



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102356198 A

(43) 申请公布日 2012. 02. 15

(21) 申请号 201080012070. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 01. 13

D21H 17/42 (2006. 01)

(30) 优先权数据

D21H 17/44 (2006. 01)

61/160, 855 2009. 03. 17 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 09. 16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/020882 2010. 01. 13

(87) PCT申请的公布数据

W02010/107512 EN 2010. 09. 23

(71) 申请人 思迪隆欧洲有限公司

地址 瑞士霍尔根

(72) 发明人 J·维厄吕克 P·萨尔米宁

J·巴德

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 任永利

权利要求书 1 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

使用粘合剂 / 填料团聚物的造纸方法

(57) 摘要

本发明涉及造纸的方法,其包括:使阴离子粘合剂与阳离子化试剂接触以产生阳离子化的粘合剂,使所述阳离子化的粘合剂与阴离子颜料接触以形成粘合剂 / 颜料团聚物,使所述团聚物与纤维的水性浆料接触,和由所述浆料形成纸产品。所述团聚物可降低生产的纸产品的总成本,同时保持纸张的强度处于可接受的水平。

1. 方法,其包括:

使阴离子粘合剂与阳离子化试剂在足以使所述阴离子粘合剂转化为阳离子化的粘合剂的条件下接触,

然后使所述阳离子化的粘合剂与阴离子颜料在基本不存在纤维的情况下接触以形成粘合剂/颜料团聚物,

使所述团聚物和任选的助留剂和/或其它添加剂与纤维的水性浆料接触,和由所述浆料形成纸产品。

2. 权利要求1的方法,其中所述粘合剂包含合成胶乳。

3. 前述权利要求中任一项的方法,其中所述阳离子化试剂具有交联功能。

4. 前述权利要求中任一项的方法,其中所述阳离子化试剂为聚酰氨基胺-环氧氯丙烷聚合物。

5. 前述权利要求中任一项的方法,其中阳离子化试剂与粘合剂的干重比为小于约1:1至约1:3。

6. 前述权利要求中任一项的方法,其中使用至少两种不同的阳离子化试剂。

7. 前述权利要求中任一项的方法,其中所述阳离子化试剂为聚酰氨基胺-环氧氯丙烷聚合物。

8. 权利要求1的方法,其中所述纸产品为印刷纸或书写纸。

9. 方法,其包括:

使阴离子胶乳与聚酰氨基胺-环氧氯丙烷聚合物在足以使所述阴离子胶乳转化为阳离子化的胶乳的条件下接触,

然后使所述阳离子化的胶乳与阴离子颜料在基本不存在纤维的情况下接触以形成胶乳/颜料团聚物,

使所述团聚物和任选的助留剂与纤维的水性浆料接触,和由所述浆料形成纸产品。

10. 纸产品,其通过前述权利要求中任一项的方法制备。

使用粘合剂 / 填料团聚物的造纸方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2009 年 3 月 17 日提交的美国临时申请序列号 61/160,855 的优先权,通过引用将其全部内容并入本文。

[0003] 发明背景

[0004] 本发明涉及造纸方法,其中使用纤维浆料来制造纸产品。

[0005] 纸张最初使用如下方法来制造:其中使包含纤维素纤维的浆料在丝网上粗滤以产生纸幅,随后将其进一步加工以形成纸产品。然而,纤维相对昂贵。该工业长期寻找的降低纸张成本的方法是用诸如无机颜料的较廉价物质替代一些纤维。

[0006] 用颜料替代纤维的一个缺点是这样做使纸产品损失强度。将希望具有容许在基本不损失纸张强度的情况下用颜料替换纤维的造纸方法。

[0007] 发明概述

[0008] 在一个实施方案中,存在本文所述的改进方法,其包括:使阴离子粘合剂与阳离子化试剂在足以使所述阴离子粘合剂转化为阳离子化的粘合剂的条件下接触,然后使所述阳离子化的粘合剂与阴离子颜料在基本不存在纤维的情况下接触以形成粘合剂 / 颜料团聚物,使所述团聚物和任选的助留剂和 / 或其它添加剂与纤维的水性浆料接触,和由所述浆料形成纸产品。

[0009] 通过使用本发明的阳离子化的阴离子粘合剂代替阳离子化的阴离子颜料来造纸的方法具有许多优势。由于使用相对少量的粘合剂,粘合剂阳离子化方法比颜料的电荷转化方法更易于控制,因为在造纸中使用大量的颜料(通常 10-20 重量%),因此使得该方法更易于由造纸工业实施。另外,有较少量的物质需要电荷转换,这有助于该方法的经济可行性。

