式不饱和单体的单体混合物进行聚合反应而制备的聚合物。适合的水溶性烯键式不饱和阳离子单体的实例包括二烯丙基二烷基卤化铵,如二烯丙基二甲基氯化铵,以及用下述结构通式 (II) 表示的阳离子单体:

[0027]



[0028] 其中, R_1 是 H 或 CH_3 ; R_2 和 R_3 分别是 H, 或优选地为具有 1 ~ 3 个碳原子、优选 1 ~ 2 个碳原子的烃基、适合地为烷基; A 是 O 或 NH; B 是具有 2 ~ 8 个碳原子、适合地为 2 ~ 4 个碳原子的烷基或亚烷基、或者羟基亚丙基; R_4 是 H, 或优选为具有 1 ~ 4 个碳原子、优选具有 1 ~ 2 个碳原子的烃基、适合地为烷基、或者含有芳基、适合地苯基或取代苯基的取代基,其可以借助通常具有 1 ~ 3 个碳原子、适合地 1 ~ 2 个碳原子的亚烷基与所述氮相连,适合的 R_4 包括苄基 ($-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$); 以及 X^- 是阴离子抗衡离子,通常是卤化物阴离子,如氯离子。

[0029] 用结构通式 (II) 表示的适合单体的实例包括通过用氯甲烷或苄基氯处理(甲基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯,如(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯和(甲基)丙烯酸二甲基氨基羟丙酯;以及二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺,如二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺和二乙基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺得到的季盐单体。优选的具有所述通式 (II) 的阳离子单体包括丙烯酸二甲基氨基乙酯甲基氯季盐、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯甲

基氯季盐、丙烯酸二甲基氨基乙酯苄基氯季盐和甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯苄基氯季盐。

[0030] 所述单体混合物可以含有一种或多种水溶性烯键式不饱和非离子单体。适合的可共聚的非离子单体的实例包括丙烯酰胺和丙烯酰胺基单体,如甲基丙烯酰胺、N-烷基(甲基)丙烯酰胺、如N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N-正丙基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-正丁基(甲基)丙烯酰胺、N-叔丁基(甲基)丙烯酰胺、N-异丁基(甲基)丙烯酰胺;N-烷氧基烷基(甲基)丙烯酰胺,例如N-正丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-异丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺;N,N-二烷基(甲基)丙烯酰胺,例如N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺;二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺;丙烯酸酯基单体,如(甲基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯;以及乙烯胺。所述单体混合物还可以包含一种或多种水溶性的烯键式不饱和阴离子或潜阴离子单体,优选较少量的。此处使用的术语“潜阴离子单体”是指具有潜在的可离子化基团的单体,当所述基团被包含在聚合物中应用于所述纤维素悬浮体中时其变为阴离子。适合的可共聚的阴离子和潜在阴离子单体的实例包括烯键式不饱和羧酸及其盐,如(甲基)丙烯酸及其盐,适合的如(甲基)丙烯酸钠;烯键式不饱和磺酸及其盐,如2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸盐、(甲基)丙烯酸磺基乙基酯、乙烯基磺酸及其盐、苯乙烯磺酸盐;对乙烯基苯酚(羟基苯乙烯)及其盐。优选的可共聚的单体的实例包括丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺,即(甲基)丙烯酰胺,以及优选的阳离子有机聚合物的实例包括阳离子丙烯酰胺基聚合物,即由包含一种或多种丙烯酰胺和丙烯酰胺基单体的单体混合物制备的阳离子聚合物。

[0031] 以阳离子有机聚合物形式存在的所述聚合物P1可以具有至少10,000、经常为至少50,000的重均分子量。更经常地,其为至少100,000、通常为至少约500,000、适合地为至少约1,000,000和优选地为大于约2,000,000。上限不是关键的,可以为约30,000,000,通常为20,000,000。

[0032] 根据本发明的优选助滤助留剂的实例包括:

[0033] (i) 阳离子多糖为阳离子淀粉,和聚合物P2为阴离子二氧化硅基颗粒;

