



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102395728 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 02

(21) 申请号 201080016870. 8

D21H 21/18(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 04. 14

D21H 21/10(2006. 01)

(30) 优先权数据

12/431, 356 2009. 04. 28 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 10. 14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/030986 2010. 04. 14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/126712 EN 2010. 11. 04

(73) 专利权人 纳尔科公司

地址 美国伊利诺斯州

(72) 发明人 陈卫国 罗丝·T·格雷

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 顾晋伟

(56) 对比文件

W0 2009036271 A1, 2009. 03. 19, 权利要求 1-13, 说明书第 2 页第 4 行至第 10 页第 6 行.

W0 2009036271 A1, 2009. 03. 19, 权利要求 1-13, 说明书第 2 页第 4 行至第 10 页第 6 行.

W0 2009036271 A1, 2009. 03. 19, 权利要求 1-13, 说明书第 2 页第 4 行至第 10 页第 6 行.

CN 101076633 A, 2007. 11. 21, 实施例 7、表 2、说明书第 9 页第 17 行至第 12 页第 11 行.

审查员 徐艾清

(51) Int. Cl.

D21H 17/67(2006. 01)

D21H 17/68(2006. 01)

D21H 17/69(2006. 01)

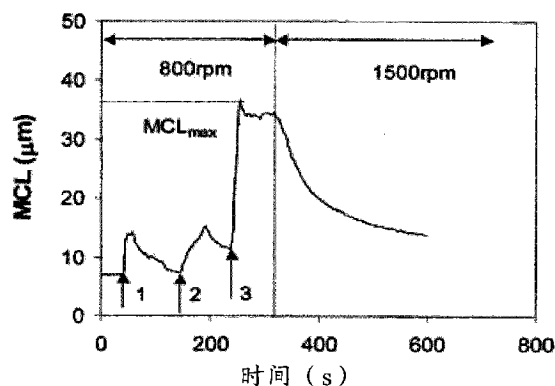
权利要求书1页 说明书17页 附图1页

(54) 发明名称

用双聚合物系统的可控填料预絮凝

(57) 摘要

本发明提供一种用于造纸工艺中絮凝的填料颗粒的稳定分散体的制备方法, 该方法包括向填料颗粒的含水分散体中连续加入第一絮凝剂, 然后剪切该分散体, 然后向该分散体中加入第二絮凝剂并进一步剪切得到的填料絮凝物至所需粒径, 得到具有确定并可控制的粒径分布的抗剪切填料絮凝物。此外, 可在加入第一絮凝剂之前向该分散体中加入中和凝结剂, 以部分或完全中和填料的电荷。



1. 一种用于造纸工艺的已经用高电荷分散的絮凝填料颗粒稳定分散体的制备方法,所述方法包括:

- a) 提供使用阴离子分散剂分散的填料颗粒的含水浆体;
- b) 向含水浆体加入凝结剂,加入的所述凝结剂至少部分中和所述含水浆体的电荷;
- c) 向所述含水浆体中加入第一絮凝剂使得第一絮凝剂在整个系统中均匀分布;
- d) 在以随着混合时间渐增足以打碎填料絮凝物的混合速度的搅拌下向所述含水浆体中加入第二絮凝剂,所述第二絮凝剂在第一絮凝剂存在下引发填料颗粒絮凝,所述第二絮凝剂包括选自由凝聚剂、凝结剂、微粒及它们的任意组合组成的组中的物质;和
- e) 剪切絮凝的所述含水浆体,以提供具有所需粒径的填料絮凝物的稳定分散体。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述第一絮凝剂为阴离子的。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述第二絮凝剂带有与所述第一絮凝剂的电荷相反的电荷。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述填料絮凝物具有 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 的中值粒径。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述填料选自由碳酸钙、高岭土、滑石粉、二氧化钛、氢氧化铝、硫酸钡和氢氧化镁组成的组。

6. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述凝结剂是阳离子凝结剂,所述第一絮凝剂是阴离子凝聚剂,所述第二絮凝剂是阳离子凝聚剂,并且这两种凝聚剂具有至少 1,000,000 的分子量。

用双聚合物系统的可控填料预絮凝

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请是 2007 年 9 月 12 日提交的序列号为 11/854,044 的未决美国专利申请的部分连续申请。

[0003] 关于联邦政府赞助的研究或开发的声明

[0004] 不适用。

背景技术

[0005] 本发明涉及用于造纸的填料的预絮凝,具体地,公开了在高填料固体下具有限定的和可控粒径分布的抗剪切填料絮凝物的制备。

[0006] 提高印刷和书写纸中的填料含量引起了极大的兴趣,以改善产品质量并减少原料和能量消耗。但是,用像碳酸钙和粘土等填料取代纤维素降低了成品纸的强度。当提高填料含量时的另一个问题是增加了保持填料在三维纸结构中均匀分布的难度。减少提高填料含量的这些负面效果的一个手段是在将填料加入到造纸机的湿端导进系统之前预絮凝填料。

[0007] 术语“预絮凝”的定义是通过用凝结剂和/或凝聚剂处理将填料颗粒改良为团聚物。该方法的絮凝处理和剪切力决定了加入到造纸原料中之前絮凝物的粒径分布和稳定性。现代的高速造纸中存在的化学环境和高流体剪切速率需要填料絮凝物是稳定而且抗剪切的。预絮凝处理提供的絮凝物粒径分布应该最小化伴随增加的填料含量的纸张强度降低,最小化由于填料颗粒造成的光效率的损失,并最小化对纸张均匀度和可印刷性的负面影响。此外,整个系统必须是经济上可行的。

[0008] 所以,高剪切稳定性和锐粒径分布的组合是填料预絮凝技术成功的关键。但是,包括常规使用的淀粉的只由低分子量凝结剂形成的填料絮凝物倾向于具有在造纸机的高剪切力下打碎的相对低的粒径。单独高分子量凝聚剂形成的填料絮凝物倾向于具有难以控制的宽粒径分布,该粒径分布随着填料固体水平升高而变得更差,主要是由于粘性的凝聚剂溶液向浆体中的混合较差。所以,对于改善的预絮凝技术有着持续地需求。除非特别指明,本节中描述的技术并不是要承认此处引用的任何专利、出版物或其它信息是相对于本发明的“现有技术”。另外,本节不应解释为表明已经进行了研究或者没有 37C.F.R. § 1.56(a) 中定义的其它相关信息存在。

发明内容

[0009] 至少一个实施方式涉及一种用于造纸工艺的具有特定粒径分布的絮凝填料颗粒稳定分散体的制备方法,所述方法包括:a) 提供填料颗粒的含水分散体;b) 以足以在所述分散体中均匀混合而不会引起所述填料颗粒明显絮凝的量向所述分散体中加入第一絮凝剂;c) 在所述第一絮凝剂存在下向所述分散体中以足以使所述填料颗粒开始絮凝的量加入第二絮凝剂;和 d) 可选地,剪切所得絮凝的分散体以提供具有所需粒径的填料絮凝物分散体。

[0010] 至少一个实施方式涉及一种从纸浆制备纸制品的方法,该方法包括:形成水性纤

纤维素造纸配料,向所述配料中加入如本文所述制备的填料絮凝物的水分散体,将所述配料排水以形成片,并干燥该片。形成所述造纸配料、排水和干燥的步骤可以以本领域技术人员所公知的任何常规方式进行。