[0010] 出乎意料的是,使用由阳离子化的粘合剂制备的粘合剂 / 颜料团聚物制备的纸张的性质比利用依次加入颜料、阳离子化试剂和粘合剂制备的纸张的性质好。虽然不希望受到任何特定理论限制,但是据信在本发明的方法中生产的团聚物具有没有被阴离子电荷完全覆盖的表面,且因此阳离子化的粘合剂的阳离子表面允许与阴离子纤维和其它粘合剂 / 颜料团聚物(其中阴离子表面被暴露)的改进的相互作用并保留到阴离子纤维和其它粘合剂 / 颜料团聚物上。由于存在较低量的在湿部使用的阳离子化试剂,所以体系变得过度阳离子性的风险较小,且因此颜料负载增加不像在其中使用阳离子颜料的体系一样受限制。

[0011] 发明详述

[0012] 对于本发明目的,术语“干燥”是指基本不存在水且术语“干基”是指干燥物质的重量。

[0013] 对于本发明的目的,术语“共聚物”是指由至少两种单体形成的聚合物。

[0014] 本文使用的术语“纸”是指具有不超过约 300 克 / 平方米(gsm)的基本重量的纸产品。

[0015] 对于本发明的目的,应该理解,与本领域的普通技术人员所理解的一致,数值范围将用以包括且支持在该范围内包括的所有可能的子范围。例如,1-100 的范围将用以表达

1.01-100、1-99.99、1.01-99.99、40-60、1-55 等。

[0016] 本发明提供使用阴离子粘合剂、阳离子化试剂、阴离子颜料和纤维的方法的实施方案。

[0017] 将阴离子粘合剂用于本发明的方法中。使用具有足以适用于制造纸张的胶粘或粘合性质的粘合剂。粘合剂的实例例如包括：丁苯胶乳、苯乙烯-丙烯酸酯胶乳、苯乙烯-丁二烯-丙烯腈胶乳、苯乙烯-马来酸酐胶乳、苯乙烯-丙烯酸酯-马来酸酐胶乳、丙烯酸酯胶乳、中空粒子胶乳、团聚的中空粒子胶乳、多糖、蛋白质、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、纤维素衍生物、环氧基丙烯酸酯、聚酯、聚酯丙烯酸酯、聚氨酯、聚醚丙烯酸酯、聚烯烃分散体、含油树脂、硝化纤维、聚酰胺、乙烯系共聚物和各种形式的聚丙烯酸酯。优选的粘合剂的实例包括羧化丁苯胶乳、羧化苯乙烯-丙烯酸酯胶乳、羧化苯乙烯-丁二烯-丙烯腈胶乳、羧化苯乙烯-马来酸酐胶乳、羧化多糖、蛋白质、聚乙烯醇和羧化聚乙酸乙烯酯胶乳。多糖的实例包括琼脂、海藻酸钠和淀粉，所述淀粉包括变性淀粉，诸如热变性淀粉、羧甲基化淀粉、羟乙基化淀粉和氧化淀粉。可适合用于本发明的方法中的蛋白质的实例包括白蛋白、大豆蛋白质和酪蛋白。在一个优选的实施方案中，所述粘合剂为丁苯胶乳。若干粘合剂为广泛市售的。可使用粘合剂的混合物。

[0018] 有利地使用的阴离子粘合剂包含合成胶乳或由预聚物制备的分散体，诸如至少一种聚烯烃的分散体。合成胶乳众所周知为通过一种或多种单体的乳液聚合制备的聚合物粒子的水性分散体。所述胶乳可具有单峰或多峰（例如双峰）粒度分布。所述胶乳还可具有核壳结构。

[0019] 使用阴离子胶乳作为原料的一个优势是可利用各式各样的阴离子胶乳，因此允许纸张制造者实现广泛的目标纸张性质。另外，可选择阳离子化试剂的类型和量以给出广泛的对阴离子胶乳特定结合从而提供最大强度，且可调节阳离子化程度以改善保留。

[0020] 阴离子粘合剂以足以使纸张的组分粘合在一起的量使用。有利地，每 100 干重份颜料使用约 2- 约 20 干重份的阴离子粘合剂，且优选使用约 3- 约 15 干重份的阴离子粘合剂。

