



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93106423.6

[51]Int.Cl⁵

D21H 17/70

[43]公开日 1994年2月16日

[22]申请日 93.5.29

[30]优先权

[32]92.8.20 [33]US[31]932,663

[71]申请人 工业领进公司

地址 美国新泽西州

[72]发明人 亚当·F·凯利斯基

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 刘国平

D21F 11/00

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 酸至碱性的造纸方法

[57]摘要

本发明涉及一种基本新颖的造纸方法,用于在造纸机器上制备纸,纸板和其 它湿法成网产品,制造条件为酸性到碱性,所用的含水配料用当场 (in situ) 合成的复合功能性微胶进行处理。

权 利 要 求 书

1. 一种制备纸、纸板和其 它湿法成网产品的方法，在 pH 为 4.5 到 12.0 的范围，由包括至少一种选自纤维质纤维，合成有机纤维和无机纤维的含水配料制备而成，该配料是用当场合成的复合功能性微胶粘合剂处理，保留在该产品的比例为 0.4% 到 10.0% (重量)，是由灰化方法测得，该方法包括以下步骤：

(a) 通过将配料与两种单独的溶液混合当场制备一瞬变的化学反应性微胶体水溶胶，其中一种溶液包括至少一种选自碱金属硅酸盐和季铵硅酸盐的试剂，用量占配料固体的 0.2% 到 5.0% (重量)，另一种溶液包括至少一种选自碱金属铝酸盐和碱金属锌酸盐，其用量占配料固体的 0.2% 到 5.0% (重量)，其中该硅酸盐对铝酸盐，锌酸盐或其混合物的比例为 1:10 到 10:1 (重量)；

(b) 混合一种水溶液与来自步骤 (a) 的配料，该水溶液包括至少一种选自双价和多价无机盐所构成第一组的交联剂，其用量占配料固体的 0.4% 到 10.0% (重量)，该水溶液选择性地包括一种或多种选自每个分子至少有两个反应基团的有机阳离子活性化学化合物所构成的第二组的附加交联剂，其用量占配料固体多达 0.5% (重量)，混合之后以交联该当场合成的瞬变化学反应性微胶体水溶胶并当场合成该复合功能性微胶粘合剂，将该配料立即地、不加选择和完全地进行絮凝；

(c) 选择性地清洗来自步骤 (b) 溶解了污染物

的该絮凝的配料；和

(d) 回收来自步骤 (b) 和 (c) 的絮凝配料，以在一造纸机器上形成纸，纸板或其它湿法成网产品。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中所述的配料可选择性地包括一种或多种具有以下特定比例的物质，以配料固体重量计：

(a) 填料颜料，含量多于 50% (重量)；

(b) 着色染料，含量多达 5.0% (重量)；

(c) 炭黑，被母炼胶方法去凝聚化，含量多达 0.1% (重量)；

(d) 乳胶粘结剂，平均粒子直径大于 70nm，含量多达 5.0% (重量)；

(e) 超细丙烯酸聚合物乳液粘结剂，平均粒子直径小于 55nm，玻璃化温度为 -60°C 到 +20°C，含量多达 5.0% (重量)；

(f) 含水丙烯酸橡胶粘合剂，含量多达 5.0% (重量)；

(g) 含水分散热塑性粘合剂，含量 20.0% (重量)；

(h) 水溶性粘结剂，含量多达 2.0% (重量)；

(i) 合成微纤维，多达 2.0% (重量)；

(j) 纤维质的微纤维，长度 10 微米到 200 微米，自外来阶式微纤化方法制备，含量多达 2.0% (重量)；

(k) 超细电导性和 / 或磁性陶瓷和 / 或金属粉末，粒子直径小于 0.2 微米，含量多达 20.0% (重量)。

3. 根据权利要求1的方法，其中将每个分子至少有两个反应基团的有机阳离子活性化学化合物的水溶液作为一种后处理，使所述的水溶液与已经被当场合成复合功能性微胶粘合剂絮凝的配料相混合。

4. 根据权利要求1的方法，其中至少一种选自硅酸钠和硅酸钾和季铵硅酸盐的试剂在配料中的浓度为0.01%到2.0%（重量）。

5. 根据权利要求1的方法，其中至少一种选自铝酸钠和铝酸钾和锌酸钠和锌酸钾的试剂在配料中的浓度为0.01%到2.0%（重量）。

6. 根据权利要求1的方法，其中在配料中使用至少一种双价或多价无机交联盐，其是选自水溶性的、基本上无色的钙，镁，钡，铝，锌和镉盐，其浓度为0.02%到4.0%（重量）。

7. 根据权利要求1的方法，其中在配料中使用至少一种每个分子至少含两个反应基团的有机阳离子活性化学化合物，其选自阳离子表面活性剂，有机金属韦尔纳复合物和阳离子聚电解质，其浓度多达0.15%（重量）。

8. 根据权利要求2的方法，其中长度为10微米到200微米的外制纤维质微纤维是利用阶式微纤维化方法由纤维质纤维制得的，该方法包括以下步骤：

(a) 将纤维切短到防止后续精制期间发生水力纺丝的长度，最终的长度依配料固体和后续操作采用精制设备而定；

(b) 在固体浓度高到35% (重量) 时精制步骤 (a) 的切短纤维的水溶液；

(c) 在离心粉碎机的作用下额外精制步骤 (b) 的纤维水分散体，；和

(d) 用均质器完成阶式微纤维方法，其中步骤 (c) 所得到的精制纤维水分散体在非常高压力下被压缩，然后快速地通过一喷嘴去除压力，造成残留微纤维束爆发式地分离成单个的微纤维。

9. 一种制备纸，纸板和其它湿法成网产品的方法，采用权利要求1所述的含水配料，该方法以连续模式进行，包括：

步骤 (a) 是将两股单独的微胶体水溶胶形成的试剂的物流分别注入该配料的管线中的搅拌物流中，以形成瞬变的化学反应性微胶体水溶胶，其中一物流包括至少一种选自碱金属硅酸盐和季铵硅酸盐的试剂，另一种物流包括至少一种选自碱金属铝酸盐和碱金属锌酸盐的试剂；

步骤 (b) 是向步骤 (a) 配料的管线上的搅拌物流中注入至少一种选自双价和多价无机盐所构成的第一组的交联剂的水溶液，该水溶液可选择性地包括一种或多种，该交联剂选自每个分子至少有两个反应基团的有机阳离子活性化学化合物所构成的第二组的额外的交联剂，以交联该微胶体水溶胶并当场合成该复合功能性微胶粘合剂，该配料立即、不加选择和完全地进行絮凝；

选择性的步骤 (c) 是清洗来自步骤 (b) 溶解了

污染物的该絮凝的配料；和

步骤 (d) 是回收来自步骤 (b) 和 (c) 的絮凝配料，以在一造纸机器上形成纸、纸板或其它湿法成网产品。

10. 一种制备纸、纸板和和其它湿法成网产品的方法，其是在pH为4.5到12.0的范围，从包括选自纤维质纤维，合成有机纤维和无机纤维的含水配料制备而成，该配料是被当场合成的复合功性微胶粘合剂处理，保留在该产品的比例为0.4%到10.0%（重量），是由灰化方法测得，该方法包括以下步骤：

(a) 混合一种水溶液到配料中，该水溶液包括至少一选自双价和多价无机盐所构成的第一组的交联剂，其用量占配料固体的0.4%到10.0%（重量），该水溶液选择性的包括至少一种选自每个分子至少有两个反应基团的有机阳离子活性化学化合物所构成的第二组的额外的交联剂，其用量占配料固体到0.5%（重量）；

(b) 单独制备一瞬变的化学反应性微胶体水溶胶，即混合两种溶液，其中一种包括至少一种选自碱金属硅酸盐和季铵硅酸盐的试剂，用量占配料固体的0.2%到5.0%（重量），另一种包括至少一种选自碱金属铝酸盐和碱金属锌酸盐，其用量占配料固体的0.2%到5.0%（重量），其中该硅酸盐对铝酸盐，锌酸盐或其混合物的比例为1:10到10:1；

(c) 将步骤 (a) 的配料与步骤 (b) 的瞬变的化学反应性微胶体水溶胶，以当场合成复合功能性微胶

粘合剂，该配料立即，不加选择和完全的进行絮凝；

(d) 选择性的清洗来自步骤 (c) 溶解了污染物的该絮凝的配料；和

(e) 回收来自步骤 (c) 和 (d) 的絮凝配料，以在一造纸机器上形成纸、纸板或其它湿法成网产品。

说 明 书

酸至碱性的造纸方法

本发明涉及一种基本上新颖的造纸方法，其是以基本上为新颖的絮凝机理为基础，与现有技术中已知的电荷中和 (charge-neutralization) 或聚合物桥连 (polymer-bridging) 技术不同。

特别的是，本发明涉及一种用于制备新颖的和改进的纸、纸板和其它湿法成网产品 (wet-laid product) 的方法，其制备配料 (furnishes) 包括纤维质的和 / 或合成纤维，也可选择性地包括无机和有机填料颜料，水溶性和水分散性聚合物粘合剂，着色染料和其它用复合功能性微胶粘合剂 (complex functional microgel cement) 处理的助剂。

复合功能性微胶粘合剂是通过将瞬变的 (transient)、化学反应性微胶体硅铝酸钠或相似水溶胶与双价和 / 或多价无机盐交联而当场 (in situ) 合成的 (在配料中)，也可选择性地使用每个分子至少有两个反应基团的有机、阳离子活性化学化合物作为辅助 (额外) 交联剂。

纸，作为一种纤维质的纤维幅 (web)，其主要通过在固定或移动筛网上除去部份压碎的 (精制) 纤维质的纤维的含水悬浮液的水份并干燥最终筛网残留物而制成。

依照上述方式所制备的纸制品的品质很显然的并不合适大部份现今的用途；因此，现代造纸配料通常包括以下物料的混合物：选定的多种精制成准确定义标准的

纤维质的纤维，矿物和 / 或塑胶填料颜料，染料，上胶剂，强度增强的聚合物等等，最终纸幅经适当的加工整理。为了在快速移动和震动的现代造纸机成形筛网上从此类复合配料中得到使人满意的固体保留值，这些配料必须在一可控方式下以及适宜的胶体化学机理辅助下被絮凝。絮凝—控制机理依赖于所使用的造纸方法的特定化学剂（“湿部化学品”（wet-end chemical））系统。

如本领域技术人员所易理解的那样，只要有多少主要基本不同的造纸方法，就会有多少主要基本上不同的絮凝机理，唯一的两种此类现有技术的絮凝机理为电荷中和和聚合物桥连。据上所述，在整个现代造纸业基础上，两个主要造纸方法，依配料絮凝两种主要不同的胶体—化学机理（湿部化学）而定，为古代便熟知的“酸性”方法以及近几十年来才出现的“碱性”方法。

在酸性造纸方法中配料成份的絮凝在造纸铝（硫酸铝）的辅助之下被诱导，其需要配料中的 pH 值保持在 5.3 以下。只有在低于 5.3 的 pH 值，铝才会分解成三价阳离子， Al^{3+} ，其会有效地抑制配料颗粒上的负电荷而造成其絮凝。为了在配料中保持精确的 pH 控制水平，通常用铝与硫酸相混合。通常用量为每吨配料固体约 10—15 公斤的铝足以使后者絮凝而得到使人满意的在成形造纸网上的固体保留值。高分子量有机阳离子聚合物通常被作为辅助絮凝剂，其用量为每吨配料固体为 0.5 到 2 公斤，以增加固体保留的效率。

