



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105178097 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 23

(21) 申请号 201510504885. 3

(22) 申请日 2007. 09. 14

(30) 优先权数据

11/531, 911 2006. 09. 14 US

(62) 分案原申请数据

200780034050. X 2007. 09. 14

(71) 申请人 凯米罗总公司

地址 芬兰波卡拉卡图

(72) 发明人 马可·萨维奥·波尔韦拉里

克里斯托弗·迈克尔·刘易斯

马修·杰拉尔德·法比安

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 顾晋伟 董文国

(51) Int. Cl.

D21H 21/10(2006. 01)

D21H 23/14(2006. 01)

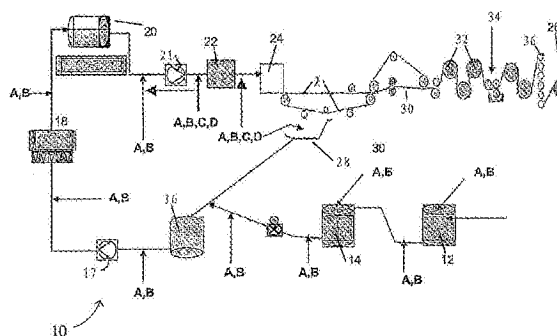
权利要求书2页 说明书21页 附图7页

(54) 发明名称

纸加工用组合物和方法

(57) 摘要

本发明提供一种制造纸或板的方法,所述方法包括形成可包含或可不包含填料的纤维素悬浮体、使所述纤维素悬浮体絮凝、使所述纤维素悬浮体在筛上滤水以形成纸页,其中所述纤维素悬浮体用包含顺序加入或同时加入的含硅材料和有机的阳离子或阴离子水包水或盐溶液包分散体微聚合物的絮凝体系进行絮凝。



1. 一种制造纸或纸板的方法,所述方法包括:

形成纤维素悬浮体;

使所述纤维素悬浮体通过一个或更多个剪切段;

使所述纤维素悬浮体在筛上滤水以形成纸页;和

干燥所述纸页;

其中所述纤维素悬浮体在滤水前通过加入絮凝体系而絮凝,所述絮凝体系包含高于或等于 0.01 重量%的:

无机盐溶液或有机凝结剂溶液中的有机微聚合物;和

无机含硅材料;

其中所述有机微聚合物和所述无机含硅材料在一个剪切段后加入;

其中所述有机微聚合物和所述无机含硅材料同时地或顺序地加入;

其中所述絮凝体系还包含有机的水溶性絮凝剂材料,所述有机的水溶性絮凝剂材料包含分子量高于或等于 500,000 原子质量单位的基本线形的合成的阳离子、非离子或阴离子聚合物,其在所述剪切段前以使得形成絮凝物的量加到所述纤维素悬浮体中;

其中所述絮凝物被剪切作用破坏而形成微絮凝物,所述微絮凝物抵抗剪切作用下的进一步降解,且所述微絮凝物携带足够的阴离子或阳离子电荷以与所述含硅材料和所述有机微聚合物相互作用,从而提供比当在最后的高剪切点后加入所述絮凝体系而不先向所述纤维素悬浮体中加入所述絮凝剂材料时获得的更好的留着;

其中所述重量百分数基于所述纤维素悬浮体的总干重,其中所述有机微聚合物为有机的水溶性阴离子或阳离子水包水或分散体微聚合物组合物。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述分散体微聚合物组合物的比浓粘度高于或等于 0.2 分升每克并包含 5-30 重量%的高分子量微聚合物和 5-30 重量%的无机凝结性盐。

3. 权利要求 2 的方法,其中所述分散体微聚合物组合物的溶液粘度高于或等于 0.5 厘泊(毫帕-秒)。

4. 权利要求 2 的方法,其中所述分散体微聚合物组合物溶液的电离度为至少 5.0%。

5. 权利要求 2 的方法,其中所述单体为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、二烯丙基二甲基氯化铵、丙烯酸二甲基氨基乙酯甲基季铵氯化物盐、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯甲基季铵氯化物盐、丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵、甲基丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸钠、甲基丙烯酸钠、甲基丙烯酸铵、或包含前述单体中的至少一种的组合。

6. 权利要求 5 的方法,其中所述单体包含高于或等于单体总摩尔数的 2 摩尔%的阳离子或阴离子单体。

7. 权利要求 1 的方法,其中所述分散体微聚合物组合物通过在盐的水溶液中引发可聚合单体的聚合以形成有机微聚合物分散体而制备,所得分散体的比浓粘度高于或等于 0.2 分升每克。

8. 权利要求 7 的方法,其中所述盐溶液为无机多价离子盐的水溶液,并且其中所述盐溶液中的单体混合物包含占单体总重量的 1-30 重量%的分散剂聚合物,所述分散剂聚合物为水溶性的阴离子或阳离子聚合物,其可溶于所述多价离子盐的水溶液中。

9. 权利要求 8 的方法,其中所述无机多价离子盐包含铝、钾或钠阳离子和硫酸根、硝酸根、磷酸根或氯根阴离子。

10. 权利要求 8 的方法,其中所述分散剂聚合物为水溶性的阴离子聚合物。

纸加工用组合物和方法

[0001] 本申请是申请日为 2007 年 9 月 14 日、申请号为 200780034050. X、发明名称为“纸加工用组合物和方法”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及由纤维素浆料 (stock) 制造纸和纸板的方法,所述方法采用新的絮凝体系,所述絮凝体系中采用新的微聚合物技术。

背景技术

[0003] 在纸和纸板的制造过程中,纤维素稀浆料在运动筛(常称为抄纸网)上滤水以形成纸页,然后干燥所述纸页。为了实现纤维素固体的絮凝及增强在运动筛上的滤水,将水溶性聚合物应用于纤维素悬浮体是众所周知的。

[0004] 为了提高纸的产量,许多现代造纸机均在较高速度下运行。由于机器速度提高,故大量的重点已放在提高造纸组分的滤水和留着的滤水和留着系统上。已知增大聚合物助留剂(通常在滤水前即刻加入)的分子量将倾向于提高滤水速率,但也将有损成形。通过添加单一的聚合物助留剂可能难以获得留着、滤水、干燥和成形的最佳平衡,因此一般惯例是顺序或一起添加两种单独的物质。

[0005] 近来为改善造纸过程中的滤水和留着所作的尝试已在该主旋律基础上有所变化,变化体现在使用不同的聚合物和含硅组分。这些体系可由多种组分组成。

[0006] 美国专利 4,968,435 描述了一种絮凝悬浮固体的水分散体的方法,所述方法包括向分散体中加入每一百万份分散体固体 0.1-50,000 份不溶于水的、交联的、阳离子聚合物型絮凝剂的水溶液并与分散体混合以使悬浮固体絮凝和从所述分散体中分离絮凝的悬浮固体,所述絮凝剂的未溶胀数均粒径小于 0.5 微米,溶液粘度为 1.2-1.8 厘泊,交联剂含量高于 4 摩尔份每一百万份聚合物中存在的单体单元。

[0007] 美国专利 5,152,903 为该专利的延续,描述了一种絮凝悬浮固体的分散体的方法,所述方法包括向分散体中加入每一百万份分散体固体 0.1-50,000 份可溶于水的、交联的、阳离子聚合物型絮凝剂的水溶液并与分散体混合,所述絮凝剂的未溶胀数均粒径小于 0.5 微米,溶液粘度为 1.2-1.8 厘泊,交联剂含量高于 4 摩尔份每一百万份聚合物中存在的单体单元。

[0008] 美国专利 5,167,766 还描述了一种制造纸的方法,所述方法包括向含水纸料(furnish)中加入每吨纸料固体干重 0.05-20 磅离子型有机交联聚合物微珠,所述微珠的未溶胀粒径小于 750 纳米,电离度为至少 1%,但如果单独使用阴离子的话为至少 5%。

[0009] 美国专利 5,171,808 为又一实例,其描述了一种组合物,所述组合物包含仅由至少一种单体的水溶液的聚合衍生的交联的阴离子或两性聚合物型微聚合物,所述微聚合物的未溶胀数均粒径小于 0.75 微米,溶液粘度为至少 1.1 厘泊,交联剂含量为 4 摩尔份到 4000 份每一百万份聚合物中存在的单体单元,电离度为至少 5 摩尔%。

[0010] 美国专利 5,274,055 描述了一种造纸方法,其中当单独地或与高分子量有机聚合

物和/或多糖组合地加入直径小于 1,000 纳米(如果交联的话)或直径小于 60 纳米(如果非交联的话)的离子型有机微珠时获得改进的滤水和留着。在存在和不存在造纸方法中所使用的其他添加剂的情况下,另外加入的明矾增强了造纸浆料中的滤水成形和留着性质。

[0011] 美国专利 5,340,865 描述了一种絮凝剂,所述絮凝剂包含油包水乳液,所述乳液包含油相和水相,其中所述油相由燃料油、煤油、无臭石油溶剂油或其混合物及总 HLB 在 8-11 范围内的一种或更多种表面活性剂组成,其中所述水相呈胶束形式并包含由 40-99 重量份丙烯酰胺与 1-60 重量份阳离子单体得到的交联的阳离子聚合物,所述阳离子单体选自 N,N-二烷基氨基烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、其季盐或酸盐、N,N-二烷基氨基烷基丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺、其季盐或酸盐、及二烯丙基二甲基铵盐。胶束的直径小于 0.1 微米,聚合物的溶液粘度为 1.2-1.8 厘泊,N,N-亚甲基双丙烯酰胺的含量为 10 摩尔份到 1000 摩尔份每一百万份聚合物中存在的单体单元。

[0012] 美国专利 5,393,381 描述了一种通过向纸浆的纤维悬浮体中加入水溶性支化阳离子聚丙烯酰胺和膨润土制造纸或板的方法。所述支化阳离子聚丙烯酰胺通过采用溶液聚合使丙烯酰胺、阳离子单体、支化剂和链转移剂的混合物聚合来制备。

[0013] 美国专利 5,431,783 描述了一种在液体颗粒分散体系中提供改进的液-固分离性能的方法。所述方法包括向含多个细颗粒的液体体系中加入每吨颗粒干重 0.05-10 磅直径小于 500 纳米的离子型有机交联聚合物微珠和每吨颗粒干重 0.05-20 磅选自聚乙烯亚胺、改性聚乙烯亚胺和其混合物的聚合物材料。除上述组合物外,液体体系中也加入添加剂如有机离子型多糖以促进颗粒物质从中分离。

[0014] 美国专利 5,501,774 描述了一种制造填料纸(filled paper)的方法,所述方法包括提供含填料和纤维素纤维的进料水悬浮体、通过加入阳离子凝结剂而凝结所述悬浮体中的纤维和填料、通过稀释由凝结的进料悬浮体组成或形成的浓浆而制备稀浆料水悬浮体、向所述稀浆料或向形成所述稀浆料的浓浆料中加入阴离子颗粒物质、随后向所述稀浆料中加入聚合物型助留剂、以及使所述稀浆料滤水以形成纸页并干燥所述纸页。

[0015] 美国专利 5,882,525 描述了一种向悬浮固体的分散体如造纸浆料中施加溶度商高于 30%的阳离子型支化水溶性聚合物以释放水的方法。所述阳离子型支化水溶性聚合物从与美国专利 5,393,381 相似的成分通过聚合丙烯酰胺、阳离子单体、支化剂和链转移剂的混合物制备。

[0016] 美国专利 4,913,775 描述了一种通过形成纤维素水悬浮体、使所述悬浮体通过一个或更多个选自清洗、混合和泵送的剪切段、使所述悬浮体滤水以形成纸页并干燥所述纸页而生产纸或纸板的方法。经滤水的悬浮体包含作为絮凝剂或助留剂的有机聚合物材料和在一个剪切段后加到悬浮体中的量为至少 0.03%的包含膨润土的无机材料。所述有机聚合物助留剂或絮凝剂包含基本线形的合成的阳离子聚合物,其分子量高于 500,000,电荷密度为至少 0.2 当量氮每千克聚合物。所述有机聚合物助留剂或絮凝剂在剪切段前以使絮凝物形成的量加到悬浮体中。絮凝物被剪切作用破坏而形成微絮凝物,微絮凝物抵抗剪切作用下的进一步降解且微絮凝物携带足够的阳离子电荷以与膨润土相互作用而赋予比当在最后的高剪切点后单独加入聚合物时可获得的更好的留着。该方法由 Ciba Specialty Chemicals 以注册商标 Hydrocol 商品化。

[0017] 美国专利 5,958,188 还描述了一种通过双重可溶性聚合物(dual soluble

polymer) 工艺生产纸的方法, 其中通常含明矾或阳离子凝结剂的纤维素悬浮体首先用高特性粘度 (IV) 阳离子型合成聚合物或阳离子淀粉絮凝, 并且在剪切后, 所述悬浮体通过加入特性粘度高于 3 分升每克且 0.005 赫兹下的 $\tan \delta$ 为至少 0.5 的支化阴离子型水溶性聚合物而再次絮凝。

[0018] 美国专利 6,310,157 描述了一种双重可溶性聚合物工艺, 其中通常含明矾或阳离子凝结剂的纤维素悬浮体首先用高 IV 阳离子型合成聚合物或阳离子淀粉絮凝, 并且在剪切后, 所述悬浮体通过加入 IV 高于 3dl/g 且 0.005Hz 下的 $\tan \delta$ 为至少 0.5 的支化阴离子型水溶性聚合物而再次絮凝。该工艺提供成形、留着和滤水的改进组合。