[0011] 至少一个实施方式涉及加入了如本文所述制备的填料絮凝物的纸制品。

附图说明

[0012] 下文具体参考下列附图详细描述本发明：

[0013] 图 1 为说明絮凝反应的 MCL 时间分辨率的图。

具体实施方式

[0014] 用于本申请的这些术语的定义如下：

[0015] “凝结剂”是指具有比凝聚剂更高电荷密度和更低分子量的物质的组合物,当将其加入到含有微细分离的悬浮颗粒的液体中时,会通过离子电荷中和的机制使这些固体不稳定并聚集。

[0016] “凝聚剂”是指具有较低电荷密度和较高分子量(超过 1,000,000)的物质的组合物,当将其加入到含有微细分离的悬浮颗粒的液体中时,会通过粒子间桥接的机制使这些固体不稳定并聚集。

[0017] “絮凝剂”是指当加入到液体中时使该液体中的胶体和微细分离的悬浮颗粒不稳定并聚集的物质的组合物,凝聚剂和凝结剂可以是絮凝剂。

[0018] “GCC”是指磨碎的碳酸钙,通过碾磨天然存在的碳酸钙岩石制得。

[0019] “PCC”是指合成制备的沉淀碳酸钙。

[0020] 用于本发明的填料是公知的和可商购的。它们通常会包括用于提高纸或卡纸板不透明度或亮度、增加平滑度或降低成本的任何无机或有机颗粒或颜料。代表性填料包括碳酸钙、高岭土、滑石粉、二氧化钛、氢氧化铝、硫酸钡、氢氧化镁等。碳酸钙包括干燥或分散的浆体形式的 GCC、白垩、任何形态的 PCC 和分散浆体形式的 PCC。GCC 和 PCC 浆体的一些实例在序列号为 12/323,976 共同未决的美国专利申请中提供。分散浆体形式的 GCC 和 PCC 通常用聚丙烯酸聚合物分散剂或聚磷酸钠分散剂制备。这些分散剂中的各种赋予碳酸钙颗粒显著的阴离子电荷。高岭土浆体也可用聚丙烯酸聚合物或聚磷酸钠分散。

[0021] 在一个实施方式中,填料选自碳酸钙和高岭土及其组合。

[0022] 在一个实施方式中,填料选自沉淀的碳酸钙、磨碎的碳酸钙和高岭土及其混合物。

[0023] 当与带阳离子电荷的填料一起使用时第一絮凝剂优选为阳离子聚合物凝聚剂;当与带阴离子电荷的填料一起使用时第一絮凝剂优选为阴离子聚合物凝聚剂。但是,只要其能均匀混合入高固体浆体中而不会引发显著絮凝,其可以为阴离子、非离子、两性离子(zwitterionic)或两性(amphoteric)的。

[0024] “不引发显著絮凝”的定义是在第一絮凝剂存在下没有上述填料的絮凝,或者形成的絮凝物小于在加入第二絮凝剂时产生的絮凝物并且在温和剪切条件下不稳定。温和剪切定义为在 600ml 烧杯中用 IKA RE 16 搅拌电机以 800rpm 用 5cm 直径四叶片涡轮叶轮混合 300ml 样品提供的剪切。该剪切应该与当代造纸机的导进系统中存在的剪切相似。

[0025] 适宜的凝聚剂一般具有超过 1,000,000 的分子量,经常超过 5,000,000。

[0026] 聚合物凝聚剂通常通过一种或多种阳离子、阴离子或非离子单体的乙烯基加聚反应,一种或多种阳离子单体与一种或多种非离子单体的共聚,一种或多种阴离子单体与一种或多种非离子单体的共聚,一种或多种阳离子单体与一种或多种阴离子单体和可选的一种或多种非离子单体的共聚以形成两性(amphoteric)聚合物,或一种或多种两性离子单体与可选的一种或多种非离子单体聚合物以形成两性离子聚合物来制备。一种或多种两性离子单体和可选的一种或多种非离子单体也可与一种或多种阴离子或阳离子单体共聚,以赋予该两性离子聚合物阳离子或阴离子电荷。适宜的凝结剂通常具有小于 80mol% 的电荷含量,经常小于 40mol%。

[0027] 当阳离子聚合物凝结剂可以用阳离子单体形成时,其也可能与某些非离子乙烯基加聚物反应以制备带阳离子电荷的聚合物。这类型聚合物包括通过聚丙烯酰胺与二甲胺和甲醛反应以形成曼尼奇衍生物制备的那些聚合物。

[0028] 同样,当阴离子聚合物凝结剂可以用阴离子单体形成时,其也可能用来改性某些非离子乙烯基加聚物以形成带阴离子电荷的聚合物。这类型的聚合物包括例如通过聚丙烯酰胺水解制备的聚合物。

[0029] 凝结剂可以制备为固体形式、水溶液、油包水乳液或水分散体。代表性的阳离子聚合物包括(甲基)丙烯酰胺与甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEM)、丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEA)、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯(DEAEA)、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯(DEAEM)或其季铵盐形式的共聚物和三聚物,其季铵盐形式用硫酸二甲酯、氯甲烷或氯甲苯制备。代表性的阴离子聚合物包括丙烯酰胺与丙烯酸钠和/或 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸(AMPS)的共聚物或已经被水解以将部分丙烯酰胺基团转化为丙烯酸的丙烯酰胺均聚物。

[0030] 在一个实施方式中,凝聚剂具有至少 3dL/g 的 RSV。

[0031] 在一个实施方式中,凝聚剂具有至少 10dL/g 的 RSV。

[0032] 在一个实施方式中,凝聚剂具有至少 15dL/g 的 RSV。

[0033] 此处使用的“RSV”代表降低的比粘度。根据纽约 Ithaca 康奈尔大学出版社《Principles of Polymer Chemistry》(1953) 第 VII 章第 266-316 页中 Paul J. Flory 的“Determination of Molecular Weights”所述,在一系列基本上为线性和很好溶解的聚合物同系物中,稀释的聚合物溶液的“降低的比粘度(RSV) 测量是聚合物链长和平均分子量的表征。在给定的聚合物浓度和温度下测量 RSV,并如下式计算:

[0034] $RSV = [(\eta / \eta_0) - 1] / c$, 其中 η = 聚合物溶液的粘度, η_0 = 同样温度下溶剂的粘度, c = 溶液中聚合物的浓度。

[0035] 浓度“ c ”的单位为(克/100ml 或 g/分升)。因此,RSV 的单位是 dL/g。除非另外指明,使用 1.0M 的硝酸钠溶液来测量 RSV。在该溶剂中的聚合物浓度为 0.045g/dL。在 30℃ 下测量 RSV。用 75 号佳能乌氏粘度计半微量稀释粘度计(Cannon Ubbelohde semi-micro dilution viscometer, size 75) 测量粘度 η 和 η_0 。该粘度计安装在调节至 $30 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 的恒温浴中完全垂直的位置。计算本文所述聚合物 RSV 的典型误差为约 0.2dL/g。当一个系列内的两个聚合物同系物具有相似的 RSV 时,表明它们具有相似的分子量。

[0036] 如上所述,以足以在分散体中均匀混合而不会引发填料颗粒显著絮凝的量加入第一絮凝剂。在一个实施方式中,第一絮凝剂的剂量在 0.2 磅/吨要处理的填料和 6.0 磅/吨要处理的填料之间。在一个实施方式中,凝聚剂的剂量在 0.4 磅/吨要处理的填料和 3.0