为了克服酸性造纸方法特有的缺点，一种碱性造纸

方法在过去数十年被发展出来，目前有逐渐取代酸性方法的趋势。最明显的缺点是传统酸性造纸方法经证明具有低机械强度和不良的老化纸制品特性，以及严重的环境副作用。碱性造纸方法，其湿部化学依赖使用特殊功能性高分子量聚合物（保持助剂）通常在配料pH为约7到8时进行，然而稍高或稍低的pH值也很常见。后者方法配料絮凝所用的基本胶体化学机理乃以“聚合物桥连”为基础，上述高分子量聚合物保持助剂的相当长的巨分子链直接连接到纤维质的纤维和/或填料颗粒表面的接合位置。聚合物桥连的效果，如邻接颗粒与聚合物链的“结”("tying")所证明，整个形成的絮凝物质可被有效的保持在造纸机上的成形网上。

虽然碱性造纸方法没有酸性方法的缺点，却依然有着本身的某些严重缺点。其中一项最严重的缺点是前者无法适应日渐增加的技术趋势和进步。这些新趋势和进步的目标为大量增加造纸机速度，约为1800—2400米/分；用显著更高于目前所用的浓度的配料来形成纸幅；造纸机上的全密闭的生产用水流；制备“高灰份”印刷纸，其中填料的充填容量为25%到多于50%（重量）；制备高品质的机器涂布纸；以及制备两面用超级不透明纸（不透明度至少98%），高清晰度计算机打印纸和办公室复印纸。因此，就其技术成长潜力而言，说现有技术中的碱性造纸方法已经未老先衰是颇为公允的，虽然对造纸业而言其的确是新手。

本发明的造纸方法是依赖存在于造纸配料中的任何

和所有颗粒的立即的（对所有实际目的）、不加选择的和完全的絮凝，该絮凝是借助于当场合成的多成份、功能性复合微胶进行的，所述的微胶揭示于共同审查专利申请案 07/919, 831（"Functional Complex Microgels with Rapid Formation Kinetics"），1992年7月27日申请，其为本发明的参考资料。所述的复合微胶主要通过当场形成的、瞬变的、化学反应性硅铝酸钠和相似的微胶体水溶胶在双价和/或多价无机盐的辅助下进行交联而合成得到。

以上用于实施本发明的当场（造纸配料中）合成的复合功能性微胶据信代表了现有胶体科学和技术中最有效和用途最广的胶体化学系统。在过去150年内，虽然有数千种似乎类似的胶体系统被揭示和/或得到专利，申请人并未发现任何与化学组合物，超快速形成动力学，胶体化学性质或应用的多用途有关的、即使仅有细微相似的所述的复合功能性微胶。

现有酸性和碱性造纸方法中所制造的所有纸产品均具有一个不可避免的缺点，就是在用来制造产品的造纸配料中缺少高度多样化的颗粒物质的真正的均匀分布。如本领域技术人员所知，均匀结构的纸制品（所有颗粒成份的统计学上的均匀空间分布）只有在满足了以下条件才可能得到：

(a) 将造纸配料中所有颗粒成份（纤维，细纤维，填料）进行最佳（对所有实际目的而言）分散，在絮凝前原封不动地维持颗粒的统计学上的均匀分布；

(b) 立即地 (对所有实际目的而言), 不加选择地和完全地絮凝步骤 (a) 中已经最佳分散的造纸配料颗粒成份, 以维持配料颗粒在最终絮凝物中的相当的统计学上的均匀分布; 和

(c) 使最终絮凝物具备一种充分的机械完整性, 使后者有效的承受絮凝配料在运输到网前箱 (headbox) 或施于造纸机成形网上的剪切力。

所述的机械完整性可通过由充分的固有韧性产生絮凝物或赋予这些絮凝物在暂时分裂之后能够重组 (重新组合) 的能力而达到。应该进一步强调的是在上文中使用在现有酸性和碱性造纸方法中良好分散 (更不用说最佳分散) 的配料, 如条件 (a) 所需要的, 对所有实际目的而言是技术上可行的, 因为上述两种方法的絮凝机理基础过于薄弱而无法克服现代分散剂有力的作用。再者, “理想”造纸方法的湿部化学应该提供, 除了絮凝作用以外, 一种内在的机理以加强最终纸产品的机械强度, 甚至赋予所希望的功能性质。然“而, 如本领域技术人员所熟知, 现有酸性和碱性造纸方法的湿部化学, 在对所有实际目的而言, 并没有上述任何一种“理想”特色出现, 而本发明多用途的造纸方法可提供多种富吸引力和重要的优点。

虽然就本案申请人所知, 目前没有与本发明的酸至碱的造纸方法相关的直接的现有技术, 但是任何即使是间接相关的技术或专利文献均可视为有助于理解本发明的实质内容的参考资料。

根据上下文，本发明的主要目的在于提供一种基本上新颖的酸性至碱性造纸方法，其是以一基本上新颖的、前所未有的絮凝机理，以制备改进的或完全新颖的纸、纸板和湿法成网无纺产品，所用的配料用当场合成的、具有固有的粘结性和表面化学改性性能的复合功能性微胶进行处理。

更特别的是，本发明的目的是提供一种造纸方法的湿部化学，其依赖于揭示于共同审查专利申请案07/919,831 ("Functional Complex Microgels with Rapid Formation Kinetics")，(1991年7月27日申请)中的复合功能性微胶的使用，该微胶适用于各领域工作，从实验室规模手抄纸制作到最快速的造纸机的完备的生产作业。

本发明的进一步的目的是提供一种在造纸机上制造纸、纸板和湿法成网无纺产品的方法，该方法使用基本上100%的颗粒物质，如存在于起始配料中的纤维或填料，因此得到没有颗粒污染的流出物。

本发明的又一目的是提供一种以比现有技术中的酸性和碱性方法更快的造纸机速度制造更均匀的纸幅的方法。

本发明的又一目的是提供一种在造纸机上使用比在现有技术中的酸性和碱性造纸方法中采用的浓度更浓的配料制造非常均匀的纸幅，因此大大减少后者方法所需要的庞大水量。

本发明的又一目的是提供一种在造纸机上获得全密

闭的生产用水流的环境上最希望达成的目标的方法。

本发明的又一目的是提供一种制造优良抗老化的纤维质纸幅的方法。

本发明的又一目的是提供一种制造抗高温湿法成网（无纺布）产品的方法。

本发明的又一目的是提供一种纤维质纸幅的“特性”施胶方法。 本发明的又一目的是提供一种达到超过目前现有酸性和碱性造纸方法填料的保持效率的方法。

本发明的又一目的是提供一种制造“优良的高灰份的”纸的方法，其填料充填容量甚至超过50%（重量）。

本发明的又一目的是提供一种制造着色纤维质和湿法成网无纺纸幅，并使用基本上100%的着色染料。

本发明的又一目的是提供一种制造可以很快的接受（耗散）水和有机液体的纸幅的方法。

本发明的又一目的是提供一种制造干湿强度超过用现有酸性和碱性造纸方法所得到的相类似的纸幅的纤维质纸幅的方法。

本发明的又一目的是提供一种制造超高强度纤维质和其它湿法成网产品的方法，所用配料可选择性地包括（除了纤维质的和/或合成纤维之外）一或多种附加组份，如合成微纤维，另外制备的新的纤维质微纤维，新的超细聚合物乳化粘合剂和新的含水橡胶粘合剂。

本发明的又一目的是提供一种在碱性条件下制造含

磨木浆的纸产品，包括新闻纸，其品质无法通过现有造纸方法得到。

本发明的又一目的是提供一种制造用作高清晰度、双面计算机打印纸和办公室复印纸的超不透明纸（不透明度至少**98%**）的方法。

本发明的又一目的是提供一种供常规设计用的通用蓝图，用于在造纸机上制备各种纸，纸板和其它湿法成网产品，该产品具备较佳的品质和/或用比现有酸性和碱性造纸方法更快和更有经济效益地加以制造，同时提供制造用现有技术和材料所无法得到的完全新型的纸，纸板和其它湿法成网产品的方法。

本发明涉及一种在 **pH4.5-12.0** 的范围（优选用于本发明的 **pH** 范围为碱性和接近弱碱性）内制备纸、纸板和其它湿法成网产品的方法，所用的含水配料包括至少一种选自纤维质纤维，合成有机纤维和无机纤维的纤维，该配料经当场合成的复合功能性微胶粘合剂处理，保留在该产品中的比例为**0.4%到10.0%（重量）**，由灰化方法测得，该方法包括以下步骤：

(a) 通过将配料与两种单独的溶液混合当场制备一瞬变的化学反应性微胶水溶胶，其中一种溶液包括至少一种选自碱金属硅酸盐和季铵硅酸盐的试剂，用量占配料固体的 **0.2%到5.0%（重量）**，另一种溶液包括至少一种选自碱金属铝酸盐和碱金属锌酸盐的试剂，其用量占配料固体的 **0.2%到5.0%（重量）**，其中该硅酸盐对铝酸盐、锌酸盐或其混合物的比例为 **1:10到10:1（重**

量)；

(b) 将一种水溶液与来自步骤 (a) 的配料混合，该水溶液包括至少一种选自由双价和多价无机盐组成的第一组的交联剂，其用量占配料固体的0.4%到10.0% (重量)，该水溶液选择性地包括一种或多种选自由每个分子至少有两个反应基团的有机阳离子活性化学化合物组成的第二组的附加的交联剂，其用量占配料固体多达0.5% (重量)，混合之后以交联当场合成的瞬变的化学反应性微胶水溶胶并当场合成复合功能性微胶粘合剂，将该配料立即地、不加选择地和完全地进行絮凝；

(c) 选择性地清洗来自步骤 (b) 溶解了污染物的、絮凝的配料；和

(d) 回收来自步骤 (b) 和 (c) 的絮凝配料，以在一造纸机器上形成纸、纸板或其它湿法成网产品。

在前述的方法中配料可选择性地包括一种或多种具有以下特定比例 (%重量) 的物质，以配料固体重量计：

(a) 填料颜料，含量高于50%；

(b) 着色染料，含量多达5.0%；

(c) 炭黑，用母炼胶 (master-batch) 方法去凝聚化，含量多达0.1%；

(d) 乳胶粘合剂，平均颗粒直径大于70nm，含量多达 5.0%；

(e) 超细丙烯酸聚合物乳液粘合剂，平均颗粒直径小于 55n m，玻璃化温度为 -60℃到+20℃，含量多达 5.0%；

- (f) 含水丙烯橡胶粘合剂，含量多达5.0%；
- (g) 含水分散性热塑性粘合剂，含量20.0%；
- (h) 商品水溶性湿部粘结剂，含量多达2.0%；
- (i) 合成微纤维，多达2.0%；

(j) 纤维质的微纤维，长度10微米到200微米，自外来阶式微纤维化方法制备，含量多达2.0%(重量)；

(k) 超细电导性和/或磁性陶瓷和/或金属粉末，颗粒直径小于0.2微米，含量多达20.0%(重量)。

在前述的方法中，将每个分子至少有两个反应基团的有机阳离子活性化学化合物的水溶液作为一种后处理，使所述的水溶液与已经被当场合成的复合功能性微胶粘合剂絮凝的配料相混合。