[0034] (ii) 阳离子多糖为阳离子淀粉,和聚合物P2为水溶性或水分散性阴离子丙烯酰胺基聚合物;

[0035] (iii) 聚合物P1为阳离子丙烯酰胺基聚合物,阳离子多糖为阳离子淀粉,和聚合物P2为阴离子二氧化硅基颗粒;

[0036] (iv) 聚合物P1为阳离子聚铝化合物,阳离子多糖为阳离子淀粉,和聚合物P2为阴离子二氧化硅基颗粒;

[0037] (v) 聚合物P1为阳离子丙烯酰胺基聚合物,阳离子多糖为阳离子淀粉,和聚合物P2为水溶性或水分散性阴离子丙烯酰胺基聚合物;

[0038] 根据本发明,所述阳离子多糖、聚合物P2和任选的聚合物P1是在所述纤维素含水悬浮体通过高机械剪切的所有步骤之后和滤水之前添加到所述纤维素含水悬浮体中的。高剪切步骤的实例包括泵送和净化步骤。例如,当所述纤维素悬浮体流过风扇式泵、压力筛和中心筛时,包括这种剪切步骤。适合地,高切切的最后位点发生在中心筛上,以及,因此将所述阳离子多糖、聚合物P2和任选的聚合物P1适当地在所述中心筛之后被添加。优选地,在添加所述阳离子多糖、聚合物P2和任选的聚合物P1之后,所述纤维素悬浮体被进料到流浆箱,其将所述悬浮体喷射到所述成形网上以滤水。

[0039] 在本发明的所述方法中可能希望进一步包括其它材料。优选地,在所述纤维素悬浮体通过高剪切的终点之前,将这些材料添加到其中。这些其它材料的实例包括水溶性有机聚合物凝结剂,如阳离子聚胺、聚酰胺基胺类、聚乙烯亚胺、双氰胺缩聚物和低分子量、高度阳离子的乙烯基加成聚合物,以及无机凝结剂,如铝化合物,如明矾和聚铝化合物。

[0040] 所述阳离子多糖、聚合物 P2 和任选的聚合物 P1 可以被单独添加到所述纤维素悬浮体中。在一个具体实施方式中,所述阳离子多糖在添加聚合物 P2 之前被添加到所述纤维素悬浮体中。在另一个具体实施方式中,所述聚合物 P2 在所述阳离子多糖之前被添加到所述纤维素悬浮体中。优选地,所述阳离子多糖在添加聚合物 P2 之前被添加到所述纤维素悬浮体中。如果使用聚合物 P1,它可以在添加所述阳离子多糖之前、同时或之后被添加到所述纤维素悬浮体中。优选地,聚合物 P1 在添加所述阳离子多糖之前或同时被添加到所述纤维素悬浮体中。聚合物 P1 可以在添加所述聚合物 P2 之前或之后被添加到所述纤维素悬浮体中。优选地,聚合物 P1 在所述聚合物 P2 之前被添加到所述纤维素悬浮体中。

[0041] 根据本发明的所述阳离子多糖、聚合物 P2 和任选的聚合物 P1 可以在宽范围内变化的量添加到将要脱水的所述纤维素悬浮体中。通常地,与不添加这些物质得到的结果相比,以可实现更好的滤水与保留性能的量添加所述阳离子多糖、聚合物 P2 和任选的聚合物 P1。

[0042] 以干燥纤维素悬浮体上的干聚合物计算,所述阳离子多糖通常以至少约 0.001 重量%、经常为至少约 0.005 重量%的量添加,以及上限通常为约 5.0 重量%,适合地为约 2.0 重量%和优选地为约 1.5 重量%。

[0043] 类似地,以干燥纤维素悬浮体上的干聚合物或干 SiO_2 计算,所述聚合物 P2 通常以至少约 0.001 重量%、经常为至少约 0.005 重量%的量添加,以及上限通常为约 2.0 重量%,适合地为约 1.5 重量%。