[0019] 美国专利 6,391,156 描述了一种生产纸或纸板的方法, 所述方法包括形成纤维素悬浮体、絮凝悬浮体、使悬浮体在筛上滤水以形成纸页和随后干燥所述纸页, 其特征在于悬浮体用包含粘土和已自水溶性烯键式不饱和阴离子单体或单体共混物和支化剂形成的阴离子型支化水溶性聚合物的絮凝体系絮凝, 其中所述聚合物的 (a) 特性粘度高于 1.5dl/g 和 / 或盐水 Brookfield 粘度高于 2.0mPa. s、(b) 0.005Hz 下 $\tan \delta$ 流变振荡值 (rheological oscillation value) 高于 0.7 和 / 或 (c) 去离子 SLV 粘度值为在没有支化剂的情况下制得的相应的非支化聚合物的盐水 SLV 粘度值的至少三倍。

[0020] 美国专利 6,454,902 描述了一种生产纸的方法, 所述方法包括形成纤维素悬浮体、絮凝悬浮体、使悬浮体在筛上滤水以形成纸页和随后干燥所述纸页, 其中所述纤维素悬浮体通过加入多糖或特性粘度为至少 4 分升每克的合成聚合物而絮凝, 然后通过随后加入再絮凝体系而再次絮凝, 其中所述再絮凝体系包含含硅材料和水溶性聚合物。在一个实施方案中, 所述含硅材料先于所述水溶性聚合物加入或同时加入。在另一实施方案中, 所述水溶性聚合物为阴离子的且先于所述含硅材料加入。

[0021] 美国专利 6,524,439 提供了一种生产纸或纸板的方法, 所述方法包括形成纤维素悬浮体、絮凝悬浮体、使悬浮体在筛上滤水以形成纸页和随后干燥所述纸页。该方法的特征在于悬浮体用包含含硅材料和未溶胀颗粒直径小于 750 纳米的有机微粒的絮凝体系絮凝。

[0022] 美国专利 6,616,806 描述了一种生产纸的方法, 所述方法包括形成纤维素悬浮体、絮凝悬浮体、使悬浮体在筛上滤水以形成纸页和随后干燥所述纸页, 其中所述纤维素悬浮体通过加入选自 a) 多糖或 b) 特性粘度为至少 4dl/g 的合成聚合物的水溶性聚合物而絮凝, 然后通过随后加入再絮凝体系而再次絮凝, 其中所述再絮凝体系包含 i) 含硅材料和 ii) 水溶性聚合物。在一个方面, 所述含硅材料先于所述水溶性聚合物加入或同时加入。在替代方案中, 所述水溶性聚合物为阴离子的且先于所述含硅材料加入。

[0023] 日本专利特开 2003-246909 公开了通过合并含特定阳离子结构单元和阴离子结构单元并可溶于盐溶液中的两性聚合物与可溶于盐溶液中的特定阴离子聚合物并使它们在盐溶液中于搅拌下分散聚合得到的聚合物分散体。

[0024] 然而, 仍然存在通过进一步改进滤水、留着和成形而进一步改进造纸方法的需要。此外, 还存在为制造高填料纸提供更有效的絮凝体系的需要。理想的是这些改进包括使用较少需要拆卸设备的聚合物、较不复杂的进料系统以及环境友好的例如挥发性有机化学品 (VOC) 少或没有的聚合物。

发明内容

[0025] 上述不足和缺点通过一种纸或纸板制造方法减轻,所述方法包括:形成纤维素悬浮体;絮凝所述纤维素悬浮体;使所述纤维素悬浮体在筛上滤水以形成纸页;和干燥所述纸页;其中所述纤维素悬浮体通过加入包含含硅材料和有机的阴离子或阳离子水包水或盐分散体微聚合物的絮凝体系而絮凝,其中所述含硅材料和所述有机微聚合物同时或顺序加入。已发现所述水包水或盐分散体微聚合物相对于不呈水包水或微聚合物盐分散体形式的微聚合物乳液具有显著的优势。

[0026] 在另一实施方案中,提供了一种通过上述方法制得的纸或纸板。

[0027] 本发明还涉及以下内容。

[0028] 1. 一种制造纸或纸板的方法,所述方法包括:

[0029] 形成纤维素悬浮体;

[0030] 通过加入包含含硅材料和有机的水溶性阴离子或阳离子水包水或分散体微聚合物组合物的絮凝体系来絮凝所述纤维素悬浮体,其中所述含硅材料和所述有机微聚合物同时加入或顺序加入;

[0031] 使所述纤维素悬浮体在筛上滤水以形成纸页;和

[0032] 干燥所述纸页。

[0033] 2. 根据 1 的方法,其中所述分散体微聚合物组合物的比浓粘度高于或等于 0.2 分升每克并包含 5-30 重量%的高分子量微聚合物和 5-30 重量%的无机凝结性盐。

[0034] 3. 根据 1 的方法,其中所述分散体微聚合物组合物通过在盐的水溶液中引发可聚合单体的聚合以形成有机微聚合物分散体而制备,所得分散体的比浓粘度高于或等于 0.2 分升每克。

[0035] 4. 根据 2 的方法,其中所述盐溶液为无机多价离子盐的水溶液,并且其中所述盐溶液中的单体混合物包含占单体总重量的 1-30 重量%的分散剂聚合物,所述分散剂聚合物为水溶性的阴离子或阳离子聚合物,其可溶于所述多价离子盐的水溶液中。

[0036] 5. 根据 4 的方法,其中所述无机多价离子盐包含铝、钾或钠阳离子和硫酸根、硝酸根、磷酸根或氯根阴离子。

[0037] 6. 根据 2 的方法,其中所述分散体微聚合物组合物的溶液粘度高于或等于 0.5 厘泊(毫帕-秒)。

[0038] 7. 根据 2 的方法,其中所述分散体微聚合物组合物溶液的电离度为至少 5.0%。

[0039] 8. 根据 1 的方法,其中所述水包水微聚合物组合物包含比浓粘度高于或等于 0.2dl/g 的高分子量相并在比浓粘度低于 4dl/g 的有机凝结剂中合成。

[0040] 9. 根据 8 的方法,其中所述水包水微聚合物组合物通过在低分子量凝结剂水溶液中引发可聚合单体的含水混合物的聚合以形成比浓粘度高于或等于 0.2dl/g 的有机水包水微聚合物而制备。

[0041] 10. 根据 8 的方法,其中所述水包水溶液为凝结剂的水溶液,并且其中所述凝结剂溶液中的单体混合物包含占单体总重量的 1-30 重量%的分散剂聚合物,所述分散剂聚合物为水溶性的阴离子或阳离子聚合物,其可溶于所述凝结剂的水溶液中。

[0042] 11. 根据 10 的方法,其中所述凝结剂具有至少一个选自醚、羟基、羧基、砒、硫酸酯-、氨基、酰氨基、亚氨基、叔氨基和/或季铵基的官能团。

[0043] 12. 根据 11 的方法,其中所述凝结剂为聚 DIMAPA 或聚 DADMAC。

- [0044] 13. 根据 8 的方法,其中所述水包水微聚合物组合物的溶液粘度高于或等于 0.5 厘泊。
- [0045] 14. 根据 8 的方法,其中所述水包水微聚合物组合物的电离度为至少 5.0%。
- [0046] 15. 根据 2 或 8 的方法,其中所述单体为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、二烯丙基二甲基氯化铵、丙烯酸二甲基氨基乙酯甲基季铵氯化物盐、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯甲基季铵氯化物盐、丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵、甲基丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸钠、甲基丙烯酸钠、甲基丙烯酸铵、或包含前述单体中的至少一种的组合。
- [0047] 16. 根据 15 的方法,其中所述单体包含高于或等于单体总摩尔数的 2 摩尔%的阳离子或阴离子单体。
- [0048] 17. 根据 1 的方法,其中所述含硅材料为基于二氧化硅的阴离子微颗粒或纳米颗粒材料。
- [0049] 18. 根据 1 的方法,其中所述含硅材料为膨润土。
- [0050] 19. 根据 1 的方法,其中所述含硅材料包含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、铝硅酸盐、聚铝硅酸盐、硼硅酸盐、聚硼硅酸盐、沸石、膨胀性粘土及其组合,且其中所述含硅材料为选自锂蒙脱石、蒙脱石、蒙脱土、绿脱石、皂石、锌蒙脱石、海泡石(hormite)、绿坡缕石、合成粘土、海泡石或包含前述材料中的至少一种的组合作的材料。
- [0051] 20. 根据 1 的方法,其中所述有机微聚合物和所述无机含硅材料顺序地或同时地引入所述纤维素悬浮体中。
- [0052] 21. 根据 1 的方法,其中所述含硅材料先于所述有机微聚合物引入到所述悬浮体中。
- [0053] 22. 根据 1 的方法,其中所述有机微聚合物先于所述含硅材料引入到所述悬浮体中。
- [0054] 23. 根据 1 的方法,其中所述纤维素悬浮体在引入所述含硅材料和所述有机微聚合物之前通过引入絮凝剂进行处理。
- [0055] 24. 根据 23 的方法,其中所述絮凝剂为阳离子材料、无机材料及其组合,其中所述阳离子材料选自水溶性阳离子有机聚合物、聚胺、聚(二烯丙基二甲基氯化铵)、聚乙烯亚胺,所述无机材料例如硫酸铝、聚合氯化铝、氯化铝三水合物、水合氯化铝。
- [0056] 25. 根据 20 的方法,其中所述絮凝体系还包含至少一种絮凝剂/凝结剂。
- [0057] 26. 根据 21 的方法,其中所述絮凝剂/凝结剂为水溶性聚合物。
- [0058] 27. 根据 22 的方法,其中所述水溶性聚合物自水溶性烯键式不饱和单体或包含至少一类阴离子或阳离子单体的烯键式不饱和单体的水溶性组合形成。
- [0059] 28. 根据 1 的方法,其中所述纤维素悬浮体首先通过引入所述凝结材料而絮凝,然后任选地经受机械剪切,再然后通过引入所述含硅材料和所述微聚合物组合物而再次絮凝。
- [0060] 29. 根据 28 的方法,其中所述纤维素悬浮体通过先于所述微聚合物组合物引入所述含硅材料而再次絮凝。
- [0061] 30. 根据 28 的方法,其中所述纤维素悬浮体通过先于所述含硅材料引入所述有机微聚合物而再次絮凝。

[0062] 31. 根据 1 的方法, 其中所述纤维素悬浮体含量占所述纤维素悬浮体总干重的 0.01-50 重量%的填料。

[0063] 32. 根据 31 的方法, 其中所述填料选自沉淀碳酸钙、重质碳酸钙、高岭土、白垩、滑石、硅酸铝钠、硫酸钙、二氧化钛及其组合。

[0064] 33. 根据 1 的方法, 其中所述纤维素悬浮体基本无填料。

[0065] 34. 一种制造纸或纸板的方法, 所述方法包括:

[0066] 形成纤维素悬浮体;

[0067] 通过加入比浓粘度高于或等于 0.2dl/g 的水溶性合成聚合物而絮凝所述纤维素悬浮体以形成经絮凝的纤维素悬浮体;

[0068] 使所述经絮凝的纤维素悬浮体经受至少一次机械剪切作用;

[0069] 通过加入再絮凝体系而再次絮凝所述经机械剪切的悬浮体, 其中所述再絮凝体系包含

[0070] 含硅材料和

[0071] 水溶性、无溶剂的阴离子或阳离子水包水或分散体微聚合物;

[0072] 使所述纤维素悬浮体在筛上滤水以形成纸页; 和

[0073] 干燥所述纸页。

[0074] 35. 一种制造纸或纸板的方法, 所述方法包括:

[0075] 形成纤维素悬浮体;

[0076] 使所述纤维素悬浮体通过一个或更多个剪切段;

[0077] 使所述纤维素悬浮体在筛上滤水以形成纸页; 和

[0078] 干燥所述纸页;

[0079] 其中所述纤维素悬浮体在滤水前通过加入絮凝体系而絮凝, 所述絮凝体系包含高于或等于 0.01 重量%的:

[0080] 无机盐溶液或有机凝结剂溶液中的有机微聚合物; 和

[0081] 无机含硅材料;

[0082] 其中所述有机微聚合物和所述无机含硅材料在一个剪切段后加入;

[0083] 其中所述有机微聚合物和所述无机含硅材料同时地或顺序地加入;

[0084] 其中所述絮凝体系还包含有机的水溶性絮凝剂材料, 所述有机的水溶性絮凝剂材料包含分子量高于或等于 500,000 原子质量单位的基本线形的合成的阳离子、非离子或阴离子聚合物, 其在所述剪切段前以使得形成絮凝物的量加到所述纤维素悬浮体中;

[0085] 其中所述絮凝物被剪切作用破坏而形成微絮凝物, 所述微絮凝物抵抗剪切作用下的进一步降解, 且所述微絮凝物携带足够的阴离子或阳离子电荷以与所述含硅材料和所述有机微聚合物相互作用, 从而提供比当在最后的高剪切点后加入所述絮凝体系而不先向所述纤维素悬浮体中加入所述絮凝剂材料时获得的更好的留着;

[0086] 其中所述重量百分数基于所述纤维素悬浮体的总干重。

[0087] 36. 根据 35 的方法, 其中所述一个或更多个剪切段为清洗、混合、泵送或包含前述剪切段中的至少一个的组合。

[0088] 37. 根据 35 的方法, 其中所述一个或更多个剪切段包括离心筛, 并且其中所述凝结材料在所述离心筛前加到所述纤维素悬浮体中而所述含硅材料和有机微聚合物在所述