[0021] 所述阳离子化试剂为用以使阴离子粘合剂的表面负电荷转化为净正电荷的物质。阳离子聚合物为优选的阳离子化试剂。可使用阳离子化试剂的混合物。

[0022] 阳离子聚合物阳离子化试剂的实例包括聚酰氨基胺-环氧卤丙烷聚合物、聚烷基二烯丙基胺-环氧卤丙烷聚合物、聚乙烯亚胺（在下文中，PEI）、聚（二甲基二烯丙基氯化铵）、聚丙烯酰胺、聚胺、聚乙烯基胺和阳离子淀粉。阳离子化试剂的优选类别为聚酰氨基胺-环氧氯丙烷聚合物（在下文中，PAE）。PAE 的其它常见名称包括：聚酰胺-环氧氯丙烷、聚酰氨基胺-环氧氯丙烷、聚酰胺（胺）环氧氯丙烷、聚（氨基酰胺）-环氧氯丙烷、聚氨基聚酰胺-环氧氯丙烷、氨基聚酰胺环氧氯丙烷、聚亚烷基聚酰胺-环氧氯丙烷。

[0023] 众所周知，聚酰氨基胺-环氧卤丙烷聚合物制造方法通常包括使聚酰氨基胺与过量的环氧卤丙烷反应以将聚酰氨基胺中的胺基团转化为环氧卤丙烷加合物。在反应期间，在聚酰氨基胺的仲胺基团处加入卤代醇基团。许多阳离子化试剂为市售的。所述阳离子化试剂可具有交联官能团。例如，聚酰氨基胺-环氧卤丙烷聚合物具有交联官能团且能够与羧基和羟基交联。虽然不希望受任何理论限制，但是在造纸方法中该官能团可强化团聚物附着至纤维上。

[0024] 阳离子化试剂的使用量为足以使阴离子粘合剂的表面负电荷转化为净正电荷的量。可使用阳离子化试剂与粘合剂的广泛比率。例如,如本领域的技术人员众所周知,在聚合阳离子化试剂的情况下,该比率强烈取决于阳离子聚合物的电荷、电荷密度、分子量和构造。本领域的技术人员同样理解对阳离子化试剂的需要强烈取决于阴离子胶乳表面电荷和表面积以及 pH 和电解质浓度。在 PAE 树脂的情况下,各种实施方案中阳离子化试剂与粘合剂的干重比例如可为小于 1 : 1 至约 1 : 5,或可为小于 1 : 1 至约 1 : 3,或可为约 0.9 : 1 至约 1 : 3,或可为约 0.8 : 1 至约 1 : 3。在一个实施方案中,PAE 树脂与粘合剂的干重比可小于 1 : 1、小于约 0.9 : 1 或小于约 0.8 : 1。在一个实施方案中,PAE 树脂与粘合剂的干重比可为至少约 1 : 5、至少约 1 : 4 或至少约 1 : 3。

[0025] 多价化合物和单价金属化合物能够与阳离子聚合物结合使用以增加阳离子聚合物的有效性。诸如盐的多价金属化合物为多价阳离子来源的实例。可使用适合形式的任何合适的多价金属化合物以有助于阴离子胶乳的电荷转化。多价金属的实例包括 Al、Ca、Mg、Co、Ti、Zr、V、Nb、Mn、Fe、Ni、Cd、Sn、Sb、Bi 和 Zn。多价金属化合物的实例包括各种硫酸铝化合物(例如包括称为“造纸矾”或简称为“矾”的那些化合物),诸如 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$;聚合铝化合物或络合物,诸如 $\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}\text{AlO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$;铁化合物,诸如 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;和碱土金属化合物,诸如 MgCl_2 、 MgCO_3 和 CaCl_2 ,其中优选含 Al 的化合物。诸如 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 的硫酸钾化合物为单价金属化合物的实例。

[0026] 本发明的方法包括使阴离子粘合剂与阳离子化试剂在足以使所述阴离子粘合剂转化为阳离子化的粘合剂(即,具有净正电荷的粘合剂)的条件下接触。如本领域的技术人员已知,这可以以各种方式实现。例如,在该工艺开始时,可使阴离子胶乳的电荷或阳离子聚合物的电荷降低或中和以使两种体系相容。一旦使体系相容,则混合物的阳离子性会增加,允许阳离子化的胶乳的净正电荷稳定且存在。可使用典型的改变聚合物和分散体的电荷的方法来改变体系的 pH。诸如羧化胶乳的阴离子粘合剂在高 pH 下趋于变得阴离子性更大,而具有氨基的许多阳离子聚合物在高 pH 下损失其阳离子电荷,而季铵基团在高 pH 下保持带正电荷。可以在电荷转化工艺的不同阶段使用添加剂或其它聚合物以改进工艺稳定性或最终使用性能。例如,可使用多价阳离子源以抑制阴离子胶乳的负电荷,且此后可加入阳离子聚合物以使电荷转化为阳离子并使阳离子化的胶乳稳定。另一实例是首先使用可在较低添加量下使阴离子胶乳转化为阳离子化的胶乳的阳离子聚合物,且此后可使用另一阳离子聚合物以提供其它功能性,例如交联和 / 或 pH 稳定性。