磅/吨要处理的填料之间。为本发明的目的,“磅/吨”是表示每 2000 磅填料的活性聚合物(凝结剂或凝聚剂)的磅数的剂量单位。

[0037] 第二絮凝剂可以是能够在第一絮凝剂存在下引发填料絮凝的任何材料。在一个实施方式中,第二絮凝剂选自微粒、凝结剂、凝聚剂及其混合物。

[0038] 适宜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二氧化硅类颗粒、二氧化硅微凝胶、胶体二氧化硅、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,以及合成或天然存在的溶胀性粘土。溶胀性粘土可以为膨润土、水辉石、蒙脱石、蒙脱土、绿脱石、皂石、锌蒙脱石、莫来石(mormite)、硅镁土和海泡石。

[0039] 用于本发明的聚合物微粒包括阴离子、阳离子或两性有机微粒。这些微粒通常具有有限的水溶解度,其可以是交联的,并具有小于 750nm 的未溶胀粒径。

[0040] 阴离子有机微粒包括 US 6,524,439 中记载的那些,和通过水解丙烯酰胺聚合物微粒制备或通过聚合阴离子单体制备的那些微粒,所述阴离子单体例如(甲基)丙烯酸及其盐、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸酯、磺乙基-(甲基)丙烯酸酯、乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸、马来酸或其他二元酸或其盐或它们的混合物。这些阴离子单体也可以与非离子单体共聚,所述非离子单体例如(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、乙酸乙烯酯、N-乙烯吡咯烷酮和它们的混合物。

[0041] 阳离子有机微粒包括 US 6,524,439 中记载的那些,和通过聚合单体制备的微粒,所述单体例如二烯丙基二烷基卤化铵、丙烯酰氧基烷基三甲基氯化铵、二烷基氨基烷基化化合物的(甲基)丙烯酸酯以及它们的盐和季铵盐,以及 N,N-二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯氨基丙基三甲基氯化铵和 N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯等的酸或季铵盐的单体。这些阳离子单体也可以与非离子单体共聚,所述非离子单体例如(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、乙酸乙烯酯、N-乙烯吡咯烷酮和它们的混合物。

[0042] 两性有机微粒通过聚合上述阴离子单体中的至少一种、上述阳离子单体中的至少一种和可选的上述非离子单体中的至少一种的组合来制备。

[0043] 在有机微粒中上述单体的聚合通常在多官能交联剂的存在下进行。这些交联剂记载于 US 6,524,439 中,为具有至少两个双键、一个双键和一个反应基团、或两个反应基团。这些试剂的实例为 N,N-亚甲基双(甲基)丙烯酰胺、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、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)丙烯酸酯、丙烯醛、羟甲基丙烯酰胺、诸如乙二醛等二醛、二环氧化合物和环氧氯丙烷。

[0044] 在一个实施方式中,微粒的剂量在 0.5 磅/吨要处理的填料和 8 磅/吨要处理的填料之间。在一个实施方式中,微粒的剂量在 1.0 磅/吨要处理的填料和 4.0 磅/吨要处理的填料之间。

[0045] 适宜的凝结剂一般具有比凝聚剂低的分子量,并具有高密度的阳离子电荷基团。用于本发明的凝结剂是公知的和可商购的。它们可以是无机的或有机的。代表性的无机凝结剂包括明矾、铝酸钠、聚氯化铝或 PAC(其还可以称为水合氯化铝、氢氧化氯化铝和聚羟基氯化铝)、硫酸化的聚氯化铝、聚硅硫酸铝、硫酸铁、氯化铁等和它们的共混物。

[0046] 许多有机凝结剂通过缩聚反应形成。这种类型的聚合物的实例包括环氧氯丙烷-二甲胺(EPI-DMA)共聚物和与铵交联的EPI-DMA共聚物。

[0047] 其他的凝结剂包括二氯乙烯和铵的聚合物或加入或不加入铵的二氯乙烯和二甲胺的聚合物;多官能胺与二氯乙烯或多官能酸的缩聚物,所述多官能胺例如二乙撑三胺、四乙撑戊胺、六亚甲基二胺等,所述多官能酸例如脂肪酸;和通过缩合反应制备的聚合物,例如三聚氰胺甲醛树脂。

[0048] 另外的凝结剂包括带阳离子电荷的乙烯基加聚物,例如(甲基)丙烯酰胺、二烯丙基-N,N-二取代的卤化胺、甲基丙烯酸二甲胺乙酯和其季铵盐、丙烯酸二甲胺乙酯和其季铵盐、甲基丙烯氨基丙基三甲基氯化铵、二烯丙基甲基(β-丙酰胺)氯化铵、(β-甲基丙烯酰氧乙基)三甲基铵硫酸甲酯、聚丙烯内酰胺季铵盐(quaternized polyvinyl lactam)、乙烯胺和已经反应以产生曼尼奇或四价曼尼奇衍生物(quaternary Mannich derivative)的丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺的聚合物、共聚物和三聚物。适宜的季铵盐可以用氯甲烷、硫酸二甲酯或氯甲苯制备。三聚物可包括阴离子单体,例如丙烯酸或2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸,只要该聚合物上的总体电荷为阳离子的。不论是乙烯加成还是缩合,这些聚合物的分子量范围从低至几百至高至几百万。

[0049] 用于第二絮凝剂的其他聚合物包括阳离子的、阴离子的或两性的聚合物,作为凝聚剂其化学性质如上所述。这些聚合物和凝聚剂之间的区别主要在于分子量。

[0050] 第二絮凝剂可单独使用,或与一种或多种另外的第二絮凝剂联合使用。在一个实施方式中,在加入第二絮凝剂之后,向絮凝的填料浆体中加入一种或多种微粒。

[0051] 以足以在第一絮凝剂存在下使填料颗粒开始絮凝的量将第二絮凝剂加入到所述分散体中。在一个实施方式中,第二絮凝剂的剂量在0.2磅/吨要处理的填料和8.0磅/吨要处理的填料之间。在一个实施方式中,第二成分剂量在0.5磅/吨要处理的填料和6.0磅/吨要处理的填料之间。

[0052] 在一个实施方式中,可在剪切之前向絮凝的分散体中加入一种或多种微粒,以提供附加的絮凝和/或缩窄粒径分布。

[0053] 在一个实施方式中,第二絮凝剂和第一絮凝剂所携带的电荷相反。

[0054] 在一个实施方式中,第一絮凝剂是阳离子的,而第二絮凝剂是阴离子的。

[0055] 在一个实施方式中,第一絮凝剂选自丙烯酰胺与甲基丙烯酸二甲胺乙酯(DMAEM)或丙烯酸二甲胺乙酯(DMAEA)的共聚物及其混合物。

[0056] 在一个实施方式中,第一絮凝剂为丙烯酰胺和丙烯酸二甲胺乙酯(DMAEA)的共聚物,其阳离子电荷含量为5~50mole%且RSV>15dL/g。

[0057] 在一个实施方式中,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共聚物组成的组。

[0058] 在一个实施方式中,第二絮凝剂为具有5~40mol%阴离子电荷和0.3~5dL/g的RSV的丙烯酰胺-丙烯酸钠共聚物。

[0059] 在一个实施方式中,第一絮凝剂是阴离子的,而第二絮凝剂是阳离子的。

[0060] 在一个实施方式中,第一絮凝剂选自由部分水解的丙烯酰胺以及丙烯酰胺与丙烯酸钠的共聚物组成的组。

[0061] 在一个实施方式中,第一絮凝剂为丙烯酰胺和丙烯酸钠的共聚物,其具有5~

75mole%的阴离子电荷和至少 15dL/g 的 RSV。

[0062] 在一个实施方式中,第二絮凝剂选自环氧氯丙烷-二甲胺(EPI-DMA)共聚物、与铵交联的 EPI-DMA 共聚物和二烯丙基-N,N-二取代的氯化铵均聚物组成的组。