[0044] 类似地,以干燥悬浮体上的干聚合物计算,所述任选的聚合物 P1,如果被使用,通常以至少约 0.001 重量%、经常为至少约 0.005 重量%的量添加,以及上限通常为约 2.0 重量%,和适合地为约 1.5 重量%。

[0045] 本发明的所述方法可应用于所有造纸工艺和纤维素悬浮体,以及它在由具有高电导率的浆料造纸中是特别有用的。在这种情况下,在所述成形网上脱水的浆料的所述电导率通常为至少约 1.5mS/cm;优选地为至少 3.5mS/cm;和更优选地为至少 5.0mS/cm。电导率可以通过如 Christian Berner 提供的 WTW LF 539 仪器这样的标准设备来测量。

[0046] 本发明进一步包括造纸方法,其中白水被广泛地再循环或回流,即采用高度白水封闭,例如,其中以所生产的每吨干纸计使用 0 ~ 30 吨的淡水,通常以每吨纸计少于 20 吨,优选为少于 15 吨,更优选为少于 10 和特别为少于 5 吨的淡水。在所述方法的任何步骤中可以引入淡水,例如,淡水可以与纤维素纤维混合从而形成纤维素悬浮体,以及淡水可以与浓的纤维素悬浮体混合以稀释它,从而形成稀的纤维素悬浮体,在所有高剪切位点之后向其中添加所述阳离子多糖、聚合物 P2 和任选的聚合物 P1。

[0047] 根据本发明的所述方法被用于纸的生产。这里用到的术语“纸”,当然不仅包括纸张和纸制品,而且还包括其它页状制品,例如板和纸板,以及它们的制品。所述方法可以用于由不同类型的纤维素纤维悬浮体制造纸的生产中,并且基于干物质,所述悬浮体应该优选包含至少 25 重量%和更优选至少 50 重量%的所述纤维。所述悬浮体可以基于来自化学

浆（如硫酸盐和亚硫酸盐纸浆）、热磨机械浆、化学预热机械浆、有机溶剂浆、匀浆机浆或源自硬木和软木的磨木浆的纤维、或源自一年生植物，如象草、甘蔗渣、亚麻、稻草等的纤维，以及还可以用于基于再循环纤维的悬浮体。本发明优选应用于由含木料的悬浮体制造纸的方法中。

[0048] 所述悬浮体还包含传统类型的矿物填料，如高岭土、粘土、二氧化钛、石膏、滑石以及天然和合成的碳酸钙（如白垩、研磨大理石、研磨碳酸钙和沉淀碳酸钙）。所述浆料当然还可以包含传统类型的造纸添加剂，如湿强剂、上浆剂（如基于松香、乙烯酮二聚物、乙烯酮多聚物、烯基琥珀酸酐的那些）等。

[0049] 优选地，本发明被用于生产含木料的纸和基于再循环纤维（如 SC、和 LWC）的纸以及不同类型的书和新闻用纸张的造纸机中，以及用于生产无木料的印刷和书写纸的造纸机中，术语无木料指的是含木料的纤维少于约 15%。本发明的优选应用的实例包括由含有至少 50 重量%的机械和 / 或再循环纤维的纤维素悬浮体制造纸和多层纸的层。优选地，本发明被用于运转速度为 300 ~ 3000m/min、更优选为 500 ~ 2500m/min 的造纸机。

[0050] 本发明通过下面的实施例进行进一步的说明，然而，本发明并不打算受到这些实施例的限制。除非另有说明，否则份和 % 分别指的是重量份和重量 %。

[0051] 实施例

[0052] 下列组分用于所述实施例：

[0053] C-PAM：代表聚合物 P1。通过丙烯酰胺（60mol%）与丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵（40mol%）聚合而制备的阳离子丙烯酰胺基聚合物，所述聚合物具有约 3,000,000 的重均分子量和约 3.3meq/g 的阳离子电荷密度。