在前述的方法中，至少一种选自硅酸钠和硅酸钾和季铵硅酸盐的试剂在配料中的浓度为0.01%到2.0%(重量)。

在前述的方法中，至少一种选自铝酸钠和铝酸钾和锌酸钠和锌酸钾的试剂在配料中的浓度为0.01%到2.0%(重量)。

在前述的方法中，在配料中使用至少一种双价或多价无机交联盐，其选自水溶性的、基本上无色的钙，镁，钡，铝，锌和镉盐，浓度为0.02%到4.0%(重量)。

在前述的方法中，在配料中使用至少一种每个分子至少含两个反应基团的有机阳离子活性化学化合物，其选自阳离子表面活性剂，有机金属维尔纳(Werner)复合物和阳离子聚电解质，其浓度多达0.15%(重量)。

在前述的方法中，长度为10微米到 200微米的额外制备的纤维质微纤维是利用阶式微纤维化方法从纤维质纤维制得的，该方法包括以下步骤：

(a) 将纤维切短到防止后续精制期间发生水力纺丝的长度，最终的长度依配料固体和后续操作采用的精制设备而定；

(b) 在固体浓度高到35%重量时精制步骤(a)的切短纤维的水分散体；

(c) 在离心粉碎机的作用下额外精制步骤(b)的纤维水分散体，；和

(d) 用均质器完成阶式微纤维方法，其中步骤(c)所得到的精制纤维水分散体在非常高压力下被压缩，然后快速地通过一喷嘴去除压力，造成残留微纤维束爆发式地分离成单个的微纤维。

本发明提供一种制备纸，纸板和其它湿法成网产品的方法，所用含水配料如前所述，该方法是以连续模式进行，包括：

步骤(a)是将两股单独的微胶体水溶胶形成的试剂的物流分别注入该配料的管线中的搅拌物流中，以形成瞬变的化学反应微胶体水溶胶，其中一物流包括至少一种选自碱金属硅酸盐和季铵硅酸盐的试剂，另一种物流包括至少一种选自碱金属铝酸盐和碱金属锌酸盐的试剂；

步骤(b)是向步骤(a)配料的管线上搅拌物流中注入至少一种交联剂的水溶液，该交联剂是选自双价

和多价无机盐所构成的第一组，该水溶液包括至少一种或多种额外的交联剂，该交联剂是选自每个分子至少有两个反应基团的有机阳离子活性化学化合物所构成的第二组，以交联该微胶体水溶胶并当场合成该复合功能性微胶粘合剂，该配料立即，不加选择和完全的进行絮凝；

选择性的步骤（c）是清洗来自步骤（b）溶解了污染物的絮凝的配料；和

步骤（d）是回收来自步骤（b）和（c）的絮凝配料，以在一造纸机器上形成纸，纸板或其它湿法成网产品。

本发明提供一种制备纸、纸板和其 它湿法成网产品的方法，其是在pH为4.5到12.0的范围，从包括选自纤维质纤维，合成有机纤维和无机纤维的含水配料制备而成，该配料是被当场合成的复合功能性微胶粘合剂处理，保留在该产品中的比例为0.4%到10.0%（重量），是由灰化方法测得，该方法包括以下步骤：

（a）将一种水溶液混合到配料中，该水溶液包括至少一选自由双价和多价无机盐所构成的第一组的交联剂，其用量占配料固体的0.4%到10.0%（重量），该水溶液选择性的包括由一或多个的每个分子至少有两个反应基的选自有机阳离子活性化学化合物所构成的第二组的附加的交链剂，其用量占配料固体到0.5%（重量）；

（b）单独制备一瞬变的化学反应性微胶体水溶胶，即混合两种溶液，其中一种包括至少一种选自碱金属硅酸盐和季铵硅酸盐的试剂，用量占配料固体的0.2%到5

.0% (重量), 另一种包括至少一种选自碱金属铝酸盐和碱金属锌酸盐的试剂, 其用量占配料固体的0.2%到5.0% (重量), 其中该硅酸盐对铝酸盐、锌酸盐或其混合物的比例为1:10到10:1;

(c) 将步骤(a)的配料与步骤(b)的瞬变的化学反应微胶体水溶胶混合, 以当场合成复合功能性微胶粘合剂, 该配料立即, 不加选择和完全地进行絮凝;

(d) 选择性地清洗来自步骤(c)溶解了污染物的絮凝的配料; 和

(e) 回收来自步骤(c)和(d)的絮凝配料, 以在一造纸机器上形成纸、纸板或其它湿法成网产品。

本发明涉及一种基本上新颖的酸性至碱性方法以于造纸机上制备纸、纸板和其 它湿法成网产品, 其是用pH4.5到12 (本发明实施较佳为碱性和近乎弱碱性pH范围) 的含水配料加以制备, 该方法包括以下步骤:

(a) 将一种碱金属或季铵硅酸盐水溶液, 和第二种碱金属铝酸盐和/或碱金属锌酸盐的水溶液, 与纸, 纸板或湿法成网无纺配料混合, 于当场形成一瞬变的化学反应性微胶体水溶胶, 其中每种溶液在配料中的浓度为0.01%到2.0% (重量);

(b) 将一种含至少一种交联剂的水溶液与步骤(a)得到的配料混合, 该交联剂是选自双和/或多价无机盐, 该水溶液选择性的包含至少一种额外(辅助)交联剂, 此交联剂是选自每个分子至少有两个反应基团的有机阳离子活性化学化合物, 该交联剂在配料中的用量

为**0.02%到4.0%（重量）**，以交联所述的瞬变的化学反应性微胶体水溶胶，并当场合成一复合功能性微胶粘合剂，使该配料的所有颗粒成份立即，无选择性地和完全地絮凝；

(c) 选择性地清洗溶解了污染物的步骤**(b)**得到的配料，例如借助过滤和清洗的方法；及

(d) 回收步骤**(b)**和/或**(c)**得到的配料，以在造纸机上制备纸、纸板或其它湿法成网（无纺）产品。

在本说明书和权利要求书中所用的通用术语，步骤**(b)**当场合成的微胶，，不管其特定化学组合物，如复合功能性微胶或微胶粘合剂，用量为**0.4%到10%（重量）**，如灰化法所测定的，与最终纸，纸板或湿法成网无纺产品的重量成比例，其中微胶粘合剂的组成为：

(a) **0.4%到10%重量**的瞬变的化学反应微胶体水溶胶，与纸，纸板或湿法成网无纺配料固体的总重量成比例，该水溶胶形成于

(1) 至少一种选自碱金属硅酸盐和季铵硅酸盐的试剂；和

(2) 至少一种选自碱金属铝酸盐和碱金属锌酸盐的试剂，试剂**(1)**与试剂**(2)**的比例为**1：10到10：1（重量）**；

被以下成份交联

(b) 至少一种选自由双价和多价无机盐组成的第

一组的交联剂，其用量为纸，纸板或其它湿法成网产品总重量的**0.4%到10.0%**，以及（可选择性的）至少一种选自每个分子至少有两个反应基团的有机阳离子活性化学化合物组成的第二组的辅助交联剂，其用量高达纸，纸板或其它湿法成网产品总重量的**0.5%**，交联剂对化学反应微胶体水溶胶的比例为**1:10到10:1**。

除了纤维质的和/或合成纤维以及用于造纸的惯用分散和/或水溶性功能性助剂之外，上述用于造纸，纸板或其它湿法成网产品的配料，选择性的包括至少一种下列物质（与配料固体成比例）：

(a) 填料颜料，含量多于50%重量；

(b) 着色染料，含量多达5.0%重量；

(c) 炭黑，被母炼胶方法去凝聚化，含量多达0.1%重量；

(d) 商品乳胶粘结剂，平均粒径大于70nm，含量多达5.0%重量；

(e) 新颖超细丙烯酸聚合物乳液粘结剂，平均粒径小于55nm，玻璃化温度为-60℃到+20℃，含量多达5.0%重量；

(f) 新颖含水丙烯系橡胶粘合剂，含量多达5.0%重量；

(g) 含水分散热塑性粘合剂，含量20.0%重量；

(h) 商品水溶性湿部粘合剂，含量多达2.0%

重量；

(i) 合成微纤维，多达 2.0% 重量；

(j) 纤维质的微纤维，长度 10 微米到 200 微米，自外来阶式微纤维化方法制备，含量多达 2.0% 重量；

(k) 超细电导性和 / 或磁性陶瓷和 / 或金属粉末，粒径小于 0.2 微米，含量多达 20.0% 重量。

实施例

在实施本发明的较佳模式中，新颖和获得改善的纸，纸板或其它湿法成网产品是在造纸机上由含水配料制得，该配料包括纤维质的和 / 或合成纤维，也选择性的包括至少一种功能性成份如无机和有机颜料，有机聚合物粘合剂，着色染料和其它可用于造纸的助剂，其分散和 / 或溶于配料中，其制法是使所有配料颗粒成份在上述当场合成复合功能性微胶辅助之下立即、无选择性地和完全地絮凝，该微胶，就第二功能而言（藉其粘合性质）也会对最终纤维素或湿法成网无纺纸幅的干湿强度作出贡献。所述的微胶（微胶粘合剂），揭示于先前所提到的共同审查专利申请案 07 / 919, 831（1992 年 7 月 27 日申请），是形成于两种不同方法步骤，在每个步骤中不同的聚合机理皆有效。

在第一方法步骤中，两种单独的试剂溶液被引入一含水配料中，该配料包括纤维质的和 / 或合成纤维，也

选择性地包含填料颜料，水分散和 / 或水溶性粘结剂，染料和其它水分散和 / 或水溶性助剂（辅助功能性物质）。其中一种试剂溶液含有一碱金属或季铵硅酸盐，优选硅酸钠。另一种试剂溶液含一碱金属铝酸盐和 / 或碱金属锌酸盐，优选铝酸钠。立即开始的上述“主要”微胶体水溶胶形成试剂的加成聚合作用会导致形成硅铝酸（锌酸盐）钠二聚体，三聚体和高级寡聚物。这些瞬变的化学反应阴离子聚合物的前体在一段有限时间内会维持在一非常特定的溶液状态，因此此处采用客观适当的“微胶体水溶胶”。

在第二种方法步骤中，一含至少一交联剂的水溶液被引入上述含形成于第一方法步骤的微胶体水溶胶的配料，所述的交联剂包括主要无色，双价和 / 或多价的钙盐，镁盐，钡盐，铝盐，锌盐和锆盐，优选氯化钙或硝酸盐。发生于瞬变的，化学反应性微胶体硅铝酸钠（锌酸盐）水溶胶和无机交联盐之间的缩聚反应会导致复合（多组份）铝酸钙硅（锌酸盐）或类似的微胶粘合剂的超快速形成，产生聚合物缩聚物形态的巨分子网络。

使用于实施本发明配料中当场合成复合微胶的胶体结果为任何和所有存在于配料中的颗粒发生立即、不加选择和完全的絮凝作用（共絮凝作用）。所演变成的絮凝物强度可经常被加强，以改善在形成网上的保持效率，其是添加小比例的阳离子聚电解质到上述无机双价和 / 或多价交联剂盐中而达成。

应该强调在交联微胶体水溶胶与双价或多价无机盐

以合成(在第二方法步骤中)任何复合微胶之前,用于第一方法步骤中形成复合微胶,也就是硅酸钠和铝酸钠(锌酸盐)的主要试剂必须先互相反应以形成瞬变的化学反应性微胶体硅铝酸钠(锌酸盐)水溶胶。因此,微胶硅铝酸钠(锌酸盐)水溶胶(与无机交联盐一起为确实的微胶形成剂),必须被视为有初始的较低级试剂,即硅酸钠和铝酸钠(锌酸盐)当场合成的“较高级”试剂。如果后者个别试剂直接(本身)与一交联盐,如与氯化钙反应,则此种反应的产物将仅是固体的悬浮液或者沉淀,或多或少的双组份硅酸钙和铝酸钙(锌酸盐)结晶性颗粒,但不是微胶,更别说是复合微胶,就定义来说,该复合微胶必须在其结构中含有至少三个不同的化学结构单元(building block)。