[0063] 在一个实施方式中,第二絮凝剂为具有 0.1 ~ 2dL/g 的 RSV 的二烯丙基二甲基氯化铵均聚物。

[0064] 在一个实施方式中,第二絮凝剂选自丙烯酰胺与甲基丙烯酸二甲胺乙酯(DMAEM)或丙烯酸二甲胺乙酯(DMAEA)的共聚物及其混合物。

[0065] 在一个实施方式中,第二絮凝剂为丙烯酰胺和丙烯酸二甲胺乙酯(DMAEA)的共聚物,其阳离子电荷含量为 5 ~ 50mol%且 RSV > 15dL/g。

[0066] 根据本发明的填料絮凝物的分散体在加入造纸配料之前制备。这可以以分批模式或连续模式进行。这些浆体中的填料浓度通常小于 80wt%。更典型的介于 5wt%和 65wt%之间。

[0067] 分批工艺可由带有高架的旋桨式混合器的大混合罐组成。填料浆体充入该混合槽中,在连续搅拌下将所需量的第一絮凝剂进料到该浆体中。将该浆体和凝结剂混合足以使第一絮凝剂在整个系统中均匀分布的时间,通常混合约 10 至 60 秒,取决于使用的混合能量。然后在以随着混合时间渐增足以打碎填料絮凝物的混合速度的搅拌下加入所需量的第二絮凝剂,其混合时间通常在几秒至几分钟,这取决于使用的混合能量。可选地,微粒作为第三成分加入以引起再絮凝并缩窄絮凝物的粒径分布。当得到适当的填料絮凝物粒径分布时,混合速度降低到该絮凝物稳定的水平。然后将这一批的絮凝填料在足以保持填料絮凝物均匀悬浮在分散体中的混合下转移到一个更大的混合槽。将絮凝的填料从这个混合槽泵入造纸配料中。

[0068] 在连续工艺中,将所需量的第一絮凝剂泵入包含填料的管道中,并需要时在线静态混合器混合。在注入适当量的第二絮凝剂之前可包括足以允许填料和凝聚剂充分混合的一定长度的管道或混合容器。然后将第二絮凝剂泵入包含该填料的管道中,并需要时在线静态混合器混合。可选地,微粒作为第三成分加入以引起再絮凝并缩窄絮凝物的粒径分布。然后需要高速混合以获得所需的填料絮凝物粒径分布。调节混合装置的剪切速率或混合时间能够控制絮凝物粒径分布。连续工艺使其可以在固定体积的装置中使用可调的剪切速率。在美国专利 4,799,964 中记载了一种这样的装置。该装置是一种可调速离心泵,当其在超过其关闭压力的反压下运行时,其作为不带泵容量的机械剪切装置工作。其他适宜的剪切装置包括具有可调压降的喷嘴、涡轮型乳化装置或在固定体积容器中的可调速的高强度混合器。在剪切之后,将絮凝的填料浆体直接进料到造纸配料中。

[0069] 在如上所述的分批工艺和连续工艺中,可以使用过滤器或筛子来去除粒径过大的填料絮凝物。这消除了由于纸张或纸板中包含大填料絮凝物而导致的潜在的机械流动性和纸张质量问题。

[0070] 在一个实施方式中,填料絮凝物的中值粒径为至少 10 μm 。在一个实施方式中,填料絮凝物的中值粒径介于 10 μm 和 100 μm 之间。在一个实施方式中,填料絮凝物的中值粒径介于 10 μm 和 70 μm 之间。

[0071] 参考下列实施例可更好地理解上文,这些实施例仅为说明的目的,而不是要限制本发明的范围。

[0072] 实施例 1 ~ 7

[0073] 用于各个实施例的填料是未分散或分散的偏三角面 PCC(可得自美国宾夕法尼亚伯利恒的 Specialty Minerals Inc. 的 Albacar H0)。当使用未分散的 PCC 时,用自来水将干产品稀释至 10% 固体含量。当使用分散的 PCC 时,其作为 40% 固体含量的浆体得到,并用自来水稀释至 10% 固体含量。在絮凝过程中用 Lasentec, Redmond, WA 生产的 Lasentec® S400 FBRM(聚焦束反射测量) 探针以三秒间隔测量 PCC 的粒径分布。FBRM 操作背后的理论描述参见美国专利 4, 871, 251。PCC 絮凝物的平均弦长 (MCL) 用作絮凝程度的整体量度。将激光探针插入到含有 300mL 的 10% PCC 浆体的 600mL 烧杯中。在加入絮凝剂之前用 IKA RE 16 搅拌机以 800rpm 搅拌该溶液至少 30 秒。

[0074] 在 30 秒至 60 秒的时间段内用注射器缓慢加入第一絮凝剂。当使用第二絮凝剂时,在等待第一絮凝剂混合十秒之后,以与第一絮凝剂相似的方式加入第二絮凝剂。最后,当使用微粒时,在等待第二絮凝剂混合十秒之后,以与絮凝剂相似的方式加入微粒。在使用之前,将凝聚剂稀释至 0.3% 固体含量的浓度,将凝结剂稀释至 0.7% 固体含量的浓度,将淀粉稀释至 5% 固体含量的浓度,将微粒稀释至 0.5% 固体含量的浓度。典型的 MCL 时间分辨率曲线示于图 1 中。

[0075] 图 1 的 MCL 时间分辨率曲线用 Lasentec® S400 FBRM 记录。在点 1 处,在 800rpm 混合速度下,将第一絮凝剂引入浆体中,MCL 升高,然后快速下降,表明在该剪切力下填料絮凝物是不稳定的。在点 2 处,在 800rpm 混合下引入第二絮凝剂,MCL 也升高然后轻微下降,在点 3 处,引入微粒,MCL 急速升高然后达到平台期,表明在 800rpm 混合下填料絮凝物是稳定的。一旦剪切力升高到 1500rpm, MCL 就开始下降。

[0076] 对于每个填料絮凝实验,记录了絮凝剂加入之后的最大 MCL,并列于表 II 中。最大 MCL 表明了絮凝的程度。然后在 1500rpm 下搅拌浆体 8 分钟,以测试填料絮凝物在高剪切力条件下的稳定性。记录在 4 分钟和 8 分钟的 MCL 值,并分别列于表 III 和 IV 中。

[0077] 还用购自 Malvern Instruments Ltd., Southborough, MA USA 的 Mastersizer Micro 进行激光扫描来表征填料絮凝物的粒径分布。该分析用多分散模型和图像 4PAD(presentation 4PAD) 进行。这种图像假定了填料的折射率为 1.60,和作为连续相的水的折射率为 1.33。分布特性用体积计的中值絮凝物大小 $D(V, 0.5)$ 、分布的跨度和分布的均匀性来表征。跨度和均匀性定义为:

[0078]

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

[0079]

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

[0080] 此处 $D(v, 0.1)$ 、 $D(v, 0.5)$ 和 $D(v, 0.9)$ 分别定义为等于或大于 10vol%、50vol% 和 90vol% 的填料颗粒的直径。 V_i 和 D_i 是粒径组 i 中的颗粒的体积分数和直径。较小的跨