[0054] C-PS1：采用 2,3-羟丙基三甲基氯化铵改性至阳离子置换度 (DS_C) 为 0.05 并且阳离子电荷密度为约 0.3meq/g 的阳离子淀粉。

[0055] C-PS2：采用 2,3-羟丙基三甲基氯化铵改性至阳离子置换度 (DS_C) 为 0.11 并且阳离子电荷密度为约 0.6meq/g 的阳离子淀粉。

[0056] 二氧化硅：代表聚合物 P2。以胶体铝改性的硅溶胶的形式的硅酸阴离子无机缩聚物，所述硅溶胶具有的 S 值约为 21 和含有比表面积为约 800m²/g 的二氧化硅基颗粒。

[0057] A-PAM：代表聚合物 P2。通过丙烯酰胺（80mol%）与丙烯酸（20mol%）的聚合而制备的阴离子丙烯酰胺基聚合物，所述聚合物具有约 12,000,000 的重均分子量和约 2.6meq/g 的阴离子电荷密度。

[0058] A-X-PAM：代表聚合物 P2。通过丙烯酰胺（30mol%）与丙烯酸（70mol%）的聚合而制备的阴离子交联的丙烯酰胺基聚合物，所述聚合物具有约 100,000 的重均分子量和约 8.0meq/g 的阴离子电荷密度。

[0059] 实施例 1

[0060] 滤水性能借助于动态滤水分析仪 (DDA, 得自瑞典 Akribi 公司) 来进行评价。其测量当移开插塞，并向与浆料所在侧相对的网的那侧施加真空时通过网排出一定体积的浆料的时间。

[0061] 保留性能借助于浊度计（得自瑞士 Novasina 公司），通过测量由排出所述浆料而得到的滤液、白水的混浊度来进行评价。所述混浊度以 NTU（浊度单元）为单位进行测量。

[0062] 用于所述测试的所述浆料基于 75% TMP 和 25% DIP 纤维材料，以及来自新闻用纸

造纸机的漂白水。浆料稠度为 0.76%。所述浆料的电导率为 1.5mS/cm, 以及 pH 是 7.1。

[0063] 为了模拟在所有高剪切位点之后的添加, 在折流容器中以不同的搅拌器速度搅拌所述浆料。根据下面的步骤进行搅拌和添加:

[0064] (i) 1000rpm 下搅拌 25 秒;

[0065] (ii) 2000rpm 下搅拌 10 秒;

[0066] (iii) 1000rpm 下搅拌 15 秒, 同时进行添加, 以及

[0067] (iv) 将所述浆料脱水, 同时自动记录脱水的时间。

[0068] 向所述浆料的添加如下进行: 在脱水之前 25 或 15 秒进行第一次添加 (5、10 或 15kg/t 的添加水平); 和在脱水之前 5 秒进行第二次添加 (5、10 或 15kg/t 的添加水平)。

[0069] 表 1 表示在不同添加位点的脱水效果。所述阳离子淀粉的添加水平以干浆料体系的干产物来计算, 而所述二氧化硅基颗粒以 SiO_2 来计算并基于干浆料体系。

[0070] 测试 1 号表示没有任何添加剂的结果。测试 2 号~6 号、8 号、10 号~14 号和 16 号说明了用于比较的方法 (参考), 以及测试 7 号、9 号、15 号和 17 号说明了根据本发明的方法。

[0071] 表 1

[0072]