离心筛后加入。

[0089] 38. 根据 35 的方法, 其中所述一个或更多个剪切段包括离心筛, 所述离心筛可处于所述微聚合物和所述含硅材料的絮凝体系的施加之间; 其中所述含硅材料在一个或更多个剪切段前施加而所述有机微聚合物在最后的剪切点后施加; 以及其中所述基本线形的合成的阳离子、阴离子或非离子聚合物在最后的剪切点后先于所述有机微聚合物或与所述有机微聚合物同时施加, 如果所述线形的合成聚合物与所述有机微聚合物带相同电荷的话。

[0090] 39. 根据 35 的方法, 其中所述一个或更多个剪切段包括离心筛, 所述离心筛可处于所述微聚合物和所述含硅材料的絮凝体系的施加之间; 其中所述有机微聚合物在一个或更多个剪切段前施加而所述含硅材料在最后的剪切点后施加; 以及其中基本线形的合成的阳离子、阴离子或非离子电荷的聚合物先于所述含硅材料优选在一个或更多个剪切点前或与所述有机微聚合物同时施加, 如果带相同电荷的话。

[0091] 本发明还进一步地涉及以下内容。

[0092] 1. 一种制造纸或纸板的方法, 所述方法包括:

[0093] 形成纤维素悬浮体;

[0094] 使所述纤维素悬浮体通过一个或更多个剪切段;

[0095] 使所述纤维素悬浮体在筛上滤水以形成纸页; 和

[0096] 干燥所述纸页;

[0097] 其中所述纤维素悬浮体在滤水前通过加入絮凝体系而絮凝, 所述絮凝体系包含高于或等于 0.01 重量%的:

[0098] 无机盐溶液或有机凝结剂溶液中的有机微聚合物; 和

[0099] 无机含硅材料;

[0100] 其中所述有机微聚合物和所述无机含硅材料在一个剪切段后加入;

[0101] 其中所述有机微聚合物和所述无机含硅材料同时地或顺序地加入;

[0102] 其中所述絮凝体系还包含有机的水溶性絮凝剂材料, 所述有机的水溶性絮凝剂材料包含分子量高于或等于 500,000 原子质量单位的基本线形的合成的阳离子、非离子或阴离子聚合物, 其在所述剪切段前以使得形成絮凝物的量加到所述纤维素悬浮体中;

[0103] 其中所述絮凝物被剪切作用破坏而形成微絮凝物, 所述微絮凝物抵抗剪切作用下的进一步降解, 且所述微絮凝物携带足够的阴离子或阳离子电荷以与所述含硅材料和所述有机微聚合物相互作用, 从而提供比当在最后的高剪切点后加入所述絮凝体系而不先向所述纤维素悬浮体中加入所述絮凝剂材料时获得的更好的留着;

[0104] 其中所述重量百分数基于所述纤维素悬浮体的总干重, 其中所述有机微聚合物为有机的水溶性阴离子或阳离子水包水或分散体微聚合物组合物。

[0105] 2. 根据 1 的方法, 其中所述分散体微聚合物组合物的比浓粘度高于或等于 0.2 分升每克并包含 5-30 重量%的高分子量微聚合物和 5-30 重量%的无机凝结性盐。

[0106] 3. 根据 2 的方法, 其中所述分散体微聚合物组合物的溶液粘度高于或等于 0.5 厘泊 (毫帕-秒)。

[0107] 4. 根据 2 的方法, 其中所述分散体微聚合物组合物溶液的电离度为至少 5.0%。

[0108] 5. 根据 2 的方法, 其中所述单体为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、二烯丙基二甲基氯化铵、丙烯酸二甲基氨基乙酯甲基季铵氯化物盐、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯甲基季铵氯化

物盐、丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵、甲基丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸钠、甲基丙烯酸钠、甲基丙烯酸铵、或包含前述单体中的至少一种的组合。

[0109] 6. 根据 5 的方法,其中所述单体包含高于或等于单体总摩尔数的 2 摩尔%的阳离子或阴离子单体。

[0110] 7. 根据 1 的方法,其中所述分散体微聚合物组合物通过在盐的水溶液中引发可聚合单体的聚合以形成有机微聚合物分散体而制备,所得分散体的比浓粘度高于或等于 0.2 分升每克。

[0111] 8. 根据 7 的方法,其中所述盐溶液为无机多价离子盐的水溶液,并且其中所述盐溶液中的单体混合物包含占单体总重量的 1-30 重量%的分散剂聚合物,所述分散剂聚合物为水溶性的阴离子或阳离子聚合物,其可溶于所述多价离子盐的水溶液中。

[0112] 9. 根据 8 的方法,其中所述无机多价离子盐包含铝、钾或钠阳离子和硫酸根、硝酸根、磷酸根或氯根阴离子。

[0113] 10. 根据 8 的方法,其中所述分散剂聚合物为水溶性的阴离子聚合物。

[0114] 11. 根据 1 的方法,其中所述水包水微聚合物组合物包含比浓粘度高于或等于 0.2dl/g 的高分子量相并在比浓粘度低于 4dl/g 的有机凝结剂中合成。

[0115] 12. 根据 11 的方法,其中所述水包水微聚合物组合物的溶液粘度高于或等于 0.5 厘泊。

[0116] 13. 根据 11 的方法,其中所述水包水微聚合物组合物的电离度为至少 5.0%。

[0117] 14. 根据 1 的方法,其中所述含硅材料为基于二氧化硅的阴离子微颗粒或纳米颗粒材料。

[0118] 15. 根据 1 的方法,其中所述含硅材料为膨润土。

[0119] 16. 根据 1 的方法,其中所述含硅材料包含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、铝硅酸盐、聚铝硅酸盐、硼硅酸盐、聚硼硅酸盐、沸石、膨胀性粘土及其组合,且其中所述含硅材料为选自锂蒙脱石、蒙脱石、蒙脱土、绿脱石、皂石、锌蒙脱石、海泡石、绿坡缕石、合成粘土、海泡石或包含前述材料中的至少一种的组合的材料。

[0120] 17. 根据 1 的方法,其中所述含硅材料先于所述有机微聚合物引入到所述悬浮体中。

[0121] 18. 根据 17 的方法,其中所述絮凝剂 / 凝结剂为水溶性聚合物。

[0122] 19. 根据 1 的方法,其中所述有机微聚合物先于所述含硅材料引入到所述悬浮体中。

[0123] 20. 根据 19 的方法,其中所述水溶性聚合物自水溶性烯键式不饱和单体或包含至少一类阴离子或阳离子单体的烯键式不饱和单体的水溶性组合形成。

[0124] 21. 根据 1 的方法,其中所述纤维素悬浮体在引入所述含硅材料和所述有机微聚合物之前通过引入絮凝剂进行处理。

[0125] 22. 根据 21 的方法,其中所述絮凝剂为阳离子材料、无机材料及其组合,其中所述阳离子材料选自水溶性阳离子有机聚合物、聚胺、聚(二烯丙基二甲基氯化铵)、聚乙烯亚胺,所述无机材料例如硫酸铝、聚合氯化铝、氯化铝三水合物、水合氯化铝。

[0126] 23. 根据 1 的方法,其中所述絮凝体系还包含至少一种絮凝剂 / 凝结剂。

[0127] 24. 根据 1 的方法,其中所述纤维素悬浮体首先通过引入所述凝结材料而絮凝,然后任选地经受机械剪切,再然后通过引入所述含硅材料和所述微聚合物组合物而再次絮凝。

[0128] 25. 根据 24 的方法,其中所述纤维素悬浮体通过先于所述微聚合物组合物引入所述含硅材料而再次絮凝。

[0129] 26. 根据 24 的方法,其中所述纤维素悬浮体通过先于所述含硅材料引入所述有机微聚合物而再次絮凝。

[0130] 27. 根据 1 的方法,其中所述纤维素悬浮体含量占所述纤维素悬浮体总干重的 0.01-50 重量%的填料。

[0131] 28. 根据 27 的方法,其中所述填料选自沉淀碳酸钙、重质碳酸钙、高岭土、白垩、滑石、硅酸铝钠、硫酸钙、二氧化钛及其组合。

[0132] 29. 根据 1 的方法,其中所述纤维素悬浮体基本无填料。

[0133] 30. 根据 1 的方法,其中所述一个或更多个剪切段为清洗、混合、泵送或包含前述剪切段中的至少一个的组合。

[0134] 31. 根据 1 的方法,其中所述一个或更多个剪切段包括离心筛,并且其中所述凝结材料在所述离心筛前加到所述纤维素悬浮体中而所述含硅材料和有机微聚合物在所述离心筛后加入。

[0135] 32. 根据 1 的方法,其中所述一个或更多个剪切段包括离心筛,所述离心筛可处于所述微聚合物和所述含硅材料的絮凝体系的施加之间;其中所述含硅材料在一个或更多个剪切段前施加而所述有机微聚合物在最后的剪切点后施加;以及其中所述基本线形的合成的阳离子、阴离子或非离子聚合物在最后的剪切点后先于所述有机微聚合物或与所述有机微聚合物同时施加,如果所述线形的合成聚合物与所述有机微聚合物带相同电荷的话。

[0136] 33. 根据 1 的方法,其中所述一个或更多个剪切段包括离心筛,所述离心筛可处于所述微聚合物和所述含硅材料的絮凝体系的施加之间;其中所述有机微聚合物在一个或更多个剪切段前施加而所述含硅材料在最后的剪切点后施加;以及其中基本线形的合成的阳离子、阴离子或非离子电荷的聚合物先于所述含硅材料优选在一个或更多个剪切点前或与所述有机微聚合物同时施加,如果带相同电荷的话。

[0137] 下面的附图和详细描述中描述和示例了本发明的其他优势。

附图说明

[0138] 图 1 为造纸方法的示意图,示意了絮凝体系的组分可在何处加进纸和纸板制造工艺中。

[0139] 图 2 为实施例 1 的非含木配料 (non wood-containing furnish) 的留着数据图。

[0140] 图 3 为实施例 2 的非含木配料的留着数据图。

[0141] 图 4 为实施例 3 的用于超级压光级的含木配料 (wood-containing furnish) 的留着数据图。

[0142] 图 5 为经由动态滤水分析器并进行再循环的实施例 3 中的用于超级压光级的含木配料的滤水响应图。

[0143] 图 6 为实施例 3 中的用于超级压光级的含木配料真空下的单程滤水响应图。

- [0144] 图 7 为实施例 4 的单程滤水响应和留着响应图。
- [0145] 图 8 为实施例 5 的单程滤水响应和留着响应图。
- [0146] 图 9 为示意图,示意了实施例 6 中所述的造纸工艺,示出了向 C-Pam 与膨润土的组合中同时添加 CatMP-SS。
- [0147] 图 10 为时间线 (timeline),示出了实施例 6 中所用的聚合物添加剂 (C-PAM 和 CatMP-SS) 的剂量 (g/t, 克 / 吨),其中膨润土的量保持恒定。
- [0148] 图 11 示出了造纸机的卷纸速度随时间的记录。
- [0149] 图 12 示出了造纸工艺在一段时间内的生产率。
- [0150] 图 13 示出了如蒸汽 / 纸 (吨) - 卷纸速度所反映的造纸工艺总效率。

具体实施方式

[0151] 本发明人已出乎意料地发现在纸或纸板产品的制造中,絮凝通过使用水包水微聚合物或盐分散体微聚合物与含硅材料组合而得到显著改善。所述微聚合物为有机的并可为阳离子或阴离子的。与不含含硅材料的体系或微聚合物不呈水包水或盐分散体微聚合物形式的体系相比,使用这种絮凝体系提供了留着、滤水和成形方面的改进。

[0152] 如本领域中已知的,微聚合物可以至少三种不同的形式提供:乳液、分散体和水包水。

[0153] 乳液微聚合物通过在少量水和作为连续相的有机溶剂(通常为油)的存在下发生反应的聚合过程制备。反应物单体而非产物聚合物可溶于所述有机溶剂中。随着反应的进行和产物聚合物链长的增长,产物聚合物迁移进小水滴中并在这些水滴内集中。最终产物的粘度低,而所得聚合物的分子量通常非常高。当该乳液与另外的水混合时,聚合物反相(水成为连续相),溶液粘度变得非常高。这类聚合物可为阴离子或阳离子的。

[0154] 分散体微聚合物通过盐溶液既用作连续相又用作凝结剂的沉淀聚合过程制备。因此,聚合发生在单体可溶而产物聚合物不可溶的盐溶液中。因为聚合物不溶于所述盐溶液中,故其以离散的颗粒沉淀,这些颗粒用适宜的稳定剂保持悬浮。产物的最终粘度低,使得操作简易。该过程产生含高分子量聚合物的明显颗粒。不存在表面活性剂或有机溶剂(特别是油),聚合物通过与水简单混合而增溶。这类聚合物可为阴离子或阳离子的。无机盐(凝结剂)与高分子量聚合物协同地相互作用。该体系可为两性的,意味着当所述高分子量聚合物为阴离子的时,所述无机矿物凝结剂为阳离子的。优选所述高分子量聚合物也是疏水缔合的。描述这些类型的聚合物的参考文献包括美国专利 6605674、美国专利 4929655、美国专利 5006590、美国专利 5597859 和美国专利 5597858。