度和均匀性值表示更加均匀的粒径分布,这在造纸中通常认为会具有较好的性能。每个实施例中的在最大 MCL、1500rpm 剪切力下 4 分钟和 8 分钟时的填料絮凝物的这些特征列于表 II、III 和 IV。用于各个实施例中的 PCC 类型、絮凝剂和絮凝剂剂量列于表 I 中。

[0081] 实施例 8

[0082] 该实验说明了使用连续工艺絮凝 PCC 浆体的可行性。用离心泵以 7.6L/min 将一批 18 升自来水中 10% 固体未分散 PCC (作为 Albacar H0 购自 Specialty Minerals Inc., Bethlehem, PA USA) 泵到五加仑的桶中。用螺杆泵在离心泵入口将 1.0 磅 / 吨活性剂量的 0.3% 固体含量凝聚剂 A 溶液进料到该 PCC 浆体中。然后将 PCC 与 1.0 磅 / 吨活性剂量的凝结剂 A 的 0.7% 固体含量溶液进料到静态混合器中。用 Mastersizer Micro 测量该填料絮凝物的粒径分布,并报告于表 II 中。以与实施例 1-7 相同的方式,在烧杯中以 1500rpm 搅拌 300mL 得到的浆体 8 分钟。在 4 分钟和 8 分钟时的填料絮凝物的特征分别列于表 II 和 IV 中。

[0083] 实施例 9

[0084] 填料浆体和实验流程与实施例 8 相同,只是凝结剂 A 被进料到离心泵中,而凝聚剂 A 被进料到静态混合器中。填料絮凝物的粒径特征列于表 II、III 和 IV 中。

[0085] 表 I. 实施例 1 至 9 的 PCC 类型、絮凝剂描述和絮凝剂剂量

[0086]

实施 例	PCC 类 型	聚合物 1		聚合物 2		微粒	
		名称	剂量 (磅/吨)	名称	剂量 (磅/吨)	名称	剂量 (磅/吨)
1	未分散	Stalok 400	20	无		无	
2	未分散	凝聚剂 A	1	凝结剂 A	1	无	
3	未分散	凝结剂 A	1	凝聚剂 A	1	无	
4	未分散	凝聚剂 B	1	凝结剂 B	3	B	2
5	未分散	凝结剂 B	3	凝聚剂 B	1	B	2
6	分散	凝聚剂 A	1.5	凝结剂 A	4	无	
7	分散	凝结剂 A	1	凝聚剂 A	1.5	无	
8	未分散	凝聚剂 A	1	凝结剂 A	1	无	
9	未分散	凝结剂 A	1	凝聚剂 A	1	无	
Stalok 400		可购自美国伊利诺斯州迪凯特 Tate & Lyle 的阳离子淀粉					
凝聚剂 A		阴离子丙烯酸钠-丙烯酰胺共聚物凝聚剂, 其 RSV 为约 32dL/g, 电荷含量为 29mol%, 可购自美国伊利诺斯州内珀维尔的纳尔科公司。					
凝聚剂 B		阳离子丙烯酰胺-甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯-氯甲烷季盐共聚物凝聚剂, 其 RSV 为约 25dL/g, 电荷含量为 20mol%, 可购自美国伊利诺斯州内珀维尔的纳尔科公司。					
凝结剂 A		阳离子聚(二烯丙基二甲基氯化铵)凝结剂, 其 RSV 为约 0.7dL/g, 可购自美国伊利诺斯州内珀维尔的纳尔科公司。					
凝结剂 B		阴离子丙烯酸钠-丙烯酰胺共聚物, 其 RSV 为约 1.8dL/g, 电荷含量为 6mol%, 可购自美国伊利诺斯州内珀维尔的纳尔科公司。					
微粒 B		阴离子胶体硼硅酸盐微粒, 可购自美国伊利诺斯州内珀维尔的纳尔科公司。					

[0087] 表 II. 最大 MCL 或 1500rpm 剪切力下 0 分钟的填料絮凝物的特征。

[0088]

实施例	MCL (μm)	D(v, 0.1) (μm)	D(v, 0.5) (μm)	D(v, 0.9) (μm)	跨度	均匀性
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

[0089] 表 III. 1500rpm 剪切力下 4 分钟之后的填料絮凝物特征。

[0090]

实施例	MCL (μm)	D(v, 0.1) (μm)	D(v, 0.5) (μm)	D(v, 0.9) (μm)	跨度	均匀性
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

[0091] 表 IV. 1500rpm 剪切力下 8 分钟之后的填料絮凝物特征。

[0092]

实施例	MCL (μm)	D(v, 0.1) (μm)	D(v, 0.5) (μm)	D(v, 0.9) (μm)	跨度	均匀性
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

[0093] 如表 II-IV 所示,仅仅使用了阳离子淀粉的实施例中形成的填料絮凝物是剪切不稳定的。另一方面,如实施例 2 至 9 所示,多种聚合物形成的填料絮凝物呈现增强的剪切稳定性。实施例 2、4、6 和 8 展示了根据本发明制备的填料絮凝物,实施例 3、5、7 和 9 展示了用现有的方法制备的填料絮凝物。与用现有方法形成的填料絮凝物相比,根据本发明制备的填料絮凝物在剪切之后普遍具有较窄的粒径分布(如表 III 和 IV 中跨度和均匀性的较小值所示)。

[0094] 实施例 10

[0095] 此实施例的目的是为了评价不同大小的 PCC 絮凝物对手抄纸物理性质的影响。该 PCC 样品用实施例 2 中记载的步骤得到,只是该 PCC 的固体含量为 2%。通过在 1500rpm 剪切不同时间制备具有不同粒径的四个预絮凝填料絮凝物样品(10-A、10-B、10-C 和 10-D)。剪切时间和得到的粒径特征列于表 V 中。

[0096] 从得自美国纤维资源有限公司(American Fiber Resources (AFR) LLC, Fairmont, WV) 的 80% 硬木干圈纸浆(hardwood dry lap pulp) 和 20% 的再循环纤维制备稠度 2.5% 的厚坯。在 Valley 打浆机 (Voith Sulzer, Appleton, WI) 中将硬木精制为游离度为 300mL 加拿大标准游离度(TAPPI 测试方法 T 227 om-94)。用自来水将该厚坯稀释至 0.5% 稠度。

[0097] 在动态滤水保留仪中以 800rpm 混合 650mL 的 0.5% 稠度的配料来制备手抄纸,该动态滤水保留仪带有用塑料固体片覆盖的底筛以防止滤水。动态滤水保留仪和混合器可购自纽约 Carmel 的 Paper Chemistry Consulting Laboratory, Inc.。开始混合,15 秒之后加入 1 克一种 PCC 样品,然后在 30 秒加入 6 磅/吨(以产物计)的 GC7503 聚氯化铝溶液(购自美国新泽西克林顿的 Gulbrandsen Technologies)、在 45 秒加入 1 磅/吨(以产物计)的 RSV 约为 32dL/g 而且电荷含量为 29mol% 的丙烯酸钠-丙烯酰胺共聚物凝聚剂(可购自美国伊利诺斯州内珀维尔的纳尔科公司),在 60 秒加入 3.5 磅/吨(活性成分)的硼硅酸盐微粒(可购自美国伊利诺斯州内珀维尔的纳尔科公司)。