测试号	第一次添加	第二次添加	添加时间 [s] 第一次 / 第二次	添加水平 [kg/t] 第一次 / 第二次	脱水时间 [s]	混浊度 [NTU]
1	-	-	-	-	85.2	132
2	C-PS1	二氧化硅	25/-	10/-	73.2	62
3	C-PS1	二氧化硅	15/-	10/-	54.8	61
4	C-PS1	二氧化硅	25/-	15/-	81.6	70
5	C-PS1	二氧化硅	15/-	15/-	57.1	57
6	C-PS1	二氧化硅	25/5	10/0.5	54.5	53
7	C-PS1	二氧化硅	15/5	10/0.5	46.4	61
8	C-PS1	二氧化硅	25/5	15/0.5	49.9	59
9	C-PS1	二氧化硅	15/5	15/0.5	38.2	62
10	C-PS2	二氧化硅	25/-	5/-	57.5	66
11	C-PS2	二氧化硅	15/-	5/-	51.7	61
12	C-PS2	二氧化硅	25/-	10/-	48.7	59
13	C-PS2	二氧化硅	15/-	10/-	36.6	52
14	C-PS2	二氧化硅	25/5	5/0.5	52.9	61
15	C-PS2	二氧化硅	15/5	5/0.5	48.7	52

16	C-PS2	二氧化硅	25/5	10/0.5	28.3	43
17	C-PS2	二氧化硅	15/5	10/0.5	25.5	51

[0073] 从表 1 明显看出,根据本发明的所述方法得到了改进的脱水性能,同时保留性能大致相同。

[0074] 实施例 2

[0075] 根据实施例 1 来评价滤水性能和保留性能。

[0076] 用于所述测试的所述浆料基于 75% TMP 和 25% DIP 纤维材料,以及来自新闻用纸造纸机的漂白水。浆料稠度为 0.78%。所述浆料的电导率为 1.4mS/cm,以及 pH 为 7.8。

[0077] 为了模拟在所有高剪切位点之后的添加,在折流容器中以不同的搅拌速度搅拌所述浆料。根据下面的步骤进行搅拌和添加:

[0078] (v) 1500rpm 下搅拌 25 秒;

[0079] (vi) 2000rpm 下搅拌 10 秒;

[0080] (vii) 1500rpm 下搅拌 15 秒,根据本发明同时进行添加,以及

[0081] (viii) 将所述浆料脱水,同时自动记录脱水的时间。

[0082] 向所述浆料的添加如下进行:在脱水之前 25 或 15 秒进行第一次添加和在脱水之前 5 秒进行第二次添加。

[0083] 向所述浆料的添加如下进行:在脱水之前 25 或 15 秒进行第一次添加(5 或 10kg/t 的添加水平);和在脱水之前 5 秒进行第二次添加(0.1kg/t 的添加水平)。

[0084] 表 4 表示在不同添加位点的脱水效果。所述添加水平基于干浆料系统以干产物计算。

[0085] 测试 1 号表示没有任何添加剂的结果。测试 2 号、3 号、4 号和 6 号说明用于比较的使用添加剂的方法(参考),以及测试 5 号和 7 号说明了根据本发明的方法。

[0086] 表 2

[0087]

测试号	第一次添加	第二次添加	添加时间 [s] 第一次 / 第二次	添加水平 [kg/t] 第一次 / 第二次	脱水时间 [s]	混浊度 [NTU]
1	-	-	-	-	85.3	138
2	C-PS2	-	25/-	10/-	51.9	74
3	C-PS2	-	15/-	10/-	43.2	72
4	C-PS2	A-X-PAM	25/5	10/0.1	34.6	58
5	C-PS2	A-X-PAM	15/5	10/0.1	33.3	55
6	C-PS2	A-X-PAM	25/5	5/0.1	57.2	83
7	C-PS2	A-X-PAM	15/5	5/0.1	48.7	72

[0088] 从表 2 明显可以看出,根据本发明的所述方法得到了改进的脱水性能和保留性

能。

[0089] 实施例 3

[0090] 根据实施例 1 来评价滤水性能和保留性能。

[0091] 用于所述测试的所述浆料基于 75% TMP 和 25% DIP 的纤维材料,以及来自新闻用纸粉碎机的漂白水。浆料稠度为 0.61%。所述浆料的电导率为 1.6mS/cm,以及 pH 为 7.6。

[0092] 为了模拟在所有高剪切位点之后的添加,在折流容器中以不同的搅拌器速度搅拌所述浆料,根据下面的步骤进行搅拌和添加:

[0093] (ix) 1500rpm 下搅拌 25 秒;

[0094] (x) 2000rpm 下搅拌 10 秒;

[0095] (xi) 1500rpm 下搅拌 15 秒,根据本发明同时进行添加,以及

[0096] (xii) 将所述浆料脱水,同时自动记录脱水的时间。

[0097] 向所述浆料的添加如下进行(添加水平以 kg/t 为单位):在脱水之前 45 或 15 秒添加所述任选的聚合物 P1,在脱水之前 25 或 10 秒添加所述阳离子聚糖,和在脱水之前 5 秒添加所述聚合物 P2。

[0098] 向所述浆料的添加如下进行:在脱水之前 45 或 15 秒进行第一次添加(0.5kg/t 的添加水平),在脱水之前 25 或 10 秒进行第二次添加(5、10 或 15kg/t 的添加水平),和在脱水之前 5 秒进行第三次添加(2kg/t 的添加水平)。

[0099] 表 1 表示在不同添加点的脱水效果。所述添加水平基于干浆料系统以干产物计算,以及所述二氧化硅基颗粒基于干浆料系统以 SiO₂ 来计算。

[0100] 测试 1 号表示没有任何添加剂的结果。测试 2 号~7 号、9 号~11 号和 13 号~15 号说明了用于比较的方法(参考),以及测试 8 号、12 号和 16 号说明了根据本发明的方法。

[0101] 表 3

[0102]

测试号	第一次添加	第二次添加	第三次添加	添加时间 [s] 第一次 / 第二次 / 第三次	添加水平 [kg/t] 第一次 / 第二次 / 第三次	脱水时间 [s]	混浊度 [NTU]
1	-	-	-	-	-	54.1	134
2	C-PAM	-	-	15/-/-	0.5/-/-	41.1	80
3	C-PAM	-	二氧化硅	45/-/5	0.5/-/2	49.4	94
4	C-PAM	-	二氧化硅	15/-/5	0.5/-/2	43.2	97
5	C-PAM	C-PSI	二氧化硅	45/25/5	0.5/5/2	28.5	76
6	C-PAM	C-PSI	二氧化硅	45/10/5	0.5/5/2	24.8	78
7	C-PAM	C-PSI	二氧化硅	15/25/5	0.5/5/2	26.2	75
8	C-PAM	C-PSI	二氧化硅	15/10/5	0.5/5/2	20.8	73
9	C-PAM	C-PSI	二氧化硅	45/25/5	0.5/10/2	18.5	72
10	C-PAM	C-PSI	二氧化硅	45/10/5	0.5/10/2	17.0	70
11	C-PAM	C-PSI	二氧化硅	15/25/5	0.5/10/2	17.2	74
12	C-PAM	C-PSI	二氧化硅	15/10/5	0.5/10/2	15.4	65
13	C-PAM	C-PSI	二氧化硅	45/25/5	0.5/15/2	17.9	73

14	C-PAM	C-PSI	二氧化硅	45/10/5	0.5/15/2	16.6	69
15	C-PAM	C-PSI	二氧化硅	15/25/5	0.5/15/2	15.3	73
16	C-PAM	C-PSI	二氧化硅	15/10/5	0.5/15/2	15.1	63

[0103] 从表 3 明显可以看出,根据本发明的所述方法得到了改进的脱水性能和保留性能。

[0104] 实施例 4

[0105] 根据实施例 2 来评价滤水性能和保留性能。使用与实施例 2 相同的浆料和搅拌工

序。

[0106] 向所述浆料的添加如下进行：在脱水 45 或 15 秒之前进行第一次添加（0.5kg/t 的添加水平），在脱水之前 25 或 10 秒进行第二次添加（5kg/t 的添加水平），和在脱水之前 5 秒进行第三次添加（2kg/t 的添加水平）。