用于实施本发明的复合功能微胶形成速度极快,上述低分子量微胶体水溶胶和双价和多价无机盐之间的缩聚反应据估计于1微秒之内发生。此缩聚反应的结果进一步被证明如下,在硅铝酸钙(聚合物—缩聚物)巨分子之间,于数微秒之内发生极快速的缔合,由此产生有用分子量可能达数十亿的胶体形成。

很重要的是,此种持续快速的分子量成长超过正常范围,“扩及”(“sweeping”)整个反应空间,此种现象被视为现有技术中已知的多数杂分散性和多分散性胶体系统的立即的、不加选择和完全的絮凝作用的原因,不管这些系统的物理,化学或胶体结构为何。

考虑到有机聚合絮凝物的效力(如一般用于现有技

术中的酸性和碱性造纸方法的) 随着分子量增加而显著的提高, 就容易理解当场合成复合微胶的独特絮凝效力的定量方面。然而, 如同本领域技术人员所熟知, 使用分子量高于约 15, 000, 000 的聚合絮凝物即使不是不可能, 通常也很困难, 因为其在水中溶解度低。再者, 所有有机聚合絮凝物的分子量分布相当窄, 因此无法满足“分布广泛”高度差异的絮凝作用要求, 此要求是现代造纸和其它湿法成网产物的配料的杂分散性和多分散性系统的特有需求。另一方面, 所述的复合微胶具备如此分布广泛的絮凝能力, 因为当场合成并持续从非常小尺寸成长, 分子量分布非常广泛。很明显的是不可能将类似的外来高分子量聚合絮凝物引入纸(无纺)配料中, 因为无法溶解之故。

用于实施本发明的复合(多成份)微胶在以前是完全未知的, 用于合成这些微胶的瞬变的化学反应性微胶体水溶胶需要费些力才能与已有技术中的相似系统区别。有鉴于会混淆而且缺乏目前胶体化学术语的标准, 有必要对本发明的标的物作一基本整理, 并且对有关此标的物的历年发展作一简短回顾。

以上内容指出很重要的一点是全世界对天然和合成二氧化硅和铝酸硅的兴趣主要是从以下发现之后才开始的;

(1) 水溶性硅酸钠(水玻璃), 由 Johann Nepomuk von Fuchs (1774-1856) 所发明, 他建议多种有关此种化学品的应用, 例如, 应用于粘合剂, 染料,

油漆的阻燃剂，清洁剂，制皂剂，染料助剂，金属助熔剂和肥料；

(2) 金属铝，于1825年由Oerstedt和 Woehler 所发明，目前已知此种元素的大部份无机化学化合物已被无数科学家在当年之后的数十年揭示于专业文献中；和

(3) 土壤（天然硅酸铝）中离子交换现象，由J. T. Way 发明于1850年。

以下许许多多其它商业化的二氧化硅和硅酸铝矿物（应用于干燥气体，净化水质，除去可食用油和矿物油的有色杂质，或者制备颜料和触媒等）的有用性质引发二氧化硅和硅酸铝领域广泛的研究。这些成果引导改善天然生成物质的功能性质以及制造类似或至今仍未知而具备更加改良或甚至新颖性质的合成物质。

由于 Si^{+4} 和 Al^{+3} 离子半径尺寸的类型（分别为0.41埃和0.50埃），以及此两种元素在地壳蕴藏丰富，大量硅酸铝矿物已被地球化学（geochemical）的天然方法合成。相反的，相关于硅酸铝的复合（包含三种或更多的成份）矿物愈多，也就是先前所提到的硅酸钙铝，更罕见于自然界。很少产生硅酸钙铝矿物（例如三斜晶石， $Ca[Al_2SiO_6]$ ，或者珍珠云母， $CaAl_2[Al_2Si_2O_{10}][OH]_2$ ）的原因在考虑以下因素之后就明白了，因为 Ca^{+2} 的离子半径为0.99埃很难形成硅酸铝母质，所以，很难以特别慢的地球化学方法形成此复合矿

物。

因为硅酸钙铝矿物一直没有显著实用的应用，以学术或工业研究观点而言很难进行有深度的探讨或合成。就另一方面而言，在过去150年以来因为有高度多样化的商业应用，已经有大量硅酸铝制备物被合成出来。此种特征为具备不同物理和胶体化学性质的多样化化学化合物可仅仅使用一或两种以下四种简单且方便取得的样品合成出来，四种样品为硅酸钠，硅酸，铝酸钠和硫酸铝，在无机化学界从未有其先驱物出现。在过去150年来几乎无法估算的有关在上述试剂辅助之下合成二氧化硅和硅酸铝产物的公告主要只与三种主要胶体系统有关，也就是连续胶和不连续溶液和沉淀。

在相同少样试剂辅助之下所能合成使人难以置信的多样产物形式和性质可在接受胶体为大自然已知具备“记忆”的最低级系统的假设之下而获得解释，也就因为如此才使得胶体“记得”其详细衍生历史并据以进行反应，如同其最终物质性质和功能行为表现而得到证明。因此，任何蓄意或者是意外，也就是偏离已建立的合成方法或反应条件，将会在最终胶体系统建立和/或功能性上产生不可避免某种差异，差异大部份在定量方面，但是有时却是悠关定性方面的差异。的确，基本上所有相似，或甚至完全相同的专利合成二氧化硅和硅酸铝产物只在相当小量的组成份，程序条改（例如关于速率，添加顺序和试剂浓度，pH范围，以及热和老化方法）

上有差异，或者在最终产物改良物理和物理化学性质以及新应用领域上有差异。

即使是些细微方法的详细内容，如何对合成硅酸铝的有用性产生决定性的影响，可参考美国专利第2,757,085号 (Paquin)。如该文所述，在造纸配料当场合成使人满意的色反应硅酸铝颜料只有在铝酸钠率先被加入，接着又添加硅酸钠时才会获得，反之则不然。相似地，美国专利第4,213,874号 (Williams et al) 披露了只有在沉淀方法中维持适当程序和试剂添加速率才有可能合成使人满意的不定形硅酸钠铝的交换物质。

在维持严格定义方法参数和条件以成功的制备胶体系统时的重要依附关系或许在S. Voyutasky "COLLOID CHEMISTRY" 一书当中269页第2段 (Mir Publishers, Moscow) 有揭示，该书指出“胶体系统可藉由各种化学反应如交换，还原，氧化，水解等而获得，但是胶体系统并不总是形成能够制造水溶液(sol)的反应；它们只（申请人的意见）在起始物质特定浓度，特定混合顺序和温度以及当某些其它条件配合之下才形成的”。

用于实施本发明的优选瞬变化学反应性微胶体水溶液为可溶的硅铝酸钠，当硅酸钠和铝酸钠溶液混合入用所述的造纸方法来制备纤维质的或湿法成网无纺产品所用的颗粒原料的水浆中时，硅铝酸钠就自发地形成了。当立即开始加成聚合反应时，二聚体，三聚体和高级寡聚合物（聚合物前体）接续和连续离析成非常低的分子量的阴离子聚电解质型态的硅铝酸钠巨分子。由于使用

相当低浓度的试剂，但是大部份是因为瞬变微胶体水溶胶很快的交联（终止其分子量的进一步成长），所离析而来的硅酸钠铝巨分子非常小，其估计尺寸最大只有略大于 1 nm （ 10 埃）。

此种高度分散体系代表特殊的边界（borderline）溶液，其在尺寸上被分类为高于晶体溶液（简单分子或离子），但是低于胶体溶液，如淀粉，蛋白质或聚丙烯酰胺。一种在科学上很适当的“微胶体水溶胶”名词在此有系统的意指上述系统，应该与现有技术的 *aquasols*（水溶胶）有所区别，其为直径约 5 nm 到 $100\text{—}200\text{ nm}$ 的固体颗粒悬浮液。

以往，胶体科学和技术所用的术语与进行胶体研究所可以取得的工具有关，也就是传统光学显微镜和超显微镜。直径小于 200 nm 的胶体粒子几乎无法用配备低孔接物镜的老式光学显微镜解析；因此，将之称为“亚微观”。另一方面而言，利用 Tyndall 效应的超显微镜可看到小到 5 nm 直径的粒子，虽然仍无法解析之。结果，胶体系统在传统上变成超显微研究的主要领域，而其分类为“超微观”，粒径为 5 nm 到 200 nm ，对大部份实际应用仍有颇大的用处。使人遗憾的是，某些不严谨的胶体教科书仍照往例的将胶体尺寸列为 1 nm 到 500 nm ，甚至到 1000 nm 。

现代科学研究制度确实颇为完善，然而，“胶体的”和“非胶体的”（晶体的，*crystalloid*）系统之间在传统上的记述乃是完全以分散相中粒子尺寸为基础，而

这方面便无科学根据。因此，现代学说反驳过去在有关“胶体”和“晶体”所建立相当肯定的观念，反而接受与分散系有关联之符合已建立“似胶体”行为标准的特定“胶体态”。此种理由可以很清楚的用氯化钠在水溶液中表现典型晶体行为而于苯溶液中表现胶体行为的实例看出，多种其它的此类系统也已经被证实。

许多在研究高度分散系统的实验发现，很清楚的证实粒径区间在 1 nm 到 5 nm ($10-50$ 埃) 的独一性，其中胶体和晶体态粒径互相重叠，而且胶体化学的命名不完善的缺失最为明显。因此，含糊笼统的处理上述分散系统使得以基本用语加以定义完全变成命令式，如同在处理许多相当重要的媒介如表面活性剂，染料，毒素和抗毒素的情形一样。例如，部份上述物质的个别分子尺寸大于 1 nm (10 埃)，此被视为传统晶体粒子上限，但是小于 5 nm (50 埃)，此被视为实际典型胶体粒子的下限。因为此种系统行为与晶体和胶体的领域重叠，部份作者引用相当人工化的名词“半胶体”来处理这些少见的溶液。仍有作者指出此种高度分散系统粒子尺寸分布于 1 nm 到 5 nm 为“次微粒” (amicron)，其是建立于粒子直径大于 5 nm 的“亚微米” (submicron)。

或许传统胶体化学术语中最不幸的是“aquasol”以及其同位语“水溶胶” (hydrosol)，其中字头“sol”代表“水溶液”，指的是超微观固体颗粒于水中所形成的悬浮液。虽然 aquasol (水溶胶, hydrosol) 在无辅

助工具之下确实看起来为半透明溶液，当科学揭露内容围绕着重覆行为的边界系统打转（例如晶体 / 微胶体或微胶体 / 胶体）或着超过专业领域时，该用语使整个事件更形复杂。然而，应该指出的是许多严谨的胶体科学家很有系统的使用科学上正确的用语“悬浮液”指现有技术中的 aquasol（水溶胶）。

上述与命名相关的问题在处理新颖标的物时甚至变得更复杂，例如在本发明的基础上用来合成复合微胶体硅铝酸钠或相似的水溶胶。微胶体的水溶胶构成瞬变化学反应多阴离子分子的边界溶液。至于溶液，其外观完全清澈，完全没有固体粒子，并不会表现 Tyndall 效应。