[0155] 水包水微聚合物通过在水-有机凝结剂混合物(通常 50 : 50)中发生反应的聚合过程制备,其中单体和产物微聚合物均可溶。示例性的有机凝结剂包括某些聚胺如聚 DADMAC 或聚 DIMAPA。最终产物的粘度高但低于溶液聚合物且所得聚合物的分子量通常非常高。所述水-有机凝结剂溶剂体系用作粘度抑制剂和凝结剂。不存在表面活性剂或有机溶剂(油),所得 2 合 1 聚合物通过与水简单混合而增溶。最终产物可认为像溶解在有机液体凝结剂中的高分子量聚合物。低分子量有机聚合物为连续相和凝结剂。有机凝结剂与高分子量聚合物协同地相互作用。这类聚合物通常是阳离子的和疏水缔合的。优选所述高分子量聚合物也是疏水缔合的。本文中用到的微聚合物可称为“无溶剂的”,因为不存在低分

子量有机溶剂（即无油）。描述这些类型的聚合物的参考文献包括美国专利 5480934 和美国专利申请公开 2004/0034145。

[0156] 因此,根据本公开内容,提供一种制造纸或纸板的方法,所述方法包括形成纤维素悬浮体、絮凝所述纤维素悬浮体、使所述纤维素悬浮体在筛上滤水以形成纸页、和随后干燥所述纸页,其中所述纤维素悬浮体通过加入包含有机阴离子或阳离子微聚合物和含硅材料的絮凝体系而絮凝,所述含硅材料和所述微聚合物同时或顺序加入。所述微聚合物呈水包水或盐分散体微聚合物形式。所述微聚合物溶液的比浓粘度高于或等于 0.2 分升每克,更特别是高于或等于 4 分升每克。

[0157] 在一个特定的示例性实施方案中,制造纸或纸板的方法包括形成纤维素水悬浮体、使所述纤维素水悬浮体通过一个或更多个选自清洗、混合、泵送和其组合的剪切段、使所述纤维素悬浮体滤水以形成纸页、和干燥所述纸页。用来形成纸页的经滤水的纤维素悬浮体包含在一个剪切段后用同时或顺序地以占纤维素悬浮体总干重的至少 0.01 重量%的量加入到所述纤维素悬浮体中的有机水包水或盐分散体微聚合物和无机含硅材料絮凝的纤维素悬浮体。此外,用来形成纸页的经滤水的纤维素悬浮体包含有机聚合物型助留剂或絮凝剂,所述助留剂或絮凝剂包含分子量高于或等于 500,000 原子质量单位的基本线形的合成的阳离子、非离子或阴离子聚合物,其在剪切段前以聚合物的加入使絮凝物形成的量加到纤维素悬浮体中,所述絮凝物被剪切作用破坏而形成微絮凝物,所述微絮凝物抵抗剪切作用下的进一步降解,且所述微絮凝物携带足够的阴离子或阳离子电荷以与所述含硅材料和有机微聚合物相互作用,从而提供比当在最后的高剪切点后单独加入所述有机微聚合物时可获得的留着更好的留着。

[0158] 在一些实施方案中,一个或更多个剪切段包括离心筛 (centriscreen)。聚合物在离心筛前加到纤维素悬浮体中而絮凝体系（微聚合物 / 含硅材料）在离心筛后加入。

[0159] 在另一实施方案中,一个或更多个剪切段如离心筛可处于微聚合物和含硅材料的絮凝体系的施加之间。含硅材料在一个或更多个剪切段前施加,而有机微聚合物在最后的高剪切点后施加。基本线形的合成的阳离子、阴离子或非离子电荷聚合物先于含硅材料施加,但通常优选在最后的高剪切点后先于有机微聚合物或与有机微聚合物同时施加。

[0160] 在另一实施方案中,一个或更多个剪切段如离心筛可处于微聚合物和含硅材料的絮凝体系的施加之间。有机微聚合物在一个或更多个剪切段前施加而含硅材料在最后的高剪切点后施加。基本线形的合成的阳离子、阴离子或非离子电荷聚合物先于含硅材料施加,优选在一个或更多个剪切点前施加,这可包括与有机微聚合物的同时施加。

[0161] 本文中公开的絮凝体系至少包含有机的阴离子或阳离子的水包水或盐分散体微聚合物溶液与含硅材料组合。如上所述,这样的微聚合物含低分子量有机凝结剂或无机盐凝结剂。这些微聚合物分散体（有机凝结剂和无机盐凝结剂）也可称为“无溶剂的”,因为不存在低分子量有机溶剂（即无油）。因此,两种类型的微聚合物分散体均基本无挥发性有机化合物 (VOC) 和烷基酚乙氧基化物 (APE)。在一个实施方案中,所述分散体无 VOC 和 APE。所述有机微聚合物可为线形聚合物和 / 或短链支化聚合物的混合物。所述有机微聚合物的水溶液的比浓粘度高于或等于 0.2 分升每克 (dl/g),特别是高于或等于 4dl/g。所述有机微聚合物的溶液粘度高于或等于 0.5 厘泊 (毫帕·秒),电离度高于或等于 5.0%。其为液体的水性阳离子或阴离子聚合物,典型的电荷密度介于 5-75 摩尔%之间,固含量介

于 2-70% 之间, 1% 时在水中的粘度介于 10-20,000 mPa·s 之间。在一个有利的特征中, 所述有机的水包水分散体微聚合物是疏水缔合的。在另一实施方案中, 所述盐分散体微聚合物是疏水缔合的。不受理论束缚, 认为, 这些缔合或相互作用构建非常高度结构化的聚合物, 从而创建三维微网络, 其中任一类分散体中的聚合物颗粒按 Zimm 分析测得的粒径估计为 10-150 纳米 (nm), 特别是 10-100 nm, 更特别是约 50 nm。由于该结构在不使聚合物组分进行化学交联的情况下创建, 因此聚合物的电荷非常易于接近, 从而提高反应性。因此, 在一个实施方案中, 所述微聚合物不是化学交联的。在另一实施方案中, 所述微聚合物是高度结构化的聚合物, 线性度非常小。在再一实施方案中, 特别是有机水包水分散体的阴离子聚合物在 0.005 Hz 下的 $\tan \delta$ 可高于 0.7, δ 值可高于 0.5。在又一实施方案中, 特别是无机盐分散体的阴离子聚合物在 0.005 Hz 下的 $\tan \delta$ 可高于 0.7, δ 值可高于 0.5。一些适宜的聚合物的合成见述于美国专利 5480934、EP 0 664302 B1、EP 0 674678 B1 和 EP 624617 B1。

[0162] 在一个通用程序中, 适宜的微聚合物可通过在无机矿物凝结性盐或有机凝结剂溶液中引发单体水混合物的聚合以形成有机微聚合物制备。特别地, 有机微聚合物通过在多价离子盐或低分子量有机凝结剂的水溶液中聚合含至少 2 摩尔% 阳离子或阴离子单体的单体混合物制备。聚合在水溶液中进行, 所述水溶液可包含占单体总重量的 1-30 重量% 的分散剂聚合物, 所述分散剂聚合物为水溶性的阴离子或阳离子聚合物, 其可溶于所述多价离子盐或有机凝结剂的水溶液中。

[0163] 所述多价离子凝结性盐可为磷酸盐、硝酸盐、硫酸盐、卤化物如氯化物、或其组合, 特别是硫酸铝和聚合氯化铝 (PAC)。所述低分子量有机凝结剂的特性粘度低于 4 dL/g, 且具有一个或更多个官能团如醚、羟基、羧基、砒、硫酸酯、氨基、酰氨基、亚氨基、叔氨基和/或季铵基。所述有机凝结剂尤其可为聚胺, 例如聚乙烯亚胺、聚乙烯胺、聚 (DADMAC) 和聚 (DIMAPA)。

[0164] 所述可聚合单体是烯键式不饱和的, 可选自丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、二烯丙基二甲基氯化铵、丙烯酸二甲基氨基乙酯甲基季铵氯化物盐、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯甲基季铵氯化物盐、丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵、甲基丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵、丙烯酸、丙烯酸钠、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸钠、甲基丙烯酸铵等和包含前述单体中的至少一种的组合。

[0165] 在一个特定的实施方案中, 如 US 5480934 中所述的, 低粘度的水溶性高分子量水包水聚合物分散体通过 (i) 在至少一种聚合物型分散剂 (D) 的存在下聚合包含 99-70 重量% 的水溶性单体 (a1)、1-30 重量% 的疏水单体 (a2) 和任选的 0-20 重量%、优选 0.1-15 重量% 的两性分子单体 (a3) 的组合物, 从而制备聚合物 (A) 的分散体; 和第二步 (ii) 向所述分散体中加入水溶液中的至少一种聚合物型分散剂 (D) 而制备。

[0166] 所述水溶性单体 (a1) 可为 (甲基) 丙烯酸钠、(甲基) 丙烯酸钾、(甲基) 丙烯酸铵等、以及丙烯酸、甲基丙烯酸、和/或 (甲基) 丙烯酰胺如 (甲基) 丙烯酰胺、N-甲基 (甲基) 丙烯酰胺、N,N-二甲基 (甲基) 丙烯酰胺、N,N-二乙基 (甲基) 丙烯酰胺、N-甲基-N-乙基 (甲基) 丙烯酰胺和 N-羟乙基 (甲基) 丙烯酰胺。(a1) 类型单体的其他具体实例包括 (甲基) 丙烯酸 2-(N,N-二甲基氨基) 乙酯、(甲基) 丙烯酸 3-(N,N-二甲基氨基) 丙酯、(甲基) 丙烯酸 4-(N,N-二甲基氨基) 丁酯、(甲基) 丙烯酸 2-(N,N-二乙基氨基) 乙酯、(甲基) 丙烯酸 2-羟基-3-(N,N-二甲基氨基) 丙酯、(甲基) 丙烯酸 2-(N,N,N-三

甲基铵)乙酯氯化物、(甲基)丙烯酸 3-(N,N,N-三甲基铵)丙酯氯化物和(甲基)丙烯酸 2-羟基-3-(N,N,N-三甲基铵)丙酯氯化物、2-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、3-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺和 3-三甲基铵丙基(甲基)丙烯酰胺氯化物。单体组分(a1)也包括能产生水溶性聚合物的烯键式不饱和单体,如乙烯基吡啶、N-乙烯基吡咯烷酮、苯乙烯磺酸、N-乙烯基咪唑、二烯丙基二甲基氯化铵等。也可使用(a1)下所列不同水溶性单体的组合。关于(甲基)丙烯酰胺的制备,参见例如Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology(化学技术百科全书)第15卷第346-276页,第3版, Wiley Interscience, 1981。关于(甲基)丙烯酸铵盐的制备,参见例如Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology(化学技术百科全书)第15卷第346-376页, Wiley Interscience, 1987。

[0167] 示例性疏水单体(a2)包括烯键式不饱和化合物如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对乙烯基甲苯、乙烯基环戊烷、乙烯基环己烷、乙烯基环辛烷、异丁烯、2-甲基丁烯-1、己烯-1、2-甲基己烯-1、2-丙基己烯-1、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸 3,3,5-三甲基环己酯、(甲基)丙烯酸环辛酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸 4-甲基苯酯、(甲基)丙烯酸 4-甲氧基苯酯等。其他疏水单体(a2)包括乙烯、偏二氯乙烯、偏二氟乙烯、氯乙烯或其他的主要是含可聚合双键的(芳基)脂肪族化合物。可使用不同疏水单体(a2)的组合。

[0168] 任选的两性分子单体(a3)为可共聚的烯键式不饱和化合物,例如包含亲水基(如羟基、聚乙烯醚基或季铵基)和疏水基(如 C_{8-32} 烷基、芳基或芳烷基)的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。关于两性分子单体(a3)的制备,参见例如Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology(化学技术百科全书)第1卷第3版第330-354页(1978)和第15卷第346-376页(1981), Wiley Interscience。可使用不同的两性分子单体(a3)的组合。

[0169] 示例性聚合物型分散剂(D)为平均分子量(重均, M_w)低于 $5 \cdot 10^5$ 道尔顿的聚电解质或与分散的聚合物(A)不相容的聚亚烷基醚。聚合物型分散剂(D)与由单体混合物(A)组成的所述水溶性聚合物在化学组成和平均分子量 M_w 方面显著不同。所述聚合物型分散剂的平均分子量 M_w 在 10^3 - $5 \cdot 10^5$ 道尔顿范围内,优选 10^4 - $4 \cdot 10^5$ 道尔顿之间(关于 M_w 的测定,参见H.F. Mark等, Encyclopedia of Polymer Science and Technology(聚合物科学技术百科全书),第10卷,第1-19页, J. Wiley, 1987)。

[0170] 聚合物型分散剂(D)含至少一个选自醚-、羟基-、羧基-、砜-、硫酸酯-、氨基-、酰胺-、亚氨基-、叔氨基-和/或季铵基的官能团。示例性的聚合物型分散剂(D)包括纤维素衍生物、聚乙二醇、聚丙二醇、来自乙二醇和丙二醇的共聚物、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇、淀粉和淀粉衍生物、葡聚糖、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯基吡啶、聚乙烯亚胺、聚乙烯基咪唑、聚乙烯基琥珀酰亚胺、聚乙烯基-2-甲基琥珀酰亚胺、聚乙烯基-1,3-噁唑烷酮-2、聚乙烯基-2-甲基咪唑啉、以及除上述聚合物的单体单元的组合外可含如下单体单元:马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸、衣康酸酐、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸的盐或(甲基)丙烯酰胺化合物的共聚物。

[0171] 具体的聚合物型分散剂(D)包括聚亚烷基醚如聚乙二醇、聚丙二醇或聚亚丁基-1,4-醚。关于聚亚烷基醚的制备,参见例如Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical

Technology(化学技术百科全书)第3版第18卷第616-670页,1982,Wiley Interscience。尤其适宜的聚合物型分散剂(D)包括聚电解质例如包含诸如(甲基)丙烯酸的盐、经甲基氯化物季铵化的阴离子单体单元或衍生物(如(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基丙酯、N,N-二甲基氨基羟基丙基(甲基)丙烯酰胺和N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺)的单体单元的聚合物。尤其适宜作为聚合物型分散剂的是平均分子量 M_w 介于 $5 \cdot 10^4$ - $4 \cdot 10^5$ 道尔顿之间的聚(二烯丙基二甲基氯化铵)(聚-DADMAC)。关于聚电解质的制备,参见例如Kirk-Othmer,Encyclopedia of Chemical Technology(化学技术百科全书)第3版第18卷第495-530页,1982,Wiley Interscience。此外可使用量占聚合物分散体的0-5重量%的分子量低于 10^3 道尔顿的低分子量乳化剂。

[0172] 这些和其他无溶剂的聚合物包括在本发明的范围内,不管单体的数量、类型或浓度如何。本发明也包括已经干燥形成为粉的阳离子和阴离子型有机微聚合物。

[0173] 所述含硅材料为基于二氧化硅的阴离子微颗粒或纳米颗粒材料。所述含硅材料选自锂蒙脱石、蒙脱石、蒙脱土、绿脱石、皂石、锌蒙脱石、hormite、绿坡缕石、合成粘土(laponite)、海泡石等。可使用包含前述含硅材料中的至少一种的组合。所述含硅材料也可为任何选自如下的材料: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、铝硅酸盐、聚铝硅酸盐、硼硅酸盐、聚硼硅酸盐、沸石、膨胀性粘土等以及前述含硅材料中的至少一种的组合。可使用膨润土型粘土。膨润土可以以粉或浆形式作为碱金属膨润土提供。膨润土以碱金属膨润土如钠膨润土或以碱土金属盐如钙或镁盐天然存在。

[0174] 絮凝体系的这些组分顺序地或同时地引入到纤维素悬浮体中。优选含硅材料和有机微聚合物同时引入。在同时引入时,组分可在添加前保持分离或可预混合。在顺序引入时,当有机微聚合物和含硅材料均在最后的剪切段后施加到纤维素悬浮体中时,有机微聚合物先于含硅材料引入纤维素悬浮体中。

[0175] 在另一实施方案中,絮凝体系包含三种组分,其中纤维素悬浮体在引入有机微聚合物和含硅材料前通过絮凝剂的加入得到预处理。所述预处理絮凝剂可为阴离子、非离子或阳离子的。其可为合成的或天然的聚合物,特别是可溶于水的基本线形或支化的有机聚合物。阳离子型合成的水溶性聚合物可自水溶性烯键式不饱和阳离子单体或单体共混物(其中共混物中的至少一种单体为阳离子的或潜在阳离子的)制备。水溶性单体为溶解度为至少5克每100立方厘米水的单体。所述阳离子单体有利地选自二烯丙基二烷基氯化铵、(甲基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯或二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺的酸加成盐或季铵盐。所述阳离子单体可独自聚合或与水溶性非离子、阳离子或阴离子单体共聚合。这类聚合物的特性粘度为至少3分升每克是有利的。特别地,至高18分升每克。更特别地,7到15分升每克。所述水溶性阳离子聚合物也可通过结合至高20ppm(重量)的支化剂而具有轻微支化的结构。阴离子型合成的水溶性聚合物可自水溶性单体或单体共混物(其中至少一种单体为阴离子的或潜在阴离子的)制备。所述阴离子单体可独自聚合或与任何其他适宜的单体如任何水溶性非离子单体共聚合。所述阴离子单体优选为烯键式不饱和羧酸或磺酸。典型的阴离子聚合物自丙烯酸或2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸制备。当所述水溶性聚合物为阴离子的时,其为丙烯酸(或其盐)与丙烯酰胺的共聚物。如果所述聚合物是非离子的,则其可为衍生自任何水溶性非离子单体或单体共混物的任何聚氧化烯或乙烯基加

成聚合物。典型的水溶性非离子聚合物为丙烯酰胺均聚物。所述水溶性有机聚合物可为天然聚合物如阳离子淀粉或合成的阳离子聚合物如聚胺、聚（二烯丙基二甲基氯化铵）、聚酰胺胺和聚乙烯亚胺。所述预处理絮凝剂也可作为交联聚合物或交联聚合物与水溶性聚合物的共混物。所述预处理絮凝剂也可作为无机材料如明矾、硫酸铝、聚合氯化铝、硅酸化聚合氯化铝、氯化铝三水合物和水合氯化铝等。

[0176] 因此，在纸或纸板制造方法的一个特定实施方案中，纤维素悬浮体首先通过引入预处理絮凝剂而絮凝，然后任选地经受机械剪切，再然后通过同时引入有机微聚合物和含硅材料而再次絮凝。作为替代方案，纤维素悬浮体通过引入含硅材料和随后的有机微聚合物或通过引入有机微聚合物和随后的含硅材料而被再次絮凝。

[0177] 预处理包括在加入有机微聚合物和含硅材料之前的任何点向纤维素悬浮体中引入预处理絮凝剂。可以有利的是在混合、筛选或清洗段中的一个前、有时在浆料纤维素悬浮体被稀释前加入预处理絮凝剂。甚至可以有利的是将预处理絮凝剂加到混合槽或共混槽中或甚至加到纤维素悬浮体的一个或更多个组分如涂布损纸或填料悬浮体如沉淀碳酸钙浆料中。

[0178] 在另一实施方案中，絮凝体系包含四种絮凝剂组分：有机微聚合物和含硅材料、水溶性阳离子絮凝剂和作为非离子、阴离子或阳离子水溶性聚合物的其他絮凝剂/凝结剂。

[0179] 在该实施方案中，水溶性阳离子絮凝剂可为有机的，例如水溶性的基本线形或支化的聚合物，天然的（如阳离子淀粉）或合成的（如聚胺、聚（二烯丙基二甲基氯化铵）、聚酰胺胺和聚乙烯亚胺）。作为替代方案，水溶性阳离子絮凝剂可为无机材料如明矾、硫酸铝、聚合氯化铝、硅酸化聚合氯化铝、氯化铝三水合物和水合氯化铝等。

[0180] 所述水溶性阳离子絮凝剂有利地是水溶性聚合物，其可为例如阳离子度相对高的相对低分子量的聚合物。例如，所述聚合物可为聚合后提供的聚合物的特性粘度为至高 3 分升每克的任何适宜的烯键式不饱和阳离子单体的均聚物。实例有二烯丙基二甲基氯化铵的均聚物。所述低分子量、高阳离子度聚合物可为胺与其他适宜的二或三官能度物质缩合形成的加成聚合物。例如，所述聚合物可通过使一种或更多种选自二甲基胺、三甲基胺、乙二胺、表卤代醇、表氯醇等以及前述胺中的至少一种的组胺反应形成。优选阳离子絮凝剂/凝结剂为自水溶性烯键式不饱和阳离子单体或单体共混物（其中共混物中的至少一种单体为阳离子的或潜在阳离子的）形成的聚合物。水溶性单体为溶解度为至少 5 克每 100 立方厘米水的单体。所述阳离子单体优选选自二烯丙基二烷基氯化铵、（甲基）丙烯酸二烷基氨基烷基酯或二烷基氨基烷基（甲基）丙烯酰胺的酸加成盐或季铵盐。所述阳离子单体可独自聚合或与水溶性非离子、阳离子或阴离子单体共聚合。这类聚合物的特性粘度为至少 3 分升每克是有利的。特别地，至高 18 分升每克。更特别地，7 到 15 分升每克。所述水溶性阳离子聚合物也可通过结合至高 20ppm（重量）的支化剂而具有轻微支化的结构。

[0181] 所述其他絮凝剂/凝结剂为使纤维素悬浮体的纤维和其他组分絮凝/凝结的非离子、两性、阴离子或阳离子的天然或合成的水溶性聚合物。所述水溶性聚合物为支化或线形聚合物，特性粘度高于或等于 2dl/g。其可为天然聚合物如天然淀粉、阳离子淀粉、阴离子淀粉或两性淀粉。作为替代方案，其可为优选具有离子特性的任何水溶性合成聚合物。对于阳离子聚合物，阳离子聚合物由游离胺基组成，所述游离胺基一旦被引入到 pH 足够低以使游离胺基质子化的纤维素悬浮体中，即变为阳离子的。优选阳离子聚合物携带永久的阳

离子电荷如季铵基团。所述水溶性聚合物可自其中一种单体至少为阳离子的或潜在阳离子的水溶性烯键式不饱和单体或烯键式不饱和单体的水溶性共混物形成而产生两性聚合物，其中所述共混物包含至少一类阴离子或阳离子单体（或潜在阳离子或潜在阴离子的）。对于阴离子型合成的水溶性聚合物，其可自水溶性单体或其中至少一种单体为阴离子的或潜在阴离子的单体共混物制备。对于非离子型水溶性聚合物，其可为衍生自任何水溶性非离子单体或单体共混物的任何聚氧化烯或乙烯基加成聚合物。

[0182] 所述其他絮凝剂 / 凝结剂组分优选先于所述含硅材料、有机微聚合物或水溶性阳离子絮凝剂中的任何一种或更多种加入。

[0183] 在使用中，絮凝体系的所有组分均可在剪切段前加入。优选絮凝体系的最后组分在滤水以形成纸页前无实质剪切作用的过程中的点处加到纤维素悬浮体中。因此优选絮凝体系的至少一种组分被加到纤维素悬浮体中，经絮凝的纤维素悬浮体然后经受机械剪切，在机械剪切中，絮凝物被机械降解，然后絮凝体系的至少一种组分在滤水前加入以再次絮凝纤维素悬浮体。

[0184] 在一个示例性的实施方案中，第一水溶性阳离子絮凝剂聚合物被加到纤维素悬浮体中，然后所述纤维素悬浮体被机械剪切。然后可加入另外的较高分子量凝结剂 / 絮凝剂，然后所述纤维素悬浮体经第二剪切点剪切。最后向纤维素悬浮体中加入含硅材料和有机微聚合物。

[0185] 有机微聚合物和含硅材料可以作为预混合的组合物或单独但同时地加入，但优选顺序地加入。因此，纤维素悬浮体可通过有机微聚合物和随后含硅材料的加入而再次絮凝，但优选纤维素悬浮体通过加入含硅材料和随后的有机微聚合物而再次絮凝。

[0186] 絮凝体系的第一组分可加到纤维素悬浮体中，然后经絮凝的纤维素悬浮体可通过一个或更多个剪切段。可加入絮凝体系的第二组分以再次絮凝纤维素悬浮体，然后经再次絮凝的悬浮体可经受进一步的机械剪切作用。经剪切的再次絮凝的纤维素悬浮体也可通过絮凝体系第三组分的加入进一步絮凝。在絮凝体系组分的加入被剪切段分开的情况下，优选有机微聚合物和含硅材料为待在不再有任何剪切的过程中的点处最后加入的组分。

[0187] 在另一实施方案中，在向纤维素悬浮体中加入絮凝体系的任何组分后纤维素悬浮体不经受任何实质剪切作用。含硅材料、有机微聚合物和任选的凝结材料均可在滤水前最后的剪切段后引入到纤维素悬浮体中。在这样的实施方案中，有机微聚合物可为第一组分，随后是凝结材料（如果包括的话），然后是含硅材料。但在加入所有组分或仅含硅材料和微聚合物时也可采用其他加入顺序。例如，在一种方案中，一个或更多个剪切段处于微聚合物和含硅材料的絮凝体系的施加之间。例如，含硅材料在一个或更多个剪切段前施加而有机微聚合物在最后的剪切点后施加。基本线形的合成的阳离子、阴离子或非离子电荷聚合物可在最后的剪切点后先于有机微聚合物或与有机微聚合物同时施加（如果所述线形的合成聚合物与有机微聚合物带相同电荷的话）。在另一方案中，有机微聚合物在一个或更多个剪切段前施加而含硅材料在最后的剪切点后施加。基本线形的合成的阳离子、阴离子或非离子电荷聚合物可先于含硅材料优选在一个或更多个剪切点前或与有机微聚合物同时施加（如果带相同电荷的话）。

[0188] 图 1 为示意图，总的示意了一种造纸系统 10，该系统 10 包括共混槽 12、成浆池 14 和料斗 16。可在料斗 16 和清洗器 18 之间使用主冲浆泵 17。材料然后通过脱气器 20。副

冲浆泵 21 可位于脱气器 20 和一个或多个筛 22 之间。该系统还包括流浆箱 24、网 25 和托盘 28。压榨部 30 后是干燥器 32、施胶机 34、压光机 36,最后是卷纸机 26。图 1 的图还示意了造纸工艺过程中可加入所述其他絮凝剂 / 凝结剂 (图中的“ A ”)、预处理凝结剂和阳离子型水溶性凝结剂 (图中的“ B ”)、有机微聚合物 (图中的“ C ”) 和含硅材料 (图中的“ D ”) 的各个点。