[0098] 在 75 秒终止混合,将配料转移至 Noble & Wood 手抄纸模具的定纸框盒中。通过 100 目成形造纸网排水,形成 8" × 8" 的手抄纸。通过将两个吸墨纸和一个金属板放到湿的手抄纸上并用一个 25 磅的金属辊的六个轨道辊压,将手抄纸从片状成型模造纸网(sheet mold wire)压合(couched)。移除成形造纸网和一个吸墨纸,将该手抄纸放到两

个新的吸墨纸和压毡之间,并用辊式压制机以 50psig 压制。去除所有的吸墨纸,用设定为 220 °F 的转筒式干燥机干燥该手抄纸 60 秒(顶面面对干燥机表面)。手抄纸的平均基重是 84g/m²。手抄纸模具、辊式压制机和转筒式干燥机可购自纽约 Queensbury 的 Adirondack 机械公司。对每种 PCC 测试样品,制备五个重复的手抄纸。

[0099] 完成的手抄纸在 50%相对湿度和 23°C 的 TAPPI 标准条件下储存过夜。对每个纸张,用 TAPPI 测试方法 T 410 om-98 测定基重,用 TAPPI 测试方法 T 211 om-93 测定灰份,用 ISO 测试方法 2470 :1999 测定亮度,用 ISO 测试方法 2471 :1998 测定不透明度。用购自芬兰赫尔辛基美卓自动化公司的 Kajaani®匀度分析仪测定纸张匀度(formation)(基重均匀性的量度)。这些测量的结果列于表 VI 中。用 TAPPI 测试方法 T 494om-01 测量这些纸张的抗张强度,用 TAPPI 测试方法 T 569pm-00 测量 Scott 结合强度(Scott Bond),用 TAPPI 测试方法 T 541 om-89 测量 Z- 向抗张强度(ZDT)。结果列于表 VII 中。

[0100] 表 V. 样品 10-A 至 10-E 的填料絮凝物尺寸特征。10-E 样品为未处理的 PCC 浆体。

[0101]

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	均匀性
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

[0102] 表 VI. 具有不同尺寸填料絮凝物的纸张的光学性质。

[0103]

PCC 来源的实 施例号	基重 (g/ m ²)	灰份 (%)	60g/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

[0104] 表 VII. 具有不同尺寸填料絮凝物的纸张的机械强度性质。

[0105]

PCC 来 源的实 施例号	机械强度				改善 (%)			
	ZDT (kPa)	Scott 结合 强度 (psi)	抗张指数 (N·m/g)	TEA (N·cm/cm ²)	ZDT	Scott 结合强 度	抗 张指 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

[0106] 如表 V 所示,1500rpm 剪切下随着时间的增加,填料絮凝物的尺寸降低,说明高剪切下随时间控制填料絮凝物尺寸的可行性。由四个预絮凝的填料(10-A 至 10-D)和未处理

的填料 (10-E) 制备的手抄纸具有约略相等的灰份和基重, 如表 VI 所示。增加絮凝物尺寸没有损坏亮度, 但是轻微降低了纸张的匀度和不透明度。纸张的机械强度, 如通过 Z- 向抗张强度、Scott 结合强度、抗张指数和抗张能量吸收 (TEA) 测量, 随着填料絮凝物尺寸增加而显著增加。这示于表 VII 中。一般来讲, 更高的中值 PCC 絮凝物尺寸导致升高的纸张强度。在实践中, 不透明度的轻微损失能够通过常量增加纸张的 PCC 含量来改善纸张强度而得到补偿。

[0107] 在至少一个实施方式中, 用于造纸工艺的预絮凝填料颗粒的方法包括: a) 提供填料颗粒的含水浆体; b) 在高度混合的条件下向该分散体中加入第一絮凝剂; d) 在高度混合下以足以在第一絮凝剂存在下使该填料颗粒开始絮凝的量加入第二絮凝剂; 和 e) 可选地, 剪切该絮凝的分散体, 以提供具有所需粒径的填料絮凝物的分散体。优选地, 第一絮凝剂是上文中所述阴离子凝聚剂中的一种。优选地, 第二絮凝剂是上文中所述阳离子凝聚剂中的一种。这两只凝聚剂可各自具有高分子量和低电荷密度至中电荷密度。

[0108] 不被理论或设计所限制, 相信第一高分子量絮凝剂在吸收之前形成贯穿上述浆体均匀分布的混合物。这种均匀分布的混合物协助阳离子第二絮凝剂有效地将团块拉到一起形成絮凝物颗粒。如在下面的实施例中说明的, 该实施方式中用来控制浆体中颗粒粒径分布的两种高分子量絮凝剂的新应用产生了意想不到的有效絮凝物产生。参考实施例 11 ~ 16 可最好地理解该实施方式。

[0109] 实施例 11 ~ 12

[0110] 用自来水将偏三角面 PCC (作为 Syncarb S NY 购自 Omya) 稀释至 10% 固体含量。在絮凝期间以三秒间隔用 Lasentec® S400 FBRM 测量填料的粒径分布。将激光探针插入到含有 300mL 的 10% PCC 浆体的 600mL 烧杯中。在加入絮凝剂之前, 用 IKA RE 16 搅拌电机以 800rpm 搅拌该溶液至少 30 秒。

[0111] 将第一絮凝剂作为稀释溶液用注射器在几分钟的时间内缓慢加入。当使用第二絮凝剂时, 等待第一絮凝剂混合 10 秒钟之后, 以与第一絮凝剂相似的方式加入第二絮凝剂。然后在 1500rpm 搅拌该浆体 2 至 4 分钟, 以测试填料絮凝物在高剪切条件下的稳定性。这些实施例中使用的 PCC 类型、絮凝剂和絮凝剂剂量列于表 VIII 中, 这些颗粒的结果表征列于表 IX 中。

[0112] 实施例 13 ~ 16

[0113] 该实验说明了使用连续工艺絮凝 PCC 浆体的可行性。用离心泵以 7.2kgPCC/min 将一批 18 升自来水中 10% 固体含量的未分散 PCC (作为 Albacar H0 购自 Specialty Minerals Inc., Bethlehem, PA USA) 泵到五加仑的桶中。用螺杆泵在离心泵入口将适当剂量的第一絮凝剂溶液进料到该 PCC 浆体中。然后将 PCC 与适当剂量的第二絮凝剂一起进料到静态混合器中。用 Mastersizer Micro 测量填料絮凝物的粒径分布, 并报告于表 X 中。通过离心泵循环该样品将得到的样品进行附加的剪切; 结果也示于表 X 中。

[0114] 表 IX ~ X 中所示结果突出了该双凝聚剂处理的优点。实施例 12、14 ~ 16 说明了以粒径小于 10 微米的颗粒的较低体积百分比为表征的改善的剪切稳定性。发现这些样品优于实施例 11 和 13。

[0115] 表 VIII. 各实施例的碳酸钙类型、絮凝剂描述和絮凝剂剂量。

[0116]