这些持续变化的微胶体硅铝酸钠水溶胶的瞬变特性使以下寡聚合物和巨分子在基本上无法以正确的物理尺寸或化学组成加以定义。审视加成聚合反应最能了解此情况，该反应是一开始将硅酸钠和铝酸钠溶液加入反应器（配料），并继续进行。因此，即使有可能决定巨分子在任何时间的尺寸，分子量，或化学组成，此种资料在接下来的时刻也将过时而不可用。

然而，可能采取用于规定科学定义的科学哲学标准来客观的定义上述独特系统。根据这些标准，这种连续变化瞬变微胶体水溶胶无法以传统观念被分类为“物质”，因为它没有如传统叙述或定义于材料科学教科书中特定（固定）形状，质量或性质。反之，代表一非常特定“物质状态”的该微胶体系统被定义为

(a) 一种开始合成微胶水溶胶的详细叙述反应媒

介和条件，也就是在 $t = 0$ 的时间；和

(b) 一种任意的后续时间定点 ($t = 0$)，表示如果一随意瞬变微胶体水溶胶的当场合成是在时间 $t = 0$ 开始，其是使用相同试剂，试剂比例和浓度，试剂添加顺序和速率，温度，pH和所有其它有效的反应条件和方法参数，然后，唯有如此，最终瞬变微胶体水溶胶才会在每一次经过后续时间 $t = x$ ($t = c$) 点时都相同。

虽然上述连续离析(生成瞬间)微胶体系统，例如瞬变微胶体硅铝酸钠水溶胶，无法用传统材料科学用语加以定义，也可以完全确定的是其与任何相同命名化学组成物的现存天然或合成物质不同。相反的，所有传统水溶液被分类为相胶体 (phaseal colloid)，显示分散相与一存在巨规模的类似相相同，原则上，可在机械粉碎或其它制备方法辅助下获得。

必须特别强调用于实施本发明的微胶体硅铝酸钠水溶胶的瞬变方面。因为硅酸钠和铝酸钠之间的加成聚合方法属于连续式，因此，在某些先进聚合阶段(老化)，上述微胶体水溶胶粒子需要足够高的分子量来超过溶解度的限制，微胶体水溶胶转化成传统(现有技术)水溶胶，也就是固体粒子胶体悬浮液。启动此一种转化所需要的老化时间可从1秒到数天，或者甚至数周或数月，依反应媒介中(配料)硅酸钠和铝酸钠(铝酸盐)浓度而定，可由出现 Tyndall 效应获得证明。

如本领域技术人员已熟知，所述的瞬变微胶体水溶

胶化学反应性，也就是在本发明的基础上藉由化学交联并于双价（多价）无机盐辅助下形成复合微胶的能力，该能力会随着聚合反应程度提高（老化）而衰退。当上述微胶水溶胶聚合到超过转化成为传统水溶液的固体胶体粒子的溶解度，反应性几乎完全丧失。因此，很重要的是复合微胶当场合成的第二阶段在出现Tyndall效应之前进行，其中上述微胶体硅铝酸钠或相似水溶胶在双价和/或多价无机盐辅助下进行交联。

在以连续方法模式运转的典型造纸厂的装置中，上述交联可在数秒到数分之间进行，时间自硅酸钠和铝酸钠溶液被加入配料以制备纸，纸板和其它湿法成网产品时算起。

当场合成复合功能性微胶主要目的是在诱导所有存在于纸，纸板或湿法成网无纺配料中分散原料的立即，无选择的和完全的絮凝作用（共絮凝作用）。絮凝现象在制备纤维质和湿法成网无纺产品扮演很基本的角色；然而，用于现有技术中酸性和碱性造纸方法的絮凝方法速度缓慢，有害的选择性（不是不加选择地）以及不完全。据上所述，这些方法不太适合于制备不需要依配料成份的种类和尺寸选择性絮凝和分离而造成不良结果的先进纸，纸板和湿法无纺产品（特别是在高速造纸机上），此或多或少可由最终产品功能不足予以证明。事实上，许多有潜力的有用超细胶体材料基于所有实际用途无法在现有技术中酸性和碱性造纸方法所使用的效率差的絮凝方法和试剂辅助之下进行絮凝（沉淀），因此可以有

效的排除其作为制造上述先进纸，纸板和湿法成网无纺产品原料的可行性。

典型的现代造纸配料为高度杂分散性和多分散性含水系统，该系统含纤维质纤维和细纤维，无机和有机填料，水溶性粘结剂，上胶剂，染料，和其它助剂。所有上述配料成份必须均匀的共絮凝以被有效的维持在造纸机器成形网上并产生使人满意（均匀）的纸幅。然而，每个杂分散性系统有不同的表面化学性质，电荷密度，分散安定性等等，因此，也有不同的抗絮凝性质。再者，事实上，所有用于纸配料的颗粒种类本身或多或少为多分散性，这类不同组份比例的絮凝方法是由不同胶体化学和其它机理所控制。特别是在絮凝本身为粒子直径约 0.1 微米到 20 微米 e. s. d（相当球体直径）的多分散矿物填料时更是会遭遇相当大的困难。因此，粗粒径填料，例如相当球体直径大于 2 微米，有相当的抗胶体化学絮凝性，其保留于纸幅上的情况主要受到机械因素如湍流，重力沉降或过滤的影响。另一方面，中等尺寸部份的絮凝主要是受到填料上电荷中和和聚合物桥连的影响。超细填料部份，也就是相当球体直径小于 0.1 微米，其几乎不受现有技术所使用酸性和碱性造纸方法的絮凝机构的影响。相似的，许多超细粒子，例如着色染料或聚合物乳化粘结剂，大部份不被硫酸铝或有机聚合物絮凝。

现有酸性和碱性造纸方法中杂分散性和多分散性配料成份的速度缓慢和选择性絮凝的另一种副作用是形成

不希望发生的分离 [. . . 纤维 / 纤维 . . .] 或 [. . . 填料 / 填料 . . .] 型态的聚集体。分离正是形成造纸网上保留填料粒子减少以及保留于造纸网上填料粒子光学性能效率降低的原因。缓慢的速度和选择性絮凝对价格昂贵的二氧化钛颜料的光学性能有特别的副作用，二氧化钛实际上总是与价格较便宜的折射率增量剂颜料一起使用，以作为物理间隔剂 (spacer)。二氧化钛光学性能降低的原因是因为现有技术效率差（速度缓慢和选择性）的絮凝方法，主要形成的填料粒子聚集体为光学性差的 [. . . 二氧化钛 / 二氧化钛 . . .] 和 [. . . 增量剂 / 增量剂 . . .] 型态，而不是所希望的光学效率更佳的 [. . . 增量剂 / 二氧化钛 / 增量剂 . . .] 型态。

应该注意的是，从网前箱分散到形成网的实质比例的配料成份在第一次通过时不会被保留，而必须在造纸方法循环数次之后才会被保留。因为传统（现有技术）酸性和碱性造纸方法配料成份的絮凝作用也不完全，个别配料成份的分离和选择性聚集（絮凝）的不良效果在上述循环期间连续的恶化。

被用来实施本发明当场合成（于配料中）复合功能性微胶的立即，不选择和完全絮凝作用完全消除了一般使用高度杂分散性和多分散性纸，纸板和湿法成网无纺配料的缺点，因此，甚至可从最新颖，极端杂分散性和多分散性配料制备新颖和杰出型态的纸，纸板和湿法成网无纺产品，而甚至不会引发一点点选择性（分离）或

不完全絮凝。如同现有本领域技术人员所熟知，上述型态配料没有办法在不引起使人无法接受的材料损失和操作上的困难的情况下被用于现有技术中的造纸方法，更别提很有可能会造成有害生态上的后果。

新颖配料可包含纤维质纤维，合成有机纤维，无机纤维，补强纤维微纤维和外来制备的纤维质微纤维，磁性和电导性金属粉末，矿物以及粒径约0.1微米到200微米e. s. d的塑胶填料颜料，粒子直径小到30nm非成膜（非溶解，或只在高温溶解）乳化聚合物，粒子直径小于55nm以及玻璃化温度为-60℃到+20℃的新颖超细聚合物乳化粘结剂，新颖水性橡胶粘合剂，商业用水溶性纸粘结剂，微粒子热塑性粘结剂，颜色颜料，和粒子直径小于10nm的炭黑。再者，上述粒子的相对密度约从有机聚合物的1克/立方厘米高至二氧化钛的4.2克/立方厘米，或者更高粒径的金属粉末，而其表面化学性质可为极度亲水性到极度疏水性。

可预见的是使用本发明的造纸方法几乎不会对有潜力的配料造成任何限制，也因此不会影响到最终纸，纸板和湿法成网无纺产品的变化性和多用性，因为申请人广泛研究之后发现不管多细，复杂或困难，从未发现有水性分散性或胶体系统能够抗当场合成复合功能性微胶的立即，不加选择和完全絮凝作用。

有鉴于其特有的粘合剂性质，复合功能性微胶的第二目的是提供一种采用本发明方法所制备的具备机械强

度获得加强的纸，纸板和湿法成网无纺产品。这些微胶的粘合性质可用使用数量以及刻意最适化的组成加以控制，与传统上使用现代工业无机粘合剂达到最适化的方式大同小异。以纤维质纸幅而言，主要机械强度乃衍生于暴露于原纤维化（精炼）纤维质纤维表面的官能基之间所形成的氢键，此种键的作用范围仅延伸到数埃。使用现有造纸方法所制备的第二补强纤维质纸幅在目前是在水溶性聚合物（主要是淀粉）的辅助之下获得的，其是被直接的加入造纸配料中。

虽然以实施本发明所使用复合功能性微胶粘合合成有机和无机纤维的观念是相当简单明了的，一种纤维质纤维的类似粘合是很独特且确实需要进一步的努力。如同从元素分析方面考虑是明显的，硅铝酸钙或类似型态的当场（于配料中）合成复合微胶在干燥之后会在最终纤维质纸幅结构中留下置入其中的无机残留物。然而，依据现有技术教导和经验，任何和所有置于纤维质纤维之间的无机粒子藉由物理方式分离纤维，始终会抑制形成小范围氢键，因此减弱最终的纸幅。

为有效的使纤维质纤维之间在微胶的辅助之下互相“胶合”，必须符合三种明显的条件。首先，微胶粒子必须非常的小（超细），例如的确在使用在纸，纸板和湿法成网无纺配料中当场合成这些微胶高剪切力的辅助之下所获得。第二，超细微胶粒子必须“战略性地”被置于两邻接纤维之间。第三，微胶粒子必须具备特有变形能力以便能够以不连续的超薄层延伸于两个邻接的纤

维之间。不用说，只有真实的微胶粒子，但不是固体水溶胶 (aqua-sol) 粒子或沉淀，例如颜料，有能力作此一变形。致于纤维质纸幅中某些关于复合微胶粘合剂粘合作用的定量方面讨论将在以下实例中作进一步的探讨。

一种前所未见的额外纤维间键结可在直接将复合微胶，新颖超细聚合物乳化粘剂加入造纸配料中，藉由絮凝作用而获得。此类由申请人为了微粘剂应用特别开发的新颖粘剂的标的被揭示于共审查的专利申请案 07/958, 283 (Ultrafine Polymer-Emulsion Adhesives for Microadhesion)，申请于1992年10月9日，一并为本发明的参考资料。上述粘剂主要包括丙烯系聚合物和共聚合物，其平均粒子直径小于 **55 nm**，玻璃化温度 (**T_g**) 为 **-60 °C** 到 **+20 °C**。比较之下，传统聚合物粘剂 (已商业化) 中最细的平均粒子直径中，已知商品为”乳胶” (latexes) 的粒径相当粗，例如超过约 **70 nm**。