[0189] 絮凝体系各组分的适宜的量取决于具体的组分、生产的纸或纸板的组成等,且鉴于如下指南易于确定而不需过度的实验。一般来说,含硅材料的量为 0.1-5.0kg 活性物每公吨 (kg/MT) 干纤维,特别是 0.05-5.0kg/MT ;有机微聚合物分散体的量为 0.25kg/MT 到 5.0kg/MT,特别是 0.05-3.0kg/MT ;絮凝剂和絮凝剂 / 分散剂中的任何一种的量为 0.25-10.0kg/MT,特别是 0.05-10.0kg/MT。应理解,由于溶液或分散体中活性物的种类和量不同,故这些量是指导性的但不是限制性的。

[0190] 本文中公开的方法可用于制造填料纸。造纸浆料包含任何适宜量的填料。在一些实施方案中,纤维素悬浮体包含占纤维素悬浮体干重的至高 50 重量%的填料,通常 5-50 重量%的填料,特别是 10-40 重量%的填料。示例性的填料包括沉淀碳酸钙、重质碳酸钙、高岭土、白垩、滑石、硅酸铝钠、硫酸钙、二氧化钛等以及包含前述填料中的至少一种的组合。因此,根据该实施方案,提供一种制造填料纸或纸板的方法,其中纤维素悬浮体包含填料,且其中所述纤维素悬浮体通过引入包含如前所述含硅材料和有机微聚合物的絮凝体系而絮凝。在另外一些实施方案中,纤维素悬浮体无填料。

[0191] 下面通过如下非限制性实施例进一步说明本发明。实施例中用到的组分在表 1 中列出。

[0192] 表 1

[0193]

缩略语	组分
PAM	聚丙烯酰胺絮凝剂
A-Pam	阴离子聚丙烯酰胺絮凝剂

[0194]

ANNP	胶态二氧化硅
ANMP	在包含丙烯酰胺单体和丙烯酸盐的盐溶液中合成的阴离子非交联微聚合物, 带 30 摩尔%的阴离子电荷, 比浓粘度高于 10dL/g
ANMPP	不在盐溶液中而在油和水体系中聚合的交联微聚合物
P-6,524,439	如美国专利 6,524,439 中所述含胶态二氧化硅的 ANMPP
C-Pam	线形阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂
CatMP	阳离子微聚合物, 包含丙烯酰胺和 N,N-二甲基氨基丙基丙烯酰胺单元(水包水), 带 25 摩尔%的阳离子电荷, 比浓粘度高于 10dL/g
P-4,913,775	如美国专利 4,913,775 中所述的含膨润土的线形阳离子聚丙烯酰胺 C-Pam
PAC	聚合氯化铝凝结剂
DDA	动态滤水分析器
VDT	真空滤水试验仪
CatMP-SS	盐溶液中的阳离子微聚合物分散体, 包含丙烯酰胺和丙烯酸 2-(二甲基氨基)乙酯单元, 带 10 摩尔%的阳离子电荷, 比浓粘度高于 10dL/g
IMP-L	合成粘土, 无机的水合微颗粒硅酸盐

[0195] 实施例 1

[0196] 下面的实施例说明在造纸中使用含硅材料与盐溶液中的分散体微聚合物的组合的优势。含硅材料为 ANNP, 盐溶液中的分散体微聚合物为 ANMP。数据来自碱性条件下用 100% 无木未涂布纸张配料进行的研究。该配料以占配料总重量的 29 重量%的水平含沉淀碳酸钙 (PCC) 填料。表 1 给出了下面用到的缩略语的列表。

[0197] 留着数据在图 2 中表示为观察到的相对于未处理体系而言留着参数单程固体留着率 (FPR) 和单程灰分留着率 (FPAR) 的改进百分数。对于研究的无 PAM 部分, 当 ANMP 和 ANNP 一起施加时观察到效率的明显提高。性能改进在这些组分较低的施加率下特别明显。对于包括 A-Pam 的施加的评估部分, 观察到相似的响应。此外, 在 A-Pam 的存在下 ANMP 和 ANNP 的组合使灰分和总固体的留着响应达到最大限度。另外, 数据表明采用 ANMP 和 ANNP 组合程序, 为获得所希望的总固体或灰分留着水平所需的 A-Pam 的水平显著低于 ANMP 或

ANNP 单独施加时的水平。当尝试增加留着时,较低水平的 A-Pam 是所希望的,因为这样将使对成形的负面影响最小化。这是成品纸 / 纸板的首要质量目标。

[0198] 实施例 2

[0199] 下面的实施例说明在阴离子聚丙烯酰胺的存在下施加含胶态二氧化硅的盐溶液分散体微聚合物相对于按美国专利 6,524,439 所述的应用在阴离子聚丙烯酰胺的存在下施加含胶态二氧化硅的水包油乳液微聚合物的优势。数据来自碱性条件下用 100% 无木未涂布纸张配料进行的研究。该配料含 13 重量%的 PCC 填料。

[0200] 图 3 中的数据表明应用基于盐的微聚合物和胶态二氧化硅获得了最高的留着响应。该化学品的留着效率高于按美国专利 6,524,439 所述的交联油和水乳液应用的留着效率。

[0201] 实施例 3

[0202] 下面的数据来自碱性条件下用生产超级压光 (SC) 纸的含木配料进行的研究,该配料包含 70 重量%的热法机械浆 (TMP)、15 重量%的磨木浆和 15 重量%的漂白牛皮浆。该配料含 28 重量%的 PCC 填料。

[0203] 该研究的结果给出了留着和滤水速率数据。留着数据在图 4 中示出,滤水速率数据在图 5 和图 6 中示出。该数据研究 PAC 和 C-Pam 与通过在加了 ANNP 的多价盐的水溶液中聚合含阳离子单体的单体混合物产生的 CatMP、PAC 和 C-Pam 与通过在加了 ANNP 的多价阴离子盐的水溶液中聚合含阴离子单体的单体混合物产生的 ANMP、以及 C-Pam 与如美国专利 6,524,439 中所述的可膨胀矿物。

[0204] 图 4 中的留着数据说明了在 C-Pam 的存在下使用加了 ANNP 的 CatMP 的应用相对于按美国专利 6,524,439 使用膨润土和 C-Pam 的应用的改进性能。此外,在 C-Pam 的存在下使用含 ANNP 的 ANMP 的应用优于包括按美国专利 6,524,439 的应用在内的应用。

[0205] 图 5 示出了用 DDA 进行的滤水评估结果,在 DDA 中,滤液再循环并随后反复使用。这给出了接近充分放大过程的模拟。在本研究中,再循环数为 4。所示参数为滤水时间和纸页渗透性。图 5 说明了当在 C-Pam 和 PAC 的存在下一起施加 ANMP 和 ANNP 时相对于在 C-Pam 和 PAC 的存在下单独施加 ANMP 获得的性能的提高。ANMP/ANNP 程序的滤水性能高于如美国专利 6,524,439 所述的膨润土 C-Pam 应用。这是造纸机所希望的,在造纸机上,配料滤水性能限制生产率。

[0206] 图 6 示出了与图 5 中观察到的相似的结果。图 6 示出了使用 VDT 的研究的滤水响应结果。此为单程试验,且与 DDA 相似,测定了滤水时间速率和纸页渗透性。在 PAC 和 C-Pam 的存在下与 ANNP 一起施加 ANMP 时给出了最高滤水速率。该速率高于按如美国专利 6,524,439 所述应用使用膨润土的可膨胀矿物应用所获得的速率。

[0207] 实施例 4

[0208] 下面的实施例说明与当单独地或与含硅材料组合地使用 C-Pam 时相比,当单独地或与含硅材料组合地使用盐溶液中的分散体微聚合物时纸和板生产工艺性能的提高。数据来自酸性条件下对用于新闻纸生产的含木配料进行的研究。该配料包含 5 重量%主要为高岭土的灰分。该盐溶液中的分散体微聚合物为 CatMP-SS。

[0209] 滤水响应用改良的单程 Schopper Reigler (S. R.) 滤水性能试验仪测定,留着特性用过滤动态测定仪 (dynamic drainage jar) 测定。该研究的结果绘制在图 7 中。

[0210] 图 7 中的数据说明与当单独地或与 ANNP 组合地使用 C-Pam 时相比当单独地或与 ANNP 组合地使用 CatMP-SS 时纸和板生产工艺性能的提高。滤水和留着率均观察到改进。数据也表明在剪切点前施加 CatMP-SS 是有利的。不希望受任何特定理论的束缚,认为,观察到的改进是由于与现有技术中使用的聚合物相比 CatMP-SS 内高度的支化和高电荷度。当 CatMP-SS 被剪切时,结果是更高的电荷度,这种效应称为聚合物的离子复得 (ionic regain)。数据表明 CatMP-SS 的离子复得值高于 100%,这在使用线形阳离子聚丙烯酰胺如 C-Pam 时是不可能的。离子复得提升与含硅材料如 ANNP 的反应性,正如现有技术中已知的那样,后者在酸性条件下不是很有效。根据图 7 中的数据,当向 C-Pam 中加入 ANNP 时,滤水和留着响应的净改进可忽略不计。另一方面,当向 CatMP-SS 中加入 ANNP 时,滤水和留着响应的改进超过 20%。

[0211] 实施例 5

[0212] 下面的实施例说明与在酸性条件下与现有技术中使用的常规聚合物组合地使用含硅材料相比时,当在酸性条件下与盐溶液中的分散体微聚合物组合地使用含硅材料时获得的优势。数据来自酸性条件下对用于新闻纸生产的含木配料进行的研究。该配料包含 5 重量%主要为高岭土的灰分。滤水和留着响应按上面讨论的那样测定。

[0213] 结果示于图 8 中。正如所料,美国专利 4,913,775 表明与向 C-Pam 中加入 ANNP 或 IMP-L 相比向 C-Pam 中添加膨润土是有利的,因为该体系在酸性条件下。但当向 C-Pam 和含硅材料的组合中加入 CatMP-SS 时,IMP-L 体系的滤水性能提高 30%以上,而 ANNP 体系的滤水性能提高 40%以上。CatMP-SS 与 C-Pam 和含硅材料的组合胜过按美国专利 4,913,775 的无 CatMP-SS 的 C-Pam 和含硅材料的组合。该结果印证了如实施例 4 中所讨论的 CatMP-SS 的优势。

[0214] 实施例 6

[0215] 下面的实施例说明当在碱性条件下与阳离子盐分散体微聚合物组合地使用膨润土时获得的优势。数据来自碱性条件下使用 PCC 作为填料对用于 SC 生产的含木配料的工厂试验。试验的目的是开发高克数 (高于 60g/m^2) 和高亮度的新纸品。该配料包含 5-10 重量%主要为 PCC 的灰分。该配料包含 70-80%的 PGW、20-30%的牛皮纸和 15-25%的损纸。工作 pH 为 7.2-7.5,阳离子需求量为 -100meq/L ,游离钙含量为 100-200ppm。机器工作参数为:HB 浓度 = 1.5%,白水浓度 = 0.6%,FPR = 50-55%,FPAR = 30-35%。机器上的通用化学品为:压力筛后 200-300 克每吨 (g/t) 阳离子聚丙烯酰胺,压力筛前 3kg/t 膨润土,基于 PGW 干流量计算的 12-15kg/t 阳离子淀粉,OBA 以 0-4kg/t 的速率加到共混槽泵吸头中。

[0216] 正如所料,向膨润土中加入 C-PAM 是有利的,因为其改进了配料的滤水特性。但当向 C-Pam 与膨润土的组合中加入 CatMP-SS 时 (其中 CatMP-SS 与 C-PAM 同时加入,参见图 9),滤水性能提高 20%以上。图 9 为示意图,示意了造纸系统 100 和实施例 6 中所述的工艺,示出了向 C-Pam 与膨润土的组合中同时添加 CatMP-SS。造纸系统 100 包括混合槽 112、成浆池 114、网下白水坑 116 和清洗器 118,然后是脱气器 120、流浆箱 124 和旋翼 (压力) 筛 122。

[0217] CatMP-SS 与 C-Pam 和含硅材料的组合胜过无 CatMP-SS 的 C-Pam 与含硅材料的组合。结果示于图 10-13 中。图 10 为时间线,示出实施例 6 中所用的聚合物添加剂 (C-PAM 和 CatMP-SS) 的剂量 (g/ton),其中膨润土的量保持恒定。

[0218] 图 11 示出造纸机的卷纸速度随时间（一年）的记录，使用的定量为 65g/m^2 。实施例 6 在指定的时间 200 上进行。从该图可见，实施例 6 的工艺的使用使得可以实现较高定量下均匀的高卷纸速度。

[0219] 图 12 示出造纸工艺在一段时间内的生产率。在图 12 中，该段时间（六个月）包括实施例 6 的工艺，该工艺在 300 处示出。可以看出，这段时间内的生产率很高。

[0220] 图 13 示出造纸工艺的总效率，其中实施例 6 的数据在 400 处示出。此段时间内的效率同样非常好。

[0221] 不以数量词修饰不表示量的限制，而表示存在至少一个所提及的项目。术语“水溶性的”指溶解度为至少 5 克每 100 立方厘米水。

[0222] 所有引用的专利、专利申请及其他参考文献都通过引用全文并入本文，就好像全部列出了一样。

[0223] 虽然已结合一些实施方案对本发明进行了描述，但本领域技术人员应理解可作各种改变且其要素可以等价物取代而不偏离本发明的范围。此外，可对本发明的教导作许多修改以适应具体的情形或材料而不偏离其实质范围。因此，本发明不限于作为本发明的最佳实施方式所公开的特定的实施方案，而是涵盖落在所附权利要求范围内的所有实施方案。