[0027] 在一个实施方案中,阳离子化步骤依次使用两种不同的聚合阳离子化试剂。例如,第一阳离子聚合物可具有可在较低 pH 下被中和的带正电的基团。第二阳离子聚合物可在用第一聚合物对阴离子粘合剂进行电荷转化之后加入,且可经选择以例如增加正电荷、带来新功能性(例如,交联)或允许较宽的操作 pH 范围(例如,季铵基团),使得体系在碱性造纸条件下高度带电。

[0028] 有利地,在与粘合剂接触之前,使阳离子化试剂的 pH 升高以降低阳离子化试剂的阳离子性。在某些实施方案中,诸如在使用 PEI 作为阳离子化试剂时,可将 pH 调节到至少 8 或至少约 9。在一个实施方案中,可将 pH 调节到至少约 11。pH 调节有利地使用碱进行。碱是众所周知的物质且若干种碱是市售的。NaOH 是碱的一个实例。

[0029] 有利地,在与阳离子化试剂接触之前,将粘合剂稀释以实现降低的固含量。这在最

初进行以降低阳离子化的胶乳的粘度。在一个实施方案中,粘合剂的固含量通过向粘合剂中水来调整,水的量足以实现约 10- 约 25% 固体、或在另一实施方案中,约 11- 约 15% 固体的稀释的固含量。

[0030] 使稀释的粘合剂和 pH 调节后的阳离子化试剂接触以形成混合物。在一个实施方案中,使稀释的粘合剂与 pH 调节后的阳离子化试剂在使得所得混合物为阳离子化的粘合剂的均相水性分散体的条件下接触。在一个实施方案中,例如,在混合下将稀释的粘合剂加到 pH 调整后的阳离子化试剂中。

[0031] 在一个实施方案中,降低稀释的粘合剂和 pH 调节后的阳离子化试剂的混合物的 pH 以增加体系的阳离子电荷并使粘合剂转化为阳离子粘合剂。混合物的 pH 可用酸降低。许多酸为市售的。酸的实例包括 HCl、H₂SO₄ 和柠檬酸。在一个实施方案中,将所述 pH 降低到小于约 5。例如,混合物的 pH 可用 10% 盐酸 (HCl) 的水溶液降低到 3.5 以给出阳离子化的粘合剂。

[0032] 在一个实施方案中,此时任选可将其它阳离子化试剂加到阳离子化的粘合剂中或者任选可将其加到纸配料中,所述其它阳离子化试剂可与用于制备阳离子化的粘合剂的阳离子化试剂相同或不同。矾是造纸中的常见添加剂。例如,可将 0.85 重量% 的矾加到阳离子化的粘合剂中。聚合氯化铝是可使用的其它物质的一个实例。

[0033] 所使用的颜料或填料包含阴离子粒子。在一个实施方案中,所述颜料主要为无机颜料。有利地,所述颜料包含选自以下各物中的至少一种物质:氢氧化铝、文石、硫酸钡、方解石、硫酸钙、石膏、白云石、氢氧化镁、碳酸镁、菱镁矿、碳酸钙、研磨碳酸钙、沉淀碳酸钙、二氧化钛(例如,金红石和 / 或锐钛矿)、缎光白、氧化锌、氧化硅、三水合氧化铝、云母、滑石、粘土、高岭土、煅烧粘土、硅藻土和球霰石或其任何组合。优选的颜料包括任何合适形式的碳酸钙、高岭土、以任何合适形式的二氧化钛、和硫酸钙,其中更优选研磨碳酸钙、沉淀碳酸钙。可使用颜料的混合物。在一个实施方案中,聚合或塑性颜料(诸如以胶乳形式的聚苯乙烯粒子)构成所述颜料的一部分。多种颜料为市售的。

[0034] 颜料的使用量可广泛变化。所述颜料在造纸中可具有若干功能,包括降低成本和改进纸张的光学性质。在多种实施方案中,颜料的使用量为最终纸产品重量的 10- 约 80 重量%,或为最终纸产品重量的约 20- 约 60 重量%。

[0035] 所述方法还包括使所述阳离子化的粘合剂与阴离子颜料接触以形成粘合剂 / 颜料团聚物。在一个实施方案中,该接触通过将所述阳离子化的粘合剂加到所述阴离子颜料的浆料中实现。该接触可在基本不存在纤维的情况下完成。优选该接触以使得所得混合物为团聚物的均相水性分散体的方式进行。团聚物的形成可由例如包括混合速度、粘度、添加速度和混合器类型及构造的本领域的技术人员众所周知的因素控制。