在上文应该指出的是到目前为止，聚合物乳化粘剂尚未曾被发现有直接应用到作为现有技术酸性和碱性造纸方法的配料，因为其无法以可被接受的方式被现有技术方法絮凝 (以配料固体形式被保留)。再者，即使是最细的传统乳胶，在作为湿部添加剂时，其粒径亦太粗而无法提供任何可测量的纤维间键结，直到纸幅中乳胶的相对重量含量超过约 **15%**。结果，商用乳胶只被用于饱和使用过的纸或湿法成网无纺纸幅。

被上述超细聚合物乳化粘剂结合的纤维质纸幅的

纤维间键结代表一种基本上新颖的发现，在所有实际目的而言，只可以应用到本发明的造纸方法，而无法应用到现有技术的酸性或碱性造纸方法。然而，应该强调的是纤维间键结只有在上述超细聚合物乳化粘结剂的平均粒子直径小于 55 nm 和其纤维质纸幅中含量不超过 2% 纸幅重量时（后者纤维间键结作用很明显的超过 2% 之后便停止增加，直到达到实质上较高的纸幅中粘结剂含量，约达到 10—20%）才会看到。

当场合成复合功能性微胶的三种功能是将所希望的功能特征传给最终的纸，纸板和湿法成网无纺产品，从后者的末端使用而言是相当重要的。这些功能性特征乃衍生自微胶本身高度多样化的物理和表面化学性质，只要有目的的改良微胶的化学组成以适合所希望的末端应用，就能很方便的控制其特性。例如，特有上胶纸可依照本发明加以制备，其是添加少量比例的每个分子含至少二个反应基的有机，阳离子活性化学化合物与双价和多价无机交联盐。由无机 / 有机聚合物聚缩合型态的混合巨分子组成最终复合微胶以统计学上很均匀的方式被均匀分散于合并的纤维质纸幅，提供一种不连续疏水位置的空间排列母质，因此也提供一种获得控制的特有上胶特性。

最终纸幅的表面化学性质也可以在被讨论的复合功能性微胶辅助之下被间接改良，其是被其它配料成份共絮凝所致，成份例如功能强的表面化学改良剂以作为聚合物乳化粘结剂（具备双重有机亲水 / 疏水特性），有

机亲水或甚至疏水有机染料，极性矿物颜料，或极性获得控制的有机聚合物。

主要用于合成供本发明实施的复合（多成份）功能性微胶商业试剂包括：

（1）碱金属硅酸盐和季铵硅酸盐，以硅酸钾或硅酸钠为佳：

（2）碱金属铝酸盐，碱金属锌酸盐和其任何比例的混合物，以铝酸钠或铝酸钠和 / 或锌酸钠或锌酸钾为佳；

（3）水溶性，主要无色，双价和 / 或多价的钙盐，镁盐，钡盐，铝盐，锌盐和锆盐，以氯化钙或硝酸盐较佳。

在炎热天气时当造纸厂遇到严重细菌污染和矿泥生长问题时，以单独使用硝酸钙或与氯化钙一起使用较有利。

微胶絮凝化的纸，纸板和湿法成网无纺配料的 pH 通常分布在约 8 到 12，此与所使用方法的水质有很大的关系。在那些希望降低絮凝纸配料，特别是含细磨木纤维配料时，单独使用硫酸铝或者与氯化钙和 / 或其它相对应交联盐一起使用可能较有利。除此之外，或者可取代硫酸铝，也可以硫酸和其它常见酸化剂供上述用途使用。需要降低配料 pH 到所希望水平的酸化剂比例必须事先加以评估，例如藉由不含杂质（碱性）复合微胶絮凝一部份配料样品，然后用即将使用的酸化剂溶液滴定最终絮凝配料。

因为用来实施本发明的复合功能性微胶的主要功能受到纸，纸板和湿法成网无纺配料粒子成份的絮凝，粘合作用和表面化学改良的限制，照往例，使用这些数量的微胶量只能够完成所希望工作所需要。一般而言，微胶含量范围约**0.4%到10%（重量）**（由灰份测定）被发现足供纸，纸板和湿法成网无纺产品使用。对大部份商业用纸，纸板和湿法成网无纺产品而言最佳的微胶含量为约**4%到10%（重量）**，其是在冲洗掉交联反应的电解质副产品如氯化钠，硝酸钠或硫酸钠之后，再以灰化法测定之。

在实验室和试验厂试验所用的造纸配料中主要包括纤维质纤维，传统无机填料，和/或新颖聚集体填料颜料（下文将作更详细的说明），使用两种不同数量的形成微胶试剂。配料的固体含量超过**5%（重量）**，其试剂用量包含每**100克干配料含2克硅酸钠，2克铝酸钠和4克氯化钙**。配料的固体含量小于**5%（重量）**时，其试剂用量为每**100克干配料含3克硅酸钠，3克铝酸钠和6克氯化钙**。从降低试剂需求量和达到更好的最终结果的观点而言，以使用尽可能最高的配料固体浓度较有好处。固体浓度略低于**2%（重量）**的配料可能需要比以上建议量较高的微胶数量。

就一方面而言，有关于（中间体）瞬变，化学反应性微胶体的硅铝酸钠或类似水溶胶定量和定性组合物和另一方面（最终）用于实施本发明的复合微胶有很大的选择空间，而不会破坏其所希望达成的功能。例如，用

于形成上述微胶水溶胶的硅酸钠对铝酸钠，硅酸钠对锌酸钠或者硅酸钠对铝酸钠和锌酸钠的比例可从1：10到10：1重量。在有关制造纸，纸板和湿法成网无纺产品已建立的许多试验中，其较佳的比例如1：1。

配料中硅酸钠较佳浓度为0.01%到2.0%（重量），同样的较佳浓度也适合铝酸钠，锌酸钠或其混合物。当上述配料中的试剂浓度超过2%（重量），会加速硅铝酸钠（锌酸盐）巨分子分子量成长，减少后者对无机交联盐的化学反应性。为了维持需要合成具备足够絮凝和粘结性质的复合功能性微胶的足够水平的化学反应性，从此类浓缩试剂溶液中离析出的瞬变微胶体水溶胶应该在数秒内交联完毕，然后使用特殊额外效率的线上（in line）混合器/反应器。

氯化钙或其相对应无机交联盐对混合的即将被交联瞬变化学反应微胶水溶胶的比例可为1：10到10：1重量，但是1：1的简单比例被发现能够合成使人最满意的当场复合功能性微胶，该功能性微胶具备充足的絮凝效率并能后续地提供显著的最终纸幅的干式和湿式强度。当配料固体无机交联盐可使用含量为0.4%到10%（重量），钙或其相对应存在于反应媒介的双价和多价离子应该最适合超过至少被上述瞬变微胶体水溶胶化学键结的此离子的50%数量。如来自合成于普通水的复合微胶的滤液化学分析所示，上述过量交联离子降低未反应硅酸盐和铝酸盐（锌酸盐）分子的残留浓度到数ppm。对大部份实际目的而言，使用浓度为占

纸，纸板和湿法成网无纺配料的 0.02% 到 4.0% (重量) 双价 (多价) 无机交联盐便已足够。

虽然许多每个分子至少含两个反应基团的有机阳离子活性化学化合物的本身能够交联瞬变化学反应性微胶体硅铝酸钠和类似的水溶胶，对大部份实际上目的而言，并不建议只使用一种交联剂。反之，选自阳离子表面活性剂，有机金属韦尔纳复合物和阳离子聚电解质的有机化合物应该以少量被添加到无机交联盐溶液中，将所希望达到的表面化学改良性传给当场合成的复合微胶，因此也间接传给最终的纸，纸板和湿法成网无纺产品。然而，很重要的是要控制离析的混合无机/有机微胶的粘合效率，因为前者会随着进入组成微胶的巨分子的有机阳离子化合物的增加而显而易见地降低。

特殊功能性目的，如经表面化学改性的纸，纸板和湿法成网无纺纸幅，需要每个分子含有至少两个反应基团的有机阳离子活性交联试剂的数量水平必须由实验确定个别试剂用量以及所希望最终产品的应用，例如在测定接触角，上胶试验等等辅助下进行。根据本发明，当有机交联剂的数量占纸，纸板和湿法成网无纺配料的 0.0003% 到 0.15% (重量) 时，就会发现在无机/有机型态的复合微胶辅助之下能够得到纤维产品的表面化学性质的改性。这些试剂在最终纤维质或湿法成网无纺纸幅中的特别有用比例为约 0.001% 到 0.5% (重量)。

应该强调的是，形成两种用于实施本发明 (中间体)

瞬变化学反应性微胶体硅铝酸钠或类似水溶胶和（最终）复合功能性微胶粘合剂并非以化学计量方式决定。然而，在合成过程中使用同样的组合物，浓度，比例，数量，和添加试剂速率和顺序以及特殊的反应条件时，就会每次得到相同的瞬变微胶体水溶胶和最终复合微胶粘合剂。

由于是典型的水介质中的超快化学反应，当场形成实施本发明的复合功能性微胶实际上与反应介质的温度无关。因此，原则上，上述微胶可在水仍为流体的整个温度期间形成，假设试剂的稳定性在高反应温度下不受影响的话。应该特别考虑到铝酸钠溶液的有限的热稳定性。

上述合成方法与热条件和方法完全无关，是上述复合微胶的独有特色，若与使用更简单的单一成份或双成份胶体系统（例如二氧化硅和硅酸铝胶或现有技术熟知的水溶胶（固体颗粒的胶态悬浮液）的制备方法比较起来会更清楚。例如，许多专利揭示了各种不同制备药物制剂，离子交换剂，催化剂和其它以外来或当场制备的胶体，水溶胶或沉淀物，有时为相同的化学组合物为基础的产品的的方法，通常在热处理方法中仅有似乎是微小的（尽管对产品的成功的合成是苛刻的）差异。

试剂的浓度和化学组成或者是可容许于合成的复合功能性微胶的反应条件有很广的范围，此乃意味着用于实施本发明的泛用胶体化学系统有很大的潜力。值得注意的是相似的广大范围从未听闻于现有技术中的类似方法，现有技术中即使是二氧化硅或硅酸铝最简单的单成

份和双成份胶体系统也必须在严格维持程序和热处理以及反反媒介中严格定义浓度，比例和试剂类型和 pH 条件之下合成。

上述复合功能性微胶标的物的更详细讨论可见于本文曾提过的共同审查专利申请案 07/919,831。

本发明造纸方法的碱性方案被示范于以下的实例中。

实例 I

通过处理一组成为光泽为 86% 的 50:50 软木 / 硬木混合物的化学纸浆制备一批手抄纸，采用前述当场（配料中）合成的硅铝酸钙微胶作为造纸（湿部）化学原料。尺寸为 20 cm x 20 cm，纸张定量为 60 克 / 平方米的手抄纸在一纸板模辅助之下，使用特别为本发明实验室应用造纸所发展出来的程序加以制备。