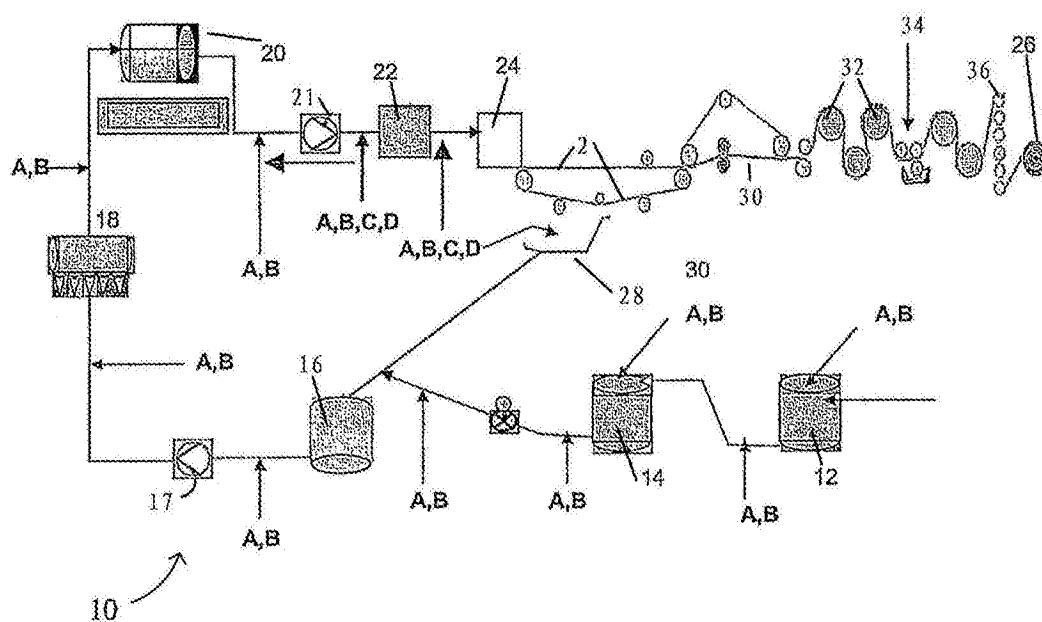


图 1

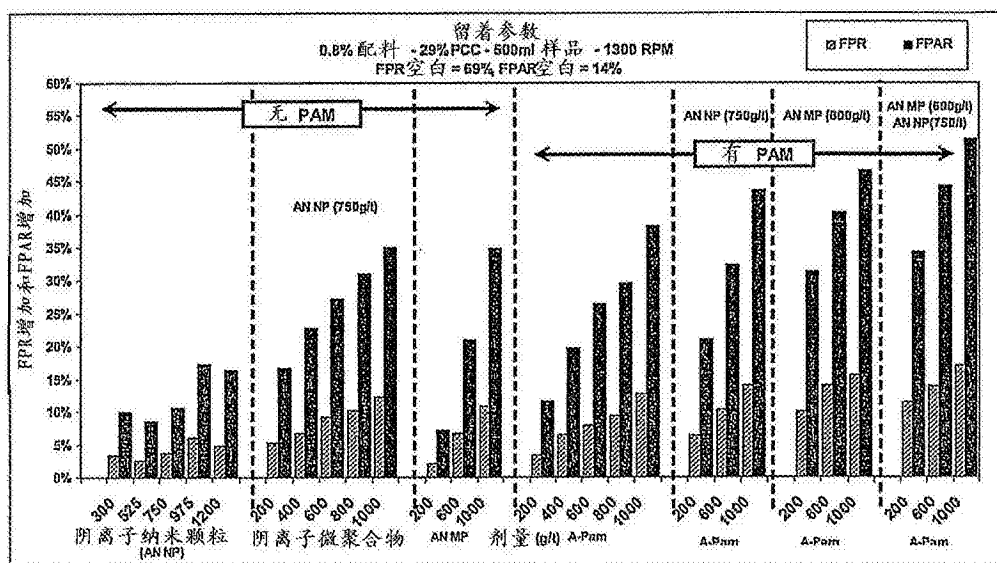


图 2

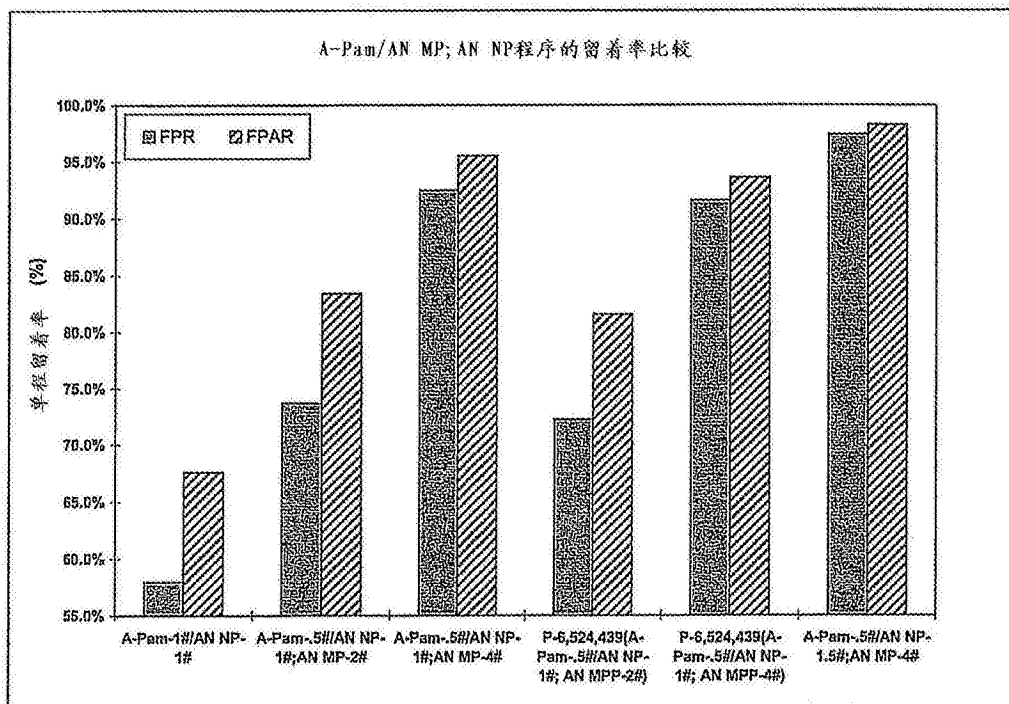


图 3

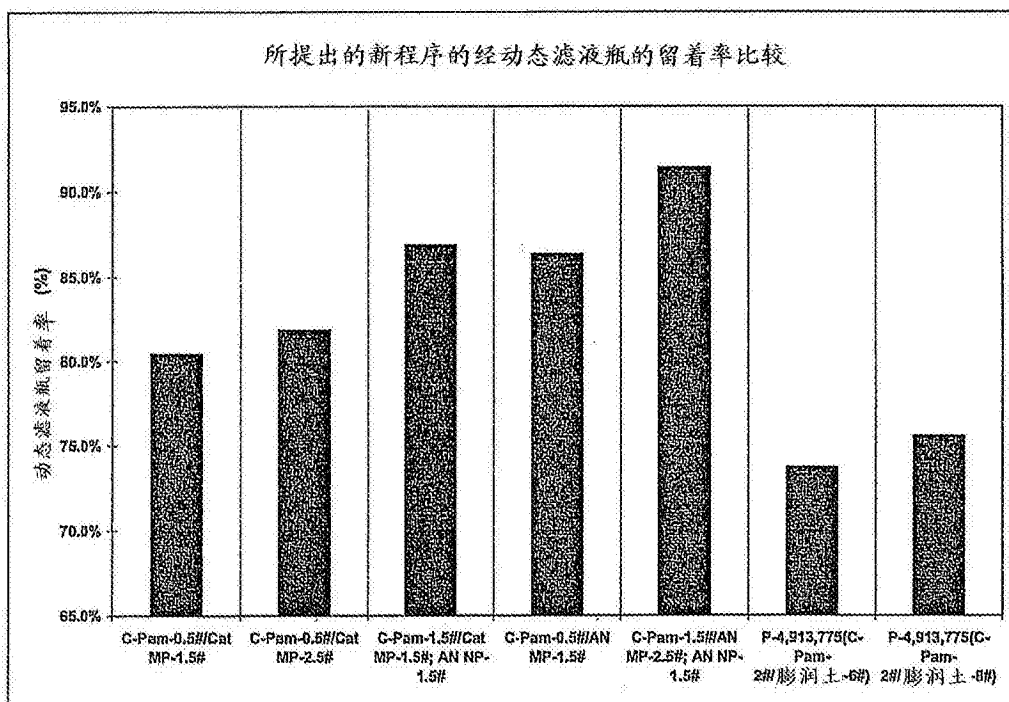


图 4

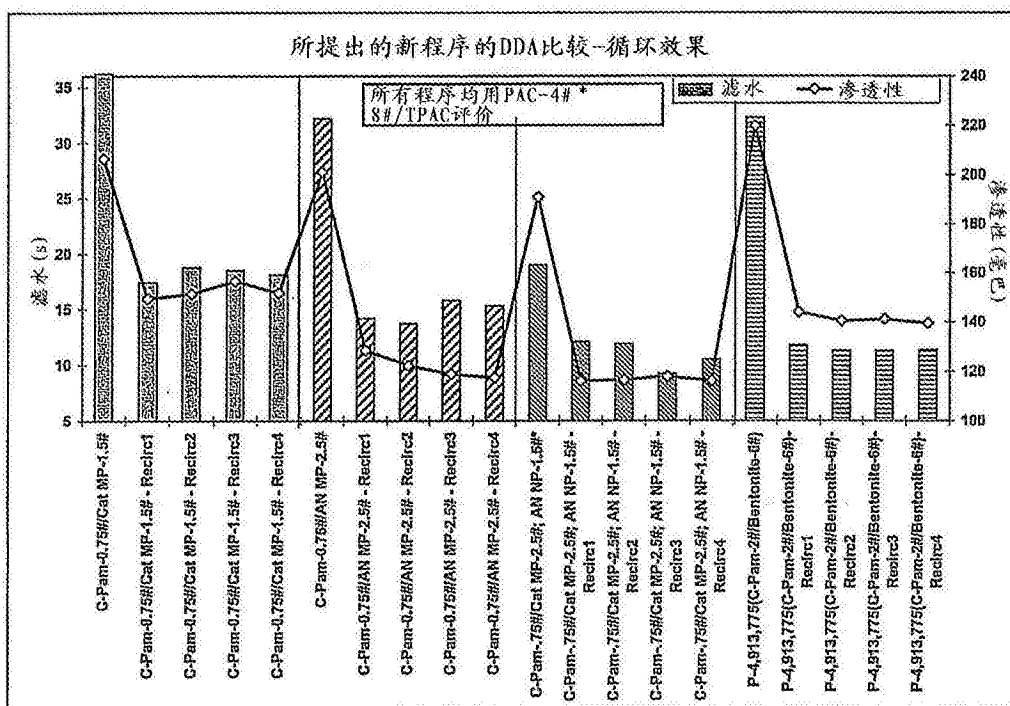


图 5

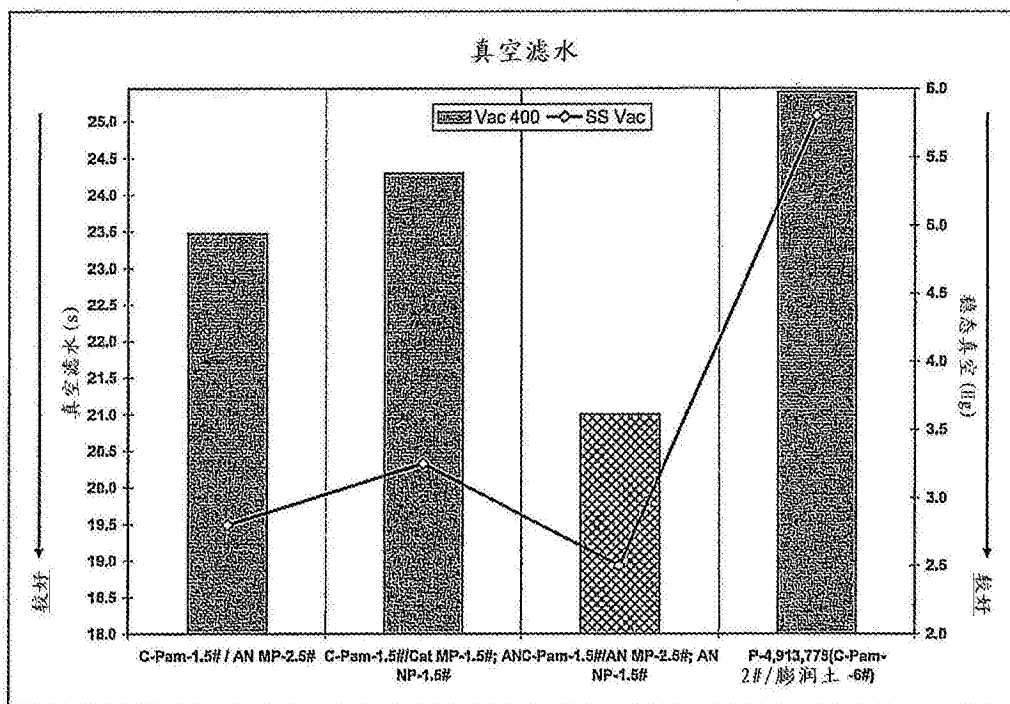


图 6