[0036] 阳离子化的粘合剂和阴离子颜料的团聚物可称为“杂-团聚物”,因为其组分之一为阳离子化的粘合剂且另一组分为阴离子颜料。

[0037] 所述团聚物以足以将至少一些纤维粘合到纸幅的量使用。有利地,在最终纸张中使用约 5- 约 70 重量% 的团聚物,且优选使用约 10- 约 50 重量份的团聚物。

[0038] 可通过在常规造纸条件下使用所述团聚物而将所述团聚物用以制备纸产品,诸如纸板;和用于印刷、书写或包装的纸张。在一个实施方案中,产品基本不含矿棉、珍珠岩或两者。在一个实施方案中,纸产品不包括吊顶板材或铺地用毯,因为吊顶板材或铺地用毯通常

具有大于 300gsm 的基重。

[0039] 本领域的技术人员众所周知造纸中涉及的方法和物质,包括可使用的纤维的选择。在一个实施方案中,所使用的纤维主要是纤维素纤维。

[0040] 有利地,本发明的团聚物允许在造纸工艺中使用相对于纤维而言较高量的颜料。例如,可以用本发明的团聚的颜料替代纸浆配料中约 5- 约 70 干重%的纤维。

[0041] 如果需要,则可将一种或多种常规添加剂合并到本发明的组合物中以改进其性质。这些添加剂的实例包括常规增稠剂、分散剂、染料和 / 或着色剂、抗微生物剂、消泡剂、光学增白剂、湿强度剂、润滑剂、保水剂、交联剂、表面活性剂等。

[0042] 发明的具体实施方案

[0043] 给出下列实施例以说明本发明且不应该将其视为在范围上的限制。除非另有陈述,否则所有份数和百分数都是以重量计。

[0044] 试验方法

[0045] 拉伸强度

[0046] 拉伸强度测量用 Instron 3365(自 Illinois Tool Works Inc.,Massachusetts, USA 购得)使用下列设置进行:

[0047] - 速度 = 25mm/min

[0048] - 夹具之间的距离 :6cm

[0049] - 样品长度 :75mm

[0050] - 端部的样品宽度 :10mm

[0051] - 中间的样品宽度 :5mm。

[0052] 样品厚度从试样的多个点分析。使用最低厚度(最弱的点)来计算最大负载下的拉伸应力(以 N/mm² 报告)。另一记录值为最大负荷(以 N 报告)。

[0053] 物质

[0054] 在实施例中使用下列物质。

[0055] 颜料 A:具有 85 % < 2 μ m 的粒度的天然研磨碳酸钙在水中的分散体 (**Hydrocarb®** HO-ME 65,购自 Omya, Of tringen,瑞士),65%固含量。

[0056] 胶乳 A:羧化丁苯胶乳 (DL 945,购自 Dow Chemical Company,Midland,Michigan, USA),在水中有 50%固体。胶乳 A 具有 130nm 的平均粒度和 6℃的玻璃化转变温度。

[0057] 阳离子胶乳 B:阳离子聚合的丁苯胶乳。阳离子胶乳 B 具有 140nm 的平均粒度和 -0.7℃的 T_g。该胶乳的 ζ 电位在 pH 7.0 下为 17.9mV。

[0058] PAE 树脂:阳离子聚酰胺氨基胺-环氧氯丙烷树脂 (Kymene 920,购自 Hercules GmbH,德国)

[0059] 定色剂:Catiofast VHF(购自 BASF,德国)

[0060] 絮凝剂:Polymin 540(购自 BASF,德国)

[0061] 矾:十六水合硫酸铝 (Al₂(SO₄)₃ • 16H₂O)(购自 Sigma Aldrich,瑞士)

[0062] 硬木纤维:Jariliptus(购自 Jari Celullose SA.,巴西)

[0063] 软木纤维:Botnia 长纤维针叶木浆(购自 Oy **Metsä**-Botnia AB,芬兰)

[0064] 实施例 1:制备阳离子化的粘合剂

[0065] 使用表 1 中描述的配方制备两种阳离子胶乳粘合剂体系,分别命名为阳离子化的

胶乳 1 : 1 和阳离子化的胶乳 3 : 1。将胶乳 A 用水稀释以实现 12 重量%的最终固含量。Kymene 920 的 pH 用 NaOH 增加到 11。将稀释的胶乳缓慢加到 Kymene 920 中,同时用磁力搅拌器混合。所得混合物的 pH 用 10% 盐酸降低到 3.5 以使体系阳离子化。随后,将 0.85 重量% (干燥 / 干燥) 矾 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) 加到阳离子化的胶乳混合物中。