依照上述特殊发展出来的程序，一数量足以制备一片手工抄纸的“小批量”纸浆（稠度为 3%）被引入一容量为 500 立方厘米的韦林氏（Waring）拌合器。硅酸钠和铝酸钠的 5% 固体水溶液用位于混合器直径反侧位置的塑胶注射筒同时注射入激烈搅拌的配料中，以避免在试剂溶液注射流之间直接接触。在约 20 秒之后，5% 的氯化钙固体水溶液被注射入相同激烈搅拌的配料中。使用的活性试剂的比例为 100 克纸浆有 3 克的硅酸钠，3 克的铝酸钠和 6 克的氯化钙。

小批量絮凝配料从混合器中移入 2 升容量的烧瓶中，在数分钟到约 2 小时的老化期间之后，用水加以稀释（

搅拌下)到烧瓶全满,然后倒入纸模中以形成手抄纸。湿手抄纸首先被挤压至固体含量约35%,然后在一覆盖毛布的旋转加热鼓上予以干燥。保留于手工抄纸上的无机残留物(分散的铝酸钙硅微胶沉积物)相对重量含量(也被称为“主要手抄纸”)等于约7%,以标准重量方法测出。

类似的手抄纸,也被称为“对照手抄纸”,使用硫酸铝和Percol 292(一种高分子量阳离子聚丙烯酰胺絮凝物)的一典型酸性造纸方法,其用量分别为每吨纸浆10公斤和0.5公斤。部份对照手抄纸是制备于一只含纤维的配料,而部份额外的对照手抄纸乃制备于相同的配料,其中淀粉成份增加。

主要手抄纸的特征是得到比不使用纸幅强度补强淀粉制备的类似对照手抄纸较佳的形成品质,显著提高的干湿强度以及硬度,更响声音和稍高光泽和不透明度。因为正规的比较评鉴纸的光学性质需要被评鉴的系统维持相同的机械强度,主要手抄纸更被另外评鉴适当匹配的淀粉补强对照手抄纸。因为湿部淀粉会显著的降低手工抄纸的光泽和不透明度,主要手抄纸(无淀粉)在最终平衡下,在光泽和不透明度方面比相对应的相同机械强度的含淀粉的对照手抄纸多出约1.5至2个百分点。

很重要的是主要手抄纸中相当少量(即约7%(重量))的微胶残留物的基本组分只会稍微增加后者的光泽和不透明度,这很明显的显示非常小尺寸的微胶粒子(沉积物)会留在纸板上。一般而言,尺寸规格以下的

粒径小于约 $0.1 \mu\text{m}$ 的颜料在本技术领域被称为超细或微颜料，因为其散光效率不足以使其在传统（商业）观点被称为颜料。然而，置于手抄纸上的分散的微胶残留物在尺寸上远小于典型的微颜料粒子。如本领域技术人员所熟知，若纸板中微胶残留物被相等比例（即 7%（重量））的外来合成填料颜料取代，如揭示于美国专利第 2,757,085 号 (Paquin) 的沉淀硅酸钙或一当场（配料中）沉淀的硅酸铝填料型态，则主要手抄纸的光泽会高出 3—4%，不透明度更高出约 8—10%。

值得注意的是当作为瞬变微胶体水溶胶成份的铝酸钠被锌酸钠部份或全部的取代，或者当作为交联剂的氯化钙被硝酸钙部份或全部的取代时，也得到与上述相同的结果。

在分析上述实例所讨论的发现时，最应该强调用于实施本发明的当场合成复合微胶的独特纸板补强作用。除了复合微胶许多优点和独特性质，藉着置入无机粒子而获得前所未闻的纸板补强作用可毫无偏差的使上述微胶与所有似乎相关的此技熟知的无机胶体化学系统加以区别。

在评鉴制备于实例 I 的纸样品时的另一项重大发现是被硅铝酸钙微胶所赋予主要手抄纸的高“湿式强度”。对复合微胶而言很常见的上述功能性质在从商业观点来说特别具有吸引力，因为增加此技熟知的纸的湿式强度的实用方法相当有限。因此，依照实例 I 所述程序干燥的手抄纸的湿式强度被发现约比类似对照样品高出 10

0%。然而，在204℃（400°F）额外加热30秒之后，手抄纸的湿式强度被发现比相对对照样品高出600%。

上述含微胶手抄纸有特别出色的湿式强度，此现象原则上可用硅铝酸钙微胶在约218℃被加热，使得大部份变成完全硬化因而成为抗水性的事实来解释。正如众所了解的，高湿式强度性质可经由当场合成复合微胶传给纤维质纸幅，只因为充分的分散于纤维结构的不连续微胶沉积物为超薄形，不会对纤维质纤维间的紧密排列氢键的形成造成干扰，并策略性地位于紧密的纤维对纤维接触区域。比较上，增加现有技术中已知纤维质纸幅干式或湿式强度的唯一可行方法为经由添加有机水溶性“胶”于纤维配料中。

本发明造纸方法中一项杰出特性是所有的配料成份粒子以统计学上最均匀的方式变成共絮凝，不管这些粒子的尺寸，形态，相对密度，表面化学或胶体特性，该特性与本发明特有的立即，不加选择的和完全的絮凝机理有关。结果，杂分散性和多分散性造纸配料中所含不良分离，聚集和选择性聚集（絮凝作用）的粒子成份，例如在现有造纸方法中所无法避免，在基于所有实际目的而言，在本发明的造纸方法中都不会出现。

某些本发明特有的絮凝机理所衍生出来的立即且有潜力的优点在以下实例说明之下会变得更明显。

实例 I I

三种实验室相同配料批次，每种含80%（重量）的50:50硬木/软木混合物和20%（重量）的去层化粘土填料，从起始稠度为3%（重量）时制备起。

被命名为“主要”批次的主要部份批次依照实例 I 所述程序在当场合成硅铝酸钙微胶辅助之下被絮凝化，然后被稀释到一般商业化的造纸机操作所用的0.7%稠度。被命名为“AC”（酸性）的第一对照批次马上被稀释到稠度为0.7%，然后依照典型现有技术酸性造纸方法被絮凝化，其是使用每吨配料固体分别含10公斤和0.5公斤的硫酸铝和 Percol 292。相似的，被命名为“ALK”（碱性）的第二对照批次被稀释到0.7%稠度，然后依照现有技术中碱性造纸方法被絮凝化，其是使用一组有机聚合保留助剂（Calgon Polymer H-7392和Calgon Polymer H-7736 EZ），每次的用量为每吨固体配料1公斤。配料的pH被氢氧化钠调整到8的水平。

每个上述絮凝化配料样品被转移到单独的密封的玻璃瓶以供进一步观察。两个对照批次“AC”和“ALK”的特征很明显是不均匀的，粗颗粒的絮凝物结构，载体（水）中大量固体物质不立刻沉淀到瓶底而始终保持混浊。与两个对照批次不同的是，以单一絮凝物（单絮凝物）形式沉淀到瓶底的主要批次，其外观类似于一个被晶莹清澈上层物环绕的大型绒毛状棉球，单絮凝物的特征是非常均匀的微粒结构。

经过某段时间的老化之后，上述每个瓶子被快速的

倒置，两个含有对照批次的瓶子出现一层密致化的粘性残留物，主要包含稳固的粘附在瓶底的填料粒子。上述配料成份的分离当然提供明确的证据以证实现有技术酸性和碱性造纸方法特有的絮凝机理为速度缓慢，有选择性和不完全，导致主要形成不希望得到分离的[... 填料/填料...]和[... 纤维/纤维...]型态的聚集体，而不是所希望的[... 纤维/填料...]型态的杂聚体。相反的，含主要批次倒置瓶子的底部为完全澄清，意指配料的全部填料量与纤维质纤维进行稳固和密切的共絮凝化。

如本领域技术人员所熟知，上述发现的实用潜力相当大，依照现有技术，例如，纸和纸板被制备于只含约**0.5—0.7%**（重量）的固体物质。需要大量水的麻烦稀释作业是不可缺少的，因为形成纸幅的品质会很快的随着配料中固体浓度增加而劣化。相反的，在当场合成复合微胶辅助下的特有非常均匀配料微粒结构有可能用显著高于现有技术造纸方法可行的固体含量的配料，而不会损害最终形成纸幅的品质。根据此发现所代表的意义，只要稍微修改目前网前箱设计，配料中固体浓度（配料稠度）可被增加到高于传统水平的**2或3倍**。然而，较高的配料稠度，例如比目前所用者高出**4或5倍**，也可经由更大幅度修改网前箱设计而达成。

为了增加造纸机器速度以超过目前实际速度上限而对纸幅形成造成无法避免的品质劣化也是本领域技术人员所熟知的。再者，因为由当场合成配料的作用所产生

的纤维/纤维絮凝物（干含填料配料中）特有微粒结构十分均匀，目前有可能大大增加造纸机器的速度而不会有损最终纸幅的成形品质。同时也有可能综合增加的配料稠度与较高的造纸机器速度，以本发明的造纸方法制备成形良好的纸，纸板和湿法成网无纺布。

藉由当场合成复合微胶完成的纤维质纤维和矿物填料粒子的全部共絮凝作用是实例 I I 另一个重大发现。正如现有本领域技术人员所熟知，现有技术中酸性和碱性造纸方法的纸幅成形均匀度随着填料负载水平提高到 20%（重量）而增加。然而，当填料负载水平进一步增加时，造纸配料必须过量絮凝以得到首次通过便使颜料粒子在纸幅上充分的保留，此种不可避免的“过度絮凝”结果经常可见的是纸幅成形品质过度恶化。强烈对比之下，与当场合成复合微胶絮凝的高灰份配料特有微粒结构，以及最终纸幅的成形品质，会随着填料负载水平提高而获得改善，即使是后者超过 50%（重量）。下文将更详细的讨论到后者重覆变化的发现可能用纸幅成形品质来制备高灰份纸产品，这在现有技术造纸方法辅助之下所无法达到的。

如本领域技术人员所熟知的，显著比例的有效用配料成份在使用现有技术酸性或碱性造纸方法时被有系统地不可恢复的通过废水流，造成大部份材料流失以及严重的生态问题。另一方面而言，在本发明的造纸方法的辅助之下所达到的粒子配料成份的总（100%完全）絮凝得以在后者通过废水流之前从使用过的配料中回收

100%的粒子。使用过滤，旋风分离和其它从液体分离固体的简单方法，从废水流完全去除污染物粒子，提供一种比现有技术造纸方法更符合经济和生态效益的优点。

藉当场合成复合功能性微胶进行的纤维和填料粒子的总絮凝作用提供达到一种在造纸机上真实“自行毁灭” (self-extinguishing) 方法圈 (process loop) 的吸引人的可能性。此一种自行毁灭圈可在以下说明之后更容易了解：用粒子（聚合物乳化）粘结剂取代传统造纸的水溶性淀粉粘结剂以及在当场合成复合功能性微剂辅助之下絮凝这些非常高固体含量的配料，例如高达10—30%（重量）。清洗微胶形成盐副产品的最终系统和其它溶质污染物，例如使用真空过滤与喷洒清洗，可得到大致上无溶质和电解质的造纸配料。以上的无污染物配料被水稀释到所希望网前箱稠度之后，可被回流到造纸机器上，直到其固体完全用完，保留在成形造纸网上的配料固体被新（原）的纯配料连续补充。因此，造纸机器的传统重污染废水流可以完全被去除，其另外优点是可以省下大量的水。来自此种密闭圈造纸方法的唯一废物流为一小体积，含钠和钙盐的相当浓的澄清滤液，分散剂（例如来自填料和粘结剂）和在造纸机器上使用之前萃取自絮凝高稠度的造纸配料的类似溶质。