[0107] 表 2 表示在不同添加点的脱水效果。所述添加水平基于干浆料系统以干产品计算，以及所述二氧化硅基颗粒基于干浆料系统以 SiO_2 来计算。

[0108] 测试 1 号表示没有任何添加剂的结果。测试 2 号～4 号说明了用于比较 (Ref.) 的方法，以及测试 5 号说明了根据本发明的方法。

[0109] 表 4

[0110]

测试号	第一次添加	第二次添加	第三次添加	添加时间 [s] 第一次 / 第二 次 / 第三次	添加水平 [kg/t] 第一次 / 第二次 / 第三次	脱水时间 [s]	混浊度 [NTU]
1	-	-	-	-	-	54.1	134
2	C-PAM	C-PS2	二氧化硅	45/25/5	0.5/5/2	14.9	75
3	C-PAM	C-PS2	二氧化硅	45/10/5	0.5/5/2	14.5	66
4	C-PAM	C-PS2	二氧化硅	15/25/5	0.5/5/2	17.3	73
5	C-PAM	C-PS2	二氧化硅	15/10/5	0.5/5/2	13.5	64

[0111] 从表 4 明显可以看出,根据本发明的所述方法得到了改进的脱水性能和保留性能。

[0112] 实施例 5

[0113] 根据实施例 1 来评价滤水性能和保留性能。使用与实施例 2 相同的搅拌工序。

[0114] 向所述浆料的添加如下进行：在脱水之前 45 或 15 秒添加第一聚合物，在脱水之前 25 或 10 秒添加第二聚合物，和在脱水之前 5 秒添加第三聚合物。

[0115] 向所述浆料的添加如下进行：在脱水之前 45 或 15 秒进行第一次添加（0.5kg/t 的添加水平），在脱水之前 25 或 10 秒进行第二次添加（10kg/t 的添加水平），和在脱水之前 5 秒进行第三次添加（0.5+0.1kg/t 或 0.1kg/t 的添加水平）。

[0116] 用于所述测试的所述浆料基于 75% TMP 和 25% DIP 的纤维材料，以及来自新闻用纸造纸机的漂白水。浆料稠度为 0.78%。所述浆料的电导率为 1.4mS/cm，以及 pH 为 7.8。

[0117] 表 3 表示在不同添加点的脱水效果。所述添加水平基于干浆料系统以干产品计算，以及所述二氧化硅基颗粒基于干浆料系统以 SiO₂ 计算。

[0118] 测试 1 号表示没有任何添加剂的结果。测试 2 号、3 号、4 号和 6 号～8 号说明了用于比较的方法（参考），以及测试 5 号和 9 号说明了根据本发明的方法。

[0119] 表 5

[0120]

测试号	第一次添加	第二次添加	第三次添加	添加时间 [s] 第一次 / 第二次 / 第三次	添加水平 [kg/t] 第一次 / 第二次 / 第三次	脱水时间 [s]	混浊度 [NTU]
1	-	-	-	-	-	85.3	138
2	C-PAM	C-PS2	二氧化硅 + A-PAM	45/25/5	0.5/10/0.5±0.1	19.9	33
3	C-PAM	C-PS2	二氧化硅 + A-PAM	45/10/5	0.5/10/0.5±0.1	18.5	37
4	C-PAM	C-PS2	二氧化硅 + A-PAM	15/25/5	0.5/10/0.5±0.1	15.1	43
5	C-PAM	C-PS2	二氧化硅 + A-PAM	15/10/5	0.5/10/0.5±0.1	13.6	38
6	C-PAM	C-PS2	A-X-PAM	45/25/5	0.5/10/0.1	30.6	49
7	C-PAM	C-PS2	A-X-PAM	45/10/5	0.5/10/0.1	24.8	46
8	C-PAM	C-PS2	A-X-PAM	15/25/5	0.5/10/0.1	25.6	56
9	C-PAM	C-PS2	A-X-PAM	15/10/5	0.5/10/0.1	22.6	43

[0121] 从表 3 明显可以看出,根据本发明的所述方法得到了改进的相同脱水时间和大致相同的保留性能。