[0066] 表 1. 阳离子化的胶乳的配方 (干重份数)

[0067]

组分	阳离子化的胶乳 1 : 1	阳离子化的胶乳 3 : 1
Kymene 920	100	100
DL 945	100	300
矾	1.1	1.1
pH	3.5	3.5
固体 [%]	12	12

[0068] 实施例 2. 制备粘合剂 / 颜料团聚物

[0069] 将颜料 A 稀释以达到 12% 的最终固含量。将多种胶乳加到颜料 A 的浆料中,同时用磁力搅拌器混合。将混合物搅拌 16 小时。制备团聚物中的各组分的量示于表 2 中。将两种杂-团聚物分别命名为 HeC 945 1 : 1 和 HeC 945 3 : 1,且使用实施例 1 的阳离子化的胶乳制备。出于对比目的,使用阳离子胶乳 B 制备一种团聚物,将其命名为 B 35 : 3。

[0070] 表 2. 团聚物的配方

[0071]

组分	B 35 : 3	HeC945 1 : 1	HeC945 3 : 1
颜料 A	100	100	100
阳离子胶乳 B 35 : 3	8.6		
阳离子化的胶乳 1 : 1		6.7	
阳离子化的胶乳 3 : 1			6.7
固含量 [%]	12	12	12

[0072] 参考实施例 3. 制备参考纸张 (不是本发明的实施方案)

[0073] 将纸浆用纸浆粉碎机 (967 型, Karl Frank GmbH) 破碎到 2% 的稠度。用实验室打浆机 (3-3 型, Lorentzen Wettre) 进行打浆。Jariliptus 纸浆的打浆进行到 Shopper-Riegler 30° 且将 Botnia 纸浆打浆到 Shopper-Riegler 25°。将纸浆以 70 : 30 比率 (Jariliptus : Botnia) 混合且将稠度或固含量设定为 0.5%。将定色剂 Catiofast VHF 用自来水稀释到 1 重量%。将 Polymin 540 用自来水稀释到 0.05 重量% (逐滴加入,同时混合)。手抄纸制备的配方在表 3 中描述。各步骤之间的时间为约 10 秒。

[0074] 在前段的方法中对混合器使用下列添加顺序：

[0075] 1. 加入纤维混合物

[0076] 2. 加入稀释的定色剂 Catiofast VHF

[0077] 3. 加入颜料 A

[0078] 4. 加入稀释的胶乳（任选的，仅在对比实验 4 中）

[0079] 5. 加入稀释的絮凝剂 Polymin 540

[0080] 6. 将全部制剂加到纸页成形器中

[0081] 手抄纸使用如该实施例中所述制备的制剂用纸页成形器（853 型，Karl Frank GmbH）制造。在 96℃ 下的干燥时间为约 10 分钟。手抄纸的目标重量为 2.55g。颜料和其它组分的保留值通过比较实际重量与目标重量来计算。为了简化分析，所有损失重量从填料的加入量中减去以得到表 12 中给出的“实际填料%”。所得纸张和在下列实施例和对比实验中制备的纸张的性质在表 12 中给出。

[0082] 表 3. 没有任何聚合粘合剂的参考配方

[0083]

	份数	干重 [g]	固体，%	湿重 [g]
纤维混合物	79.88	2.037	0.49	415.70
颜料 A	20	0.510	60	0.850
Catiofast VHF	0.08	0.002	0.222	0.919
胶乳	0	0		0
Polymin 540	0.04	0.001	0.022	4.636
目标重量 [g]		2.550		

[0084] 对比实验 4. 制备对比纸张（不是本发明的实施方案）

[0085] 重复实施例 3 的程序，不同之处在于使用表 4 的配方，且在步骤 3（颜料 A）和步骤 4（胶乳）之间加入 PAE 树脂。

[0086] 表 4. 依次加入阳离子 PAE 树脂和胶乳的对比配方。

[0087]

	份数	干重 [g]	固体，%	湿重 [g]
纤维混合物	67.92	1.732	0.48	360.83
颜料 A	30	0.765	54.77	1.397
Catiofast VHF	0.06	0.002	0.222	0.689
胶乳 A	1	0.026	12	0.2125

PAE 树脂	1	0.026	12	0.2125
Polymin 540	0.02	0.001	0.022	2.318
目标重量 [g]		2.550		

[0088] 对比实验 5. 制备对比纸张（不是本发明的实施方案）

[0089] 重复实施例 3 的程序,不同之处在于使用表 5 的配方,且使用“阳离子化的胶乳 1 : 1”而不是胶乳 A。

[0090] 表 5. 向纤维混合物中依次加入颜料和阳离子化的胶乳的对比配方。

[0091]