实 施 例	碳酸钙 类型	聚合物 1		聚合物 2		微粒	
		名称	剂量 (磅/吨)	名称	剂量 (磅/吨)	名称	剂量 (磅/吨)
11	未分散 的 PCC	凝聚剂 A	2	凝结剂 A	1	无	
12	未分散 的 PCC	凝聚剂 A	1.5	凝聚剂 B	1.5	无	
13	未分散 的 PCC	凝聚剂 A	1.5	凝结剂 A	1.5	无	
14	未分散 的 PCC	凝聚剂 A	1	凝聚剂 B	1	无	
15	未分散 的 PCC	凝聚剂 A	1	凝聚剂 C	1	A	1
16	未分散 的 PCC	凝聚剂 A	1	凝聚剂 B	1	A	1
凝聚剂 A		阴离子丙烯酸钠-丙烯酰胺共聚物凝聚剂, 其 RSV 为约 32dL/g, 电荷含量为 29mol%, 可购自美国伊利诺斯州内珀维尔的纳尔科公司。					
凝聚剂 B		阳离子丙烯酰胺-丙烯酸二甲氨乙酯-氯甲烷季盐共聚物凝聚剂, 其 RSV 为约 25dL/g, 电荷含量为 10mol%, 可购自美国伊利诺斯州内珀维尔的纳尔科公司。					
凝聚剂 C		阳离子丙烯酰胺-丙烯酸二甲氨乙酯-氯甲烷季盐共聚物凝聚剂, 其 RSV 为约 25dL/g, 电荷含量为 20mol%, 可购自美国伊利诺斯州内珀维尔的纳尔科公司。					
凝结剂 A		阳离子聚(二烯丙基二甲基氯化铵)凝结剂, 其 RSV 为约 0.7dL/g, 可购自美国伊利诺斯州内珀维尔的纳尔科公司。					
微粒 A		阴离子胶体硼硅酸盐微粒, 购自美国伊利诺斯州内珀维尔的纳尔科公司。					

[0117] 表 IX. 在 800rpm 制备和在 1500rpm 下后续剪切的实施例 11 ~ 12 的絮凝的碳酸钙样品的特征

[0118]

实 施 例	1500rpm 时的时间 (min)	D(v,0.1)(μm)	D(v,0.5)(μm)	D(v,0.9)(μm)	vol% < 10(μm)	跨 度
11	0	28.6	70.9	149.4	0.9	1.7
12	0	55.4	109.1	201.9	0.2	1.3
11	2	14.4	37.7	87.5	3.8	1.9
12	2	20.3	45.3	94.1	1.3	1.6
11	4	11.4	28.6	70.0	6.7	2.0
12	4	14.9	33.8	73.4	2.9	1.7

[0119] 表 X. 实施例 13 ~ 16 中的絮凝碳酸钙样品的特征。

[0120]

实施例	通过泵的循环数	D(v,0.1)(μm)	D(v,0.5)(μm)	D(v,0.9)(μm)	vol% < 10(μm)	跨度
13	0	18.6	36.8	68.6	1.47	1.36
14	0	57.3	115.0	211.5	0.18	1.34
15	0	49.1	99.6	192.0	0.62	1.43
16	0	36.8	76.2	148.6	0.77	1.47
13	3	10.9	21.5	39.6	6.94	1.34
14	3	23.7	45.1	81.1	1.22	1.27
15	3	17.3	34.5	63.7	2.04	1.35
16	3	16.0	35.2	69.0	2.83	1.51
13	6	9.0	18.0	33.3	12.44	1.35
14	6	16.7	32.2	58.3	1.76	1.29
15	6	12.2	26.0	51.1	5.26	1.50
16	6	13.7	30.1	59.0	4.14	1.51
13	9	8.0	16.2	30.0	17.28	1.36
14	9	14.0	27.3	49.9	2.89	1.31
15	9	10.2	21.7	42.3	8.87	1.48
16	9	11.7	26.2	52.1	6.27	1.54

[0121] 至少一个实施方式是预絮凝已经用高电荷、低分子量、阴离子分散剂分散的填料的方法。该方法由下列步骤组成：a) 提供阴离子分散的填料颗粒的含水浆体；b) 向该分散体中加入低分子量凝结剂，以完全或部分中和该系统中的电荷；c) 在高度混合的条件下向该分散体中加入第一絮凝剂；d) 在高度混合的条件下向该分散体加入第二絮凝剂（可以是凝结剂或凝聚剂）；和 e) 可选地，剪切该絮凝的分散体，以提供具有所需粒径的填料絮凝物的分散体。

[0122] 优选地，该低分子量、中和电荷的成分是凝结剂，如前所述。优选地，第一絮凝剂是阴离子或阳离子凝聚剂，如前所述。优选地，第二絮凝剂是具有与第一絮凝剂相反电荷的凝结剂或凝聚剂。参考下列实施例 17 ~ 20，这将非常好理解：

[0123] 实施例 17 ~ 20

[0124] 用于这些实施例的分散的磨碎的碳酸钙 (GCC) 是 Hydrocarb HO G-ME 或购自 Omya 的 Omyafil 90。将作为 65% 固体含量浆体得到的分散 GCC 用自来水稀释至 10% 固体含量。在絮凝期间以三秒间隔用 Lasentec® S400 FBRM（聚焦光束反射测量）探针测量填料的粒径分布，如实施例 1 ~ 7 所述。将激光探针插入到含有 300mL 的 10% PCC 浆体的 600mL 烧杯中。在加入絮凝剂之前，用 IKA RE16 搅拌电机以 800rpm 搅拌该溶液至少 30 秒。

[0125] 在约几分钟的时间内缓慢加入中和聚合物。然后将第一絮凝剂用注射器在几分钟的时间内缓慢加入。当使用第二絮凝剂时，等待第一絮凝剂混合 10 秒钟之后，以与第一絮凝剂相似的方式加入第二絮凝剂。然后在 1500rpm 搅拌该浆体 2 至 4 分钟，以测试填料絮凝物在高剪切条件下的稳定性。

[0126] 表 XI. 实施例 17 ~ 20 的磨碎的碳酸钙的来源、絮凝剂描述和絮凝剂剂量。

[0127]

实施例	分散的磨碎 碳酸钙来源	聚合物 A		聚合物 1		聚合物 2	
		名称	剂量 (磅/吨)	名称	剂量 (磅/吨)	名称	剂量 (磅/吨)
17	Hydrocarb HO G-ME	无		凝结剂 A	4	凝聚剂 A	1.5
18	Hydrocarb HO G-ME	凝聚剂 A	4	凝聚剂 A	1.5	凝结剂 A	1
19	Hydrocarb HO G-ME	无		凝结剂 B	2	凝聚剂 B	1.4
20	Omyafil 90	凝聚剂 A	1.5	凝聚剂 A	1	凝结剂 A	0.5
凝聚剂 A		阴离子丙烯酸钠-丙烯酰胺共聚物凝聚剂, 其 RSV 为约 32dL/g, 电荷含量为 29mol%, 可购自美国伊利诺斯州内珀维尔的纳尔科公司。					
凝聚剂 B		阳离子丙烯酰胺-丙烯酸二甲氨乙酯-氯甲烷季盐共聚物凝聚剂, 其 RSV 为约 25dL/g, 电荷含量为 10mol%, 可购自美国伊利诺斯州内珀维尔的纳尔科公司。					
凝结剂 A		阳离子聚(二烯丙基二甲基氯化铵)凝结剂, 其 RSV 为约 0.7dL/g, 可购自美国伊利诺斯州内珀维尔的纳尔科公司。					
凝结剂 B		与氨交联的阳离子环氧氯丙烷-二甲胺共聚物, 其 RSV 为约 0.3dL/g, 可购自美国伊利诺斯州内珀维尔的纳尔科公司。					

[0128] 表 XII. 在 800rpm 制备和在 1500rpm 下后续剪切的实施例 17 ~ 20 的絮凝的磨碎的碳酸钙样品的特征。

[0129]