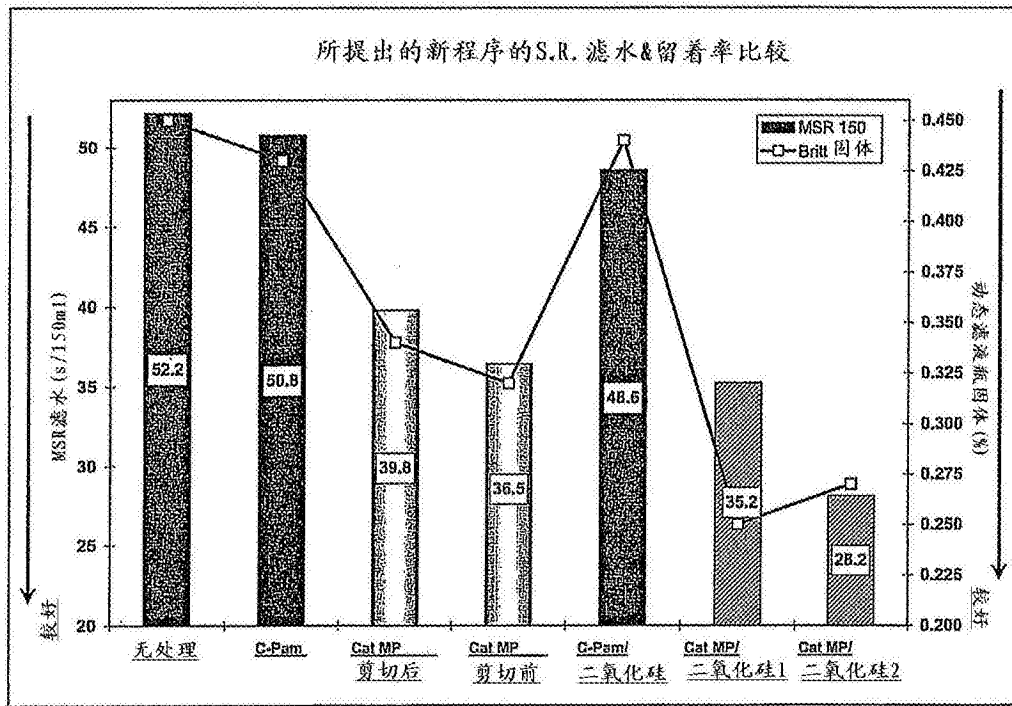


图 7

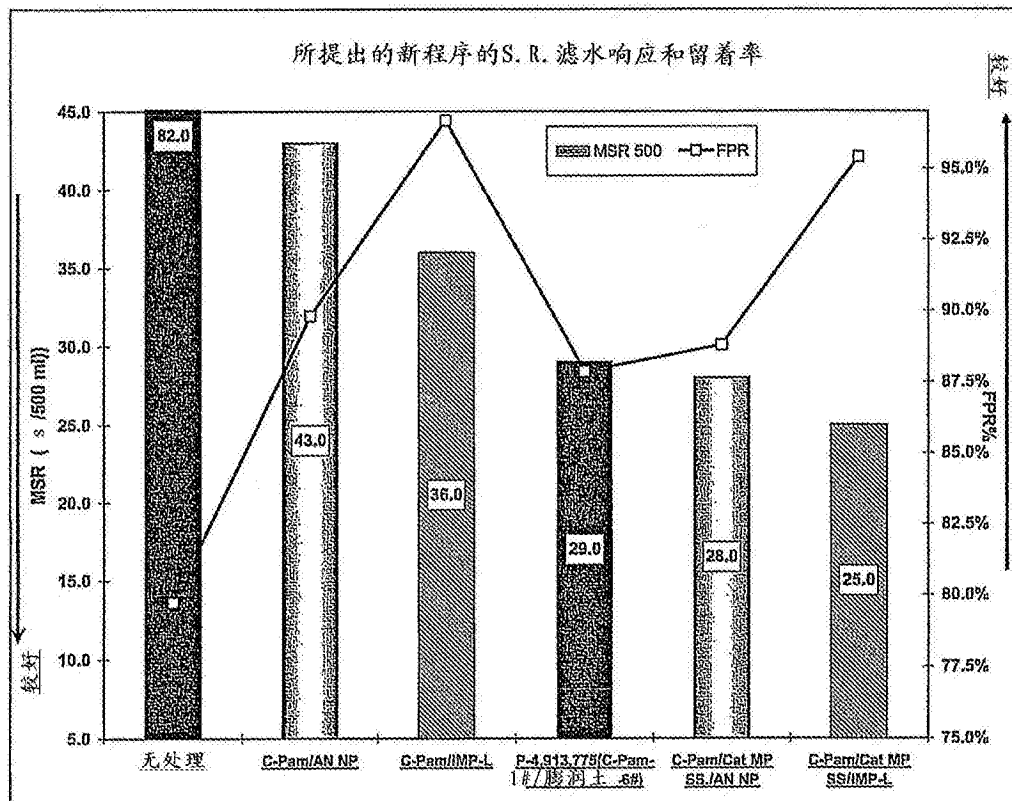


图 8

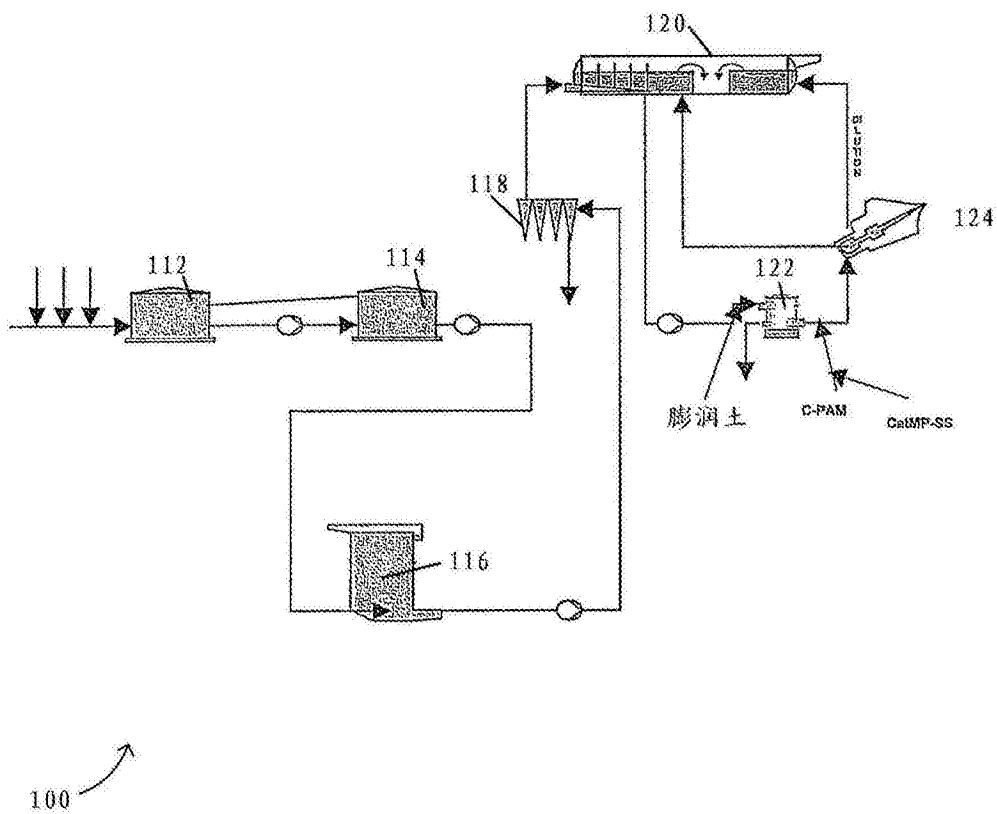


图 9

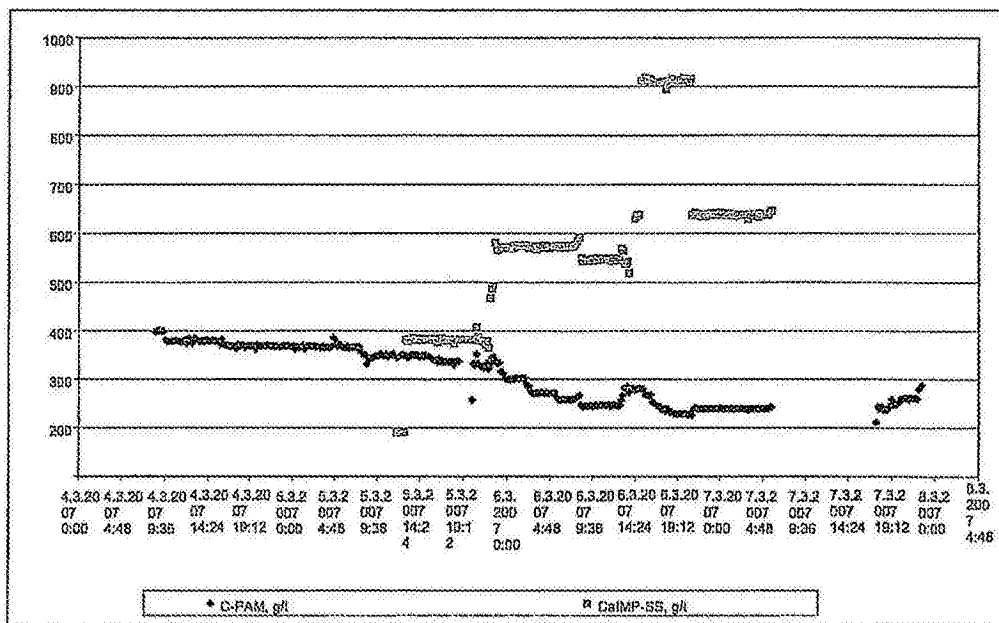


图 10

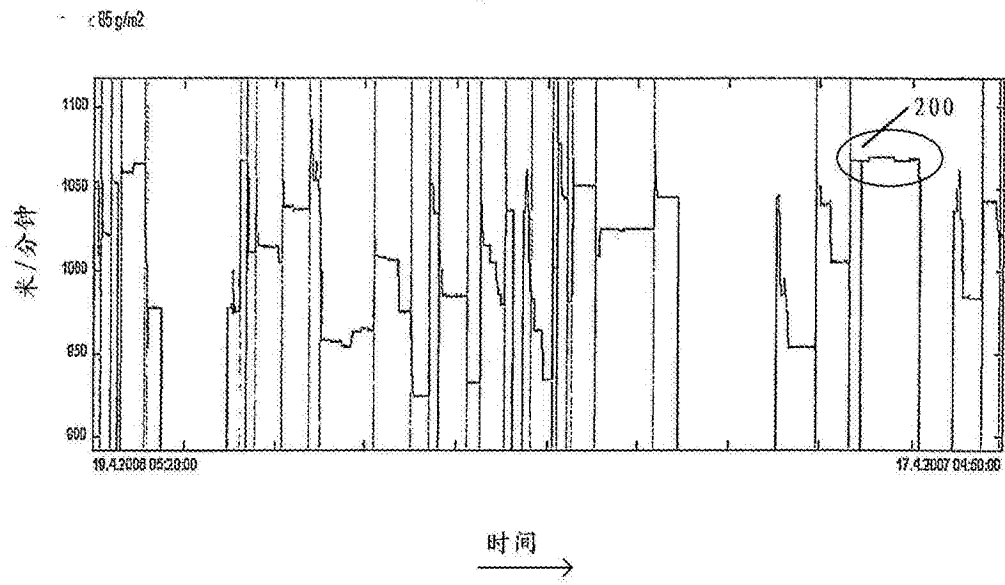


图 11

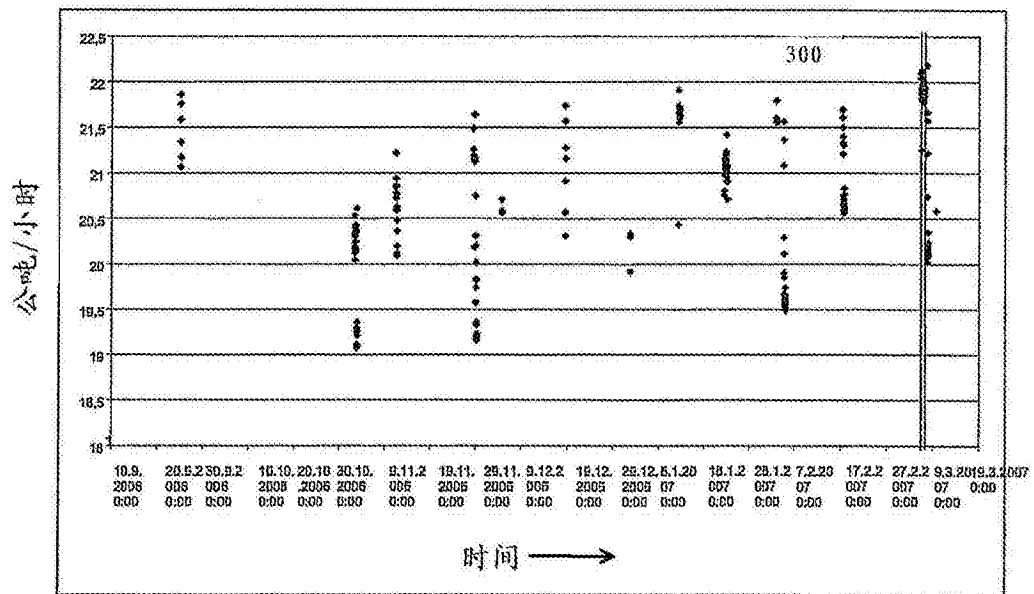


图 12