	份数	干重 [g]	固体, %	湿重 [g]
纤维混合物	67.92	1.732	0.5	346.39
颜料 A	30	0.765	53.53	1.429
Catiofast VHF	0.06	0.002	0.222	0.689
阳离子化的胶乳 1 : 1	2	0.051	12	0.425
Polymin 540	0.02	0.001	0.022	2.318
目标重量 [g]		2.550		

[0092] 对比实验 6. 制备对比纸张（不是本发明的实施方案）

[0093] 重复实施例 3 的方法,不同之处在于使用表 6 的配方,且在步骤 4 中加入阳离子聚合的阳离子胶乳 B。

[0094] 表 6. 具有阳离子聚合的胶乳而不是阴离子胶乳的对比配方

[0095]

	份数	干重 [g]	固体, %	湿重 [g]
纤维混合物	67.83	1.730	0.5	345.93
颜料 A	30	0.765	53.53	1.429
Catiofast VHF	0.13	0.003	0.222	1.493
阳离子胶乳 B	2	0.051	12	0.425
Polymin 540	0.04	0.001	0.022	4.636
目标重量 [g]		2.550		

[0096] 对比实验 7. 制备对比纸张（不是本度明的实施方案）

[0097] 重复实施例 3 的程序, 不同之处在于使用表 7 的配方, 且在步骤 2(定色剂) 和步骤 5(絮凝剂) 之间加入对比团聚物 B 35 : 3(如表 2 中所述), 且没有加入颜料 A 或胶乳 A。

[0098] 表 7. 具有得自阳离子聚合的胶乳的团聚物的对比配方

[0099]

	份数	干重 [g]	固体, %	湿重 [g]
纤维混合物	61.92	1.579	0.5	315.79
颜料 A	0	0		0
Catiofast VHF	0.06	0.002	0.222	0.689
B 35 : 3	38	0.969	12	8.075
Polymin 540	0.02	0.001	0.022	2.318
目标重量 [g]		2.550		

[0100] 实施例 8

[0101] 重复实施例 3 的程序, 不同之处在于在步骤 2(定色剂) 和步骤 5(絮凝剂) 之间加入团聚物 HeC 945 1 : 1 且没有加入颜料 A 或胶乳 A。

[0102] 表 8. 具有杂 - 团聚物的本发明的配方。

[0103]

	份数	干重 [g]	固体, %	湿重 [g]
纤维混合物	67.92	1.732	0.52	333.07
颜料 A	0	0		0
Catiofast VHF	0.06	0.002	0.222	0.689
HeC 945 1 : 1	32	0.816	12	6.8
Polymin 540	0.02	0.001	0.022	2.318
目标重量 [g]		2.550		

[0104] 实施例 9

[0105] 重复实施例 8 的程序, 不同之处在于使用表 9 的配方。在该实施例中增加团聚物水平。

[0106] 表 9. 具有杂 - 团聚物的本发明的配方。

[0107]

	份数	干重 [g]	固体, %	湿重 [g]
纤维混合物	63.9	1.629	0.5	325.89
颜料 A	0	0		0
Catiofast VHF	0.04	0.001	0.222	0.459
HeC 945 1 : 1	36	0.918	11.2	8.20
Polymin 540	0.06	0.002	0.022	6.955
目标重量 [g]		2.550		

[0108] 实施例 10

[0109] 重复实施例 9 的程序,不同之处在于使用表 10 的配方。在该实施例中进一步增加团聚物水平。

[0110] 表 10. 具有杂 - 团聚物的本发明的配方。

[0111]

	份数	干重 [g]	固体, %	湿重 [g]
纤维混合物	59.86	1.526	0.53	288.01
颜料 A	0	0	49	0
Catiofast VHF	0.08	0.002	0.222	0.919
HeC 945 1 : 1	40	1.020	11.2	9.11
Polymin 540	0.06	0.002	0.022	6.955
目标重量 [g]		2.550		

[0112] 实施例 11

[0113] 重复实施例 8 的程序,不同之处在于使用表 11 的配方。在该实施例中,使用的团聚物为 HeC 945 3 : 1,其使用具有较低 (1 : 3) 的 PAE 树脂 :阴离子胶乳比率的阳离子化的胶乳制备 ;因此,与 HeC 945 1 : 1 相比,团聚物的阳离子性降低。

[0114] 表 11. 具有杂 - 团聚物的本发明的配方。

[0115]