实施例	通过泵的 循环数	D(v,0.1)(μm)	D(v,0.5)(μm)	D(v,0.9)(μm)	vol% < 10(μm)	跨度
17	0	12.2	35.1	113.2	5.2	2.9
18	0	59.9	139.5	235.9	0.0	1.3
19	0	24.9	101.8	211.9	2.1	1.8
20	0	27.4	77.4	171.3	0.3	1.9
17	2 分钟	8.4	21.5	62.6	14.0	2.5
18	2 分钟	34.7	74.2	148.7	0.6	1.5
19	2 分钟	7.5	36.1	130.6	13.9	3.4
20	2 分钟	18.4	45.3	101.9	1.4	1.8
18	4 分钟	27.6	57.6	46.8	0.7	0.3 (此处错误)
20	4 分钟	14.6	35.9	84.2	3.2	1.9
18	4 分钟	22.6	46.9	91.7	0.7	1.5

[0130] 如表 XI 所示, 实施例 18 和 20 说明公开的本发明, 即, 用电荷中和的聚合物初始处理, 接下来用两种絮凝的聚合物处理。实施例 17 和 19 代表了凝结剂使用之后使用凝聚剂。如表 XII 所示, 实施例 18 和 20 中预絮凝的 GCC 呈现改善的剪切稳定性, 这由在等量剪切下更大的中值粒径 D(v, 0.5) 显示。实施例 18 和 20 还具有改善的粒径分布, 这由更小的跨度和小于 10 微米颗粒的更小体积百分比显示。

[0131] 实施例 21

[0132] 这些实施例的目的是评价预絮凝的磨碎的碳酸钙对纸张物理性质的影响。实施例 20 的预絮凝样品用于此目的,与未处理的 Omyafil 90 比较。

[0133] 从 75 % 硬木干圈纸浆 (hardwood dry lap pulp) 和 25 % 的软木干圈纸浆 (softwood dry lap pulp) 制备稠度 2.3 % 的厚坯。在 Valley 打浆机 (Voith Sulzer, Appleton, WI) 中将该硬木和软木精制为游离度为 400mL 加拿大标准游离度 (TAPPI 测试方法 T 227om-94)。用自来水将该厚坯稀释至 0.5 % 稠度。

[0134] 在动态滤水保留仪中以 800rpm 混合 650mL 的 0.5 % 稠度的配料来制备手抄纸,该动态滤水保留仪带有用塑料固体片覆盖的底筛以防止滤水。动态滤水保留仪和混合器可购自纽约 Carmel 的 Paper Chemistry Consulting Laboratory, Inc.。开始混合,加入 GCC 样品,然后在 15 秒加入 11 磅 / 吨阳离子淀粉和 3 磅 / 吨的 Nalco 7542 上浆剂,最后加入 0.6 磅 / 吨 (以产物计) 的 RSV 约为 32dL/g 而且电荷含量为 29mol % 的丙烯酸钠 - 丙烯酰胺共聚物凝聚剂 (可购自伊利诺斯州内玻维尔的纳尔科公司)。

[0135] 在 45 秒终止混合,将配料转移至 Noble & Wood 手抄纸模具的定纸框盒中。通过 100 目成形造纸网排水,形成 8" × 8" 的手抄纸。通过将两个吸墨纸和一个金属板放到湿的手抄纸上并用一个 25 磅金属辊的六个轧道辊压,将手抄纸从片状成型模造纸网压合。移除成形造纸网和一个吸墨纸,将该手抄纸放到两个新的吸墨纸和压毡之间,并用平面压制机以 50psig 压制。去除所有的吸墨纸,用设定为 220 °F 的转筒式干燥机干燥该手抄纸 60 秒 (顶面面对干燥机表面)。手抄纸模具、辊式压制机和转筒式干燥机可购自纽约 Glens Falls 的 Adirondack 机械公司。对每种 PCC 测试样品,制备五个重复的手抄纸。

[0136] 成品的手抄纸在 50 % 相对湿度和 23 °C 的 TAPPI 标准条件下储存过夜。测定手抄纸的基重 (TAPPI 测试方法 T 410om-98),测定其灰份 (TAPPI 测试方法 T 211om-93) 以确定 PCC 含量,测定其亮度 (ISO 测试方法 2470 :1999),测定其不透明度 (ISO 测试方法 2471 :1998),测定其匀度、抗张强度 (TAPPI 测试方法 T 494om-01)、Scott 结合强度 (TAPPI 测试方法 T 569pm-00) 和 z- 向抗张强度 (ZDT, TAPPI 测试方法 T 541om-89)。用购自芬兰赫尔辛基美卓自动化公司的 Kajaani ® 匀度分析仪测定纸张匀度 (基重均匀性的量度)。

[0137] 表 XII. 包含未处理磨碎的碳酸钙或实施例 20 中描述的预絮凝样品的纸张的性质。

[0138]

GCC 来源	基重 (g/m ²)	灰份 (%)	ZDT(kPa)	抗张指数 (Nm/g)	TEA (J/m ²)
Omyafil 90	86.0	12.6	562	49.3	135
Omyafil 90	81.4	18.4	553	44.0	102
实施例 20	91.4	17.8	608	53.7	163
实施例 20	91.4	27.7	598	45.4	129

[0139] 表 XII 中的机械强度数据表明,与包含未处理的 GCC 的纸张相比,实施例 20 中制备的包含预絮凝填料的纸张在 18 % 的灰份水平,其抗张指数升高了 20 %,内部结合强度升高了 10 %。

[0140] 虽然此发明可以以许多不同形式实现，本文中在附图中示出并详细描述了本发明特别优选的实施方式。当前的公开是本发明原则的示例，而不是为了限制本发明为此处说明的具体的实施方式。此外，本发明涵盖了一些或所有此处记载的各种实施方式的任何和所有可能的组合。本申请中引用的任何和所有专利、专利申请、科学文献和其他参考文献通过引用而在此整体合并。

[0141] 上述公开是说明性的而不是穷举的。该说明书将对本领域普通技术人员表明许多变化和改变。所有这些改变和变化都应包括在权利要求书的范围内，术语“包括”是指“包括但不限于”。熟悉本领域的人会了解此处记载的具体实施方式的等同物，这些等同物也被权利要求书所涵盖。

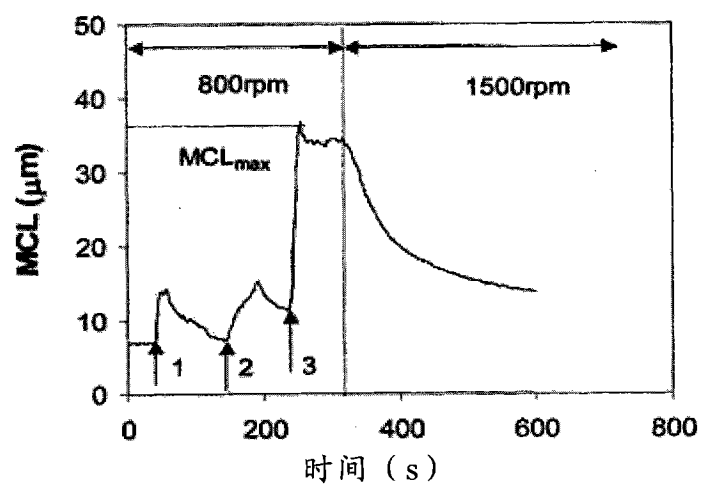


图 1