	份数	干重 [g]	固体, %	湿重 [g]
纤维混合物	67.88	1.731	0.56	309.10
颜料 A	0	0		0
Catiofast VHF	0.06	0.002	0.222	0.689
HeC 945 3 : 1	32	0.816	12	6.80
Polymin 540	0.06	0.002	0.022	6.955
目标重量 [g]		2.550		

[0116] 表 12. 使用表 3-11 中所述的配方用手抄纸成形器制备的纸张的性质

[0117]

参考	目标填料 [%]	目标聚合物 [%]	纸页重量 [g]	实际填料 [%]	最大负载 [N]	在最大负载下的 拉伸应力 [N/mm ²]
参考实施 例3	20.0	0	2.54 (±0.01)	19.6 (±0.6)	10.6 (±1.0)	15.7 (±0.8)
对比实施 例4	30.0	2.0	2.49 (±0.02)	27.7 (±0.9)	9.6 (±0.7)	15.0 (±1.1)
对比实施 例5	30.0	2.0	2.43 (±0.01)	25.3 (±0.6)	9.1 (±0.3)	14.9 (±0.7)
对比实施 例6	30	2	2.54 (±0.01)	29.4 (±0.2)	6.6 (±0.6)	10.5 (±0.5)
对比实施 例7	35	3	2.49 (±0.01)	32.6 (±0.6)	5.1 (±0.2)	8.4 (±0.2)
实施例8	30.0	2.0	2.49 (±0.01)	27.6 (±0.6)	11.9 (±0.5)	19.1 (±0.2)
实施例9	33.7	2.3	2.52 (±0.02)	32.4 (±0.6)	9.3 (±1.1)	14.4 (±1.2)
实施例10	37.5	2.5	2.50 (±0.02)	35.4 (±0.7)	6.1 (±0.6)	10.4 (±0.9)
实施例11	30	2.0	2.54 (±0.02)	29.5 (±0.6)	8.5 (±0.6)	13.6 (±0.5)

[0118] 表 13 汇总了在对比实验、实施例和参考实施例 3 中制造的纸张的性质。该数据由表 12 计算。归一化的强度和填料增加值是以百分数单位计,从而显示相对于参考实施例的百分数增加。该归一化的强度由表 12 中给出的拉伸应力值计算。纤维替代值是以重量百分数计且由实际填料重量百分数(实际填料% - 参考实施例 3 的实际填料%)计算。

[0119] 表 13. 对比数据和本发明实施例与得自表 12 的参考数据的对比。

参考	归一化的强度	填料增加	纤维替代[重量%]
	[%]	[%]	
参考实施例 3	100	0	0
对比实施例 4	96	41	8
对比实施例 5	95	29	6
[0120] 对比实施例 6	67	50	10
对比实施例 7	54	66	13
实施例 8	122	41	8
实施例 9	92	65	13
实施例 10	66	81	16
实施例 11	87	50	10

[0121] 实施例 8-11 证明, 当与参考样品比较时, 纤维替代为 8-16 重量%。这些实验结果证明, 通过使用本发明的团聚物可使纸张中的填料水平从 20 重量%增加到超过 30 重量%以保持强度值。

[0122] 对比实验 4 给出与参考实施例 3 非常类似的强度, 允许由填料替代 8 重量%的纤维。对比实验 5 (其中阳离子化的胶乳是在碳酸钙之后加入) 给出接近于参考实施例 3 的强度值, 但允许由填料仅替代 6 重量%纤维, 因此证明是比对比实验 4 差的方法。

[0123] 对比实验 6 和 7 证明了阳离子聚合的胶乳的用途。这些证明了相对高的填料保留, 但强度值却低到不可接受的程度。

[0124] 实施例 8 证明了比参考实施例 3 高的强度值, 虽然 8 重量%的纤维被团聚的填料替代。实施例 8 的结果与对比实验 4 的结果的比较表明, 对于等量的纤维替代, 实施例 8 给出出乎意料优异的强度。

[0125] 实施例 9 证明甚至更高的纤维替代度 (13 重量%) 且强度值非常接近于参考实施例 3 的强度值。实施例 9 的结果与对比实验 7 的结果相比表明, 对于等量的纤维替代, 实施例 9 给出出乎意料优异的强度。

[0126] 实施例 10 证明了最高的纤维替代百分数 (16 重量%)。强度由于高填料负载、同时保持粘合剂量低而降低。然而, 实施例 10 证明与对比实验 7 相比明显优异的强度, 对比实验 7 具有较低的填料水平。

[0127] 实施例 11 证明, 即使显著降低 PAE 树脂的量, 强度也为参考值的 87%, 但允许 10 重量%的纤维替代。实施例 11 的结果与对比实验 6 的结果的比较表明, 对于等量的纤维替代, 实施例 11 给出出乎意料优异的强度。