应该强调制造手工抄纸的传统实验程序是依赖浓度比类似造纸配料高出25—50倍的配料，不会总是显示商用作业的正确填料保留效率。例如，当实验室手抄

纸在本发明的造纸方法辅助下使用所有无机（铝酸钙硅）微胶被制备于此类高度稀释配料，会得到比类似手工抄纸在现有技术酸性和碱性造方法辅助下稍低的填料保留效率。然而，当类似大型造纸试验在一先导造纸厂使用典型商用配料浓度为0.5—0.7%（重量）之下进行时，最终的填料保留效率一致的高于使用现有技术酸性和碱性的造纸方法。

上述填料保留趋势的逆转（从实验室造纸机显示到实际完全规模的结果）的原因是更善于利用精制纤维质木浆期间所产生的细纤维。精制所产生的不连续纤维质细纤维“寿命短”，会很快的在一段相当短老化时间内，或者，特别是在现有技术中酸性和碱性造纸方法的缓慢速度且效率差的配料絮凝机理期间，再连接到比较上更大的完整纤维上。结果，后者细纤维对补强最终纤维网路或便利填料粒子的保留，甚少或根本没有贡献。然而，当刚被精制的纤维配料（仍含有自由飘浮，未连接的细纤维）被当场合成复合微胶处理时，诱导配料中所有粒子的立即絮凝，为数众多的细纤维与完整纤维进行复杂的共絮凝作用，显著的对最终纤维网路的补强有贡献。

然而，最重要的是，未连接的细纤维主要与配料中为数仍多的填料粒子依统计学定律进行共絮凝作用。负载填料的细纤维以其几何尺寸而言明显过重，而且其浮力小。因此，须记住填料粒子保留在形成造纸网上的主要机理为过滤作用（一纤维席先形成一成形造纸网上，然后过滤絮凝的填料粒子），很容易了解当自高度稀释

供料制备实验室用手工抄纸时，负载填料的细纤维很难被保留在成形筛网。另一方面，当使用固体含量为**0.5—0.7%**的典型商业配料时，负载填料细纤维有效率的保留在一造纸机器上的事实很清楚的指出一项额外且至今仍未知的填料保留机理，此机理是以负载填料的细纤维与强固纤维网路发生“纠缠”。

正如在许多已进行的试验中所显示，当相当小比例的有机阳离子多电解质事先被加入无机交联盐溶液中，会一致地获得现有技术中典型酸性和碱性造纸方法所无法比拟的非常高的填料保留效率，不管配料被稀释或浓缩。例如，在每吨配料固体中直接添加**0.25到0.37**公斤 **Percol 292** 或 **Hydraid 777**到交联盐（氯化钙）溶液中，最终填料保留效率相较于在类似条件下以现有技术中酸性和碱性造纸方法所得到的，增加数个百分点。然而，值得一提的是，上述或类似聚合剂一般以很大比例被使用于传统造纸方法，一般约每吨配料固体的用量**1公斤到2公斤**。再者，在上述混合无机/有机复合功能性微胶辅助下所得到的纸板形成品质始终大大的优于申请人所知道的最佳商业标准品。

目前造纸业界所面临最重要的工作之一是开发高品质印刷纸的新领域，该领域中主要部份的纤维被矿物填料所取代。后者型态的纸产品，例如相对填料含量超过**25%（重量）**，在业界被称为“高灰份”纸。然而，不管高灰份纸产品的生态和经济效益多明显，执行例行

大量生产的实际技术进展仍处于初期。至今仍未获得明显成功的最重要原因是纸板强度在高填料水平过度劣化，传统填料颜料相当高的耐磨耗，以及由苛刻的胶体化学测量产生的纸板成形品质劣化，必须进行该测量以保证有效的絮凝，保留和固定高度比例的高灰份纸中的填料。这些苛刻的测量中最重要的为使用大数量的聚合絮凝物以得到高灰份配料中充分填料粒子的絮凝，以及使用高比例的水溶性粘结剂以补充高负载填料水平所造成的过量纤维脱离键结。如本领域技术人员所熟知，与高灰份配料有关的絮凝物和粘结剂的增加水平使现有技术中酸性和碱性造纸方法湿部化学的微妙平衡复杂到超越了这些方法目的性能限制。结果，高灰份纸产品的纸幅形成品质以及填料颜料和纤维质纤维的光学性能效率受到不利的影响。

记住有关现有技术中酸性和碱性造纸方法的潜力以及特有限制已经被彻底的探讨过，极不可能在可预见的未来用现有技术中已知的材料和技术来解决生产高灰份纸的诸多困难。

然而，适用于生产高灰份纸产品的新颖而有希望的方案已经被本发明造纸方法所公开。此一种方案适用于生产中等高灰份纸，其是含有多达25%（重量）的传统矿物填料颜料以及先前讨论过的新颖超细聚合物乳化粘结剂。分散于絮凝配料成份内部，最终填料纸幅经干燥和热辗压，超细聚合物粒子在填料粒子之间以及个别填料粒子或填料聚集体之间形成微粘结节(joint)，另

一方面与纤维质纤维。使用本发明的造纸方法的确可能得到使人满意的机械强度，其是含有多达**25%**（重量）的去层化粘土，**1—2%**（重量）的新颖超细聚合物乳化粘结剂。

本发明的造纸方法也适合制备填料负载水平为**25%**到**50%**（重量）的非常高灰份的纸。然而，制备上述等级的纸需要同时使用前述新颖功能性填料颜料和超细聚合物乳化粘结剂。填料负载水平接近或超过**50%**（重量），合成微纤维和/或新颖纤维质微纤维（下文将作更详细的讨论）应该被用于造纸配料中。

上述新颖聚集体填料颜料被详细的揭示于美国专利申请案号**07 / 811, 623 (Kaliski) (Low- Refractive -Index Aggregate Pigment Products)**，**1991**年**12月23**日申请于美国。专利第**5, 116, 4 18**号（"Process for Making Structural Aggregate Pigments"）一并为本发明的参考资料。填料颜料主要是制备于控制聚合非常细粒子尺寸的高岭土的（此技中通常称为高光泽粘土）并混合其它功能性成份，例如新颖超细聚合乳化粘结剂，以减少在纸填料应用方面发出纤维脱键结现象，和/或与合成和/或纤维质微纤维混合，以减少纤维脱键结并增强填料保留效率。填料颜料是非常高灰份填料应用上唯一合格，因为这些颜料的光学性能效率即使在最高的填料负载水平仍不会衰减和其罕见的低耐磨耗特性，在Einlehner试验器很少接近**0.5**毫克。

新颖超细聚合物乳化粘结剂在制备高灰份纸的独特稳定性在考量其平均粒子直径小于**55 nm**之后就会有所了解。相反地，绝大多数用于造纸业界的聚合物乳化粘结剂（乳胶）的平均粒子直径约为**150到200 nm**。因此，任何粘结量的情况下，采用新颖超细聚合物乳化粘结剂所形成的微粘结点（与单一粘结粒子有关）比使用传统乳胶至少多出**60**倍。再者，如本领域技术人员所熟知，“胶线”（两个节之间的粘结剂）的尺寸应该远小于节本身的尺寸，照例，传统乳胶粒子尺寸太大而无法形成纤维/填料或填料/填料形态的适当微粘结点。正如在许多试验中所发现，藉着增加新颖超细聚合物乳化粘结剂到占纸幅重量的**2%**，纸幅强度会显著且稳定的增加，而传统乳胶则不会得到相对应的纸幅强度的增加。

值得在上文提出的是两种传统乳胶以及新颖超细聚合物乳化粘结剂在所有实际目的而言并不适合作为现有技术中酸性和碱性造纸方法的湿部添加剂。因为在现有技术造纸方法基础之上的絮凝机理效率很差，所以无法将任何聚合物乳化粘结剂加以全部的絮凝，使用作为湿部添加剂将会造成许多运作上的严重问题，例如造纸机器毛布的堵塞，碾压或印刷期间纸面掉毛以及废水流的污染。相反地，两种商用乳胶和新颖超细聚合物乳化粘结剂被实施本发明的当场合成复合功能性微胶**100%**完全的絮凝，使用此种粘结剂作为湿部添加剂不会出现上述运作不良问题。

使用含先前所述聚集体填料颜料，有机色染料和新型超细聚合物乳化粘结剂的纸配料制备非常高灰份，超不透明色码纸供双面高解析电脑列印表或办公室影印纸，在以下的实例将加以证实。此处的超不透明列印纸之不透明度至少为**98.0%**，需要除去从另一侧高光学密度雷射列印会穿透的困扰。

为了了解获得一不透明度为**98%**的传统机器辗压纸板在实际作业上所遭遇的重大困难，只要想想一叠三张典型的供作办公室复印纸或电脑打印纸的白色“静电印刷”(xerox)纸，或是一叠两张色码电脑打印纸，不会总是得到**98%**的不透明度就能了解。

实例 I I I

超不透明，色码手抄纸是使用实例 I 所述的程序和纤维配料组合物加以制备，除了Hydraid 777(一种商业化聚电解质保留助剂)的比例为每吨配料固体用量**0.37**公斤，其是被直接加入作为交联盐的氯化钙溶液中。

除了纤维质纤维之外，用于制备手抄纸的配料也含有前述数量为每100克配料固体有**1.5**克超细聚合物乳化粘结剂，蓝色染料(Vic toria blue)，用量为每10克配料固体有**0.075**克(相当于每吨配料固体有**1**公斤染料)，和上述聚集体填料颜料，其用量为在最终手抄纸中能够获得一填料负载水平至少为**35%**。

所有包括聚合物乳化粒结剂和染料的配料成份被当场合成的混合无机/有机复合微胶均匀和完全地共絮凝，

上层液（滤液）为完全澄清和无色。手抄纸的基本重量为 84.5克/平方米，填料负载水平为 35.0%（重量），不透明度为 98.0%，亮度为 82.3%，光度为 85.0%。该手抄纸具备使人满意的强度，操作性和响声，非常浅的青蓝色和极象涂布纸的最吸引人的表面外观。

上述非常高灰份的手抄纸的超高不透明度使其可能使用雷射印刷机在两面印刷高光学密度的影像而不会从反侧看穿到另一面。再者，由于高亮度和高光度，也发现手抄纸最适合需要高清晰度，高传真，高对比度的精细半色调尺度的复制。

如上述实例所述的类似非常高灰份的手抄纸也使用用量等于每吨配料固体 0.75 公斤的 Hydrad 777 加以制备，其是将其加入已被当场合成的所有无机铝酸钙硅微胶絮凝的配料中。虽然手抄纸与实例 I I I 的手抄纸含有相同的填料含量和光学性能，其纸板形成品质显著很差。纸板形成品质较差的原因是添加到已经絮凝配料的聚合保留助剂在原始非常均匀的微絮凝型态上诱导出第二性的粗的絮凝型态。总体结果，如填料保留，上述手抄纸（以 Hydrad 777 作为后处理）的光学性能或颜色均匀仍然优于使用现有技术中酸性和碱性方法所得到的类似手抄纸，更佳的进展是利用本发明的造纸方法，其中辅助有机保留助剂在配料絮凝之前被直接加入氯化钙溶液或相对应的交联盐。

以下实例是有关制备细磨木手抄纸，其更清楚的列举直接将辅助有机聚合保留助剂加到实施本发明所使用

的无机交联盐。

实例 I V

一种生产新闻纸的典型细磨木配料额外含一典型低水平矿物填料（机械方式去层粘土），其被老化数小时以有意的劣化由此配料制备的手抄纸的形成品质。

一组新闻纸手抄纸（也被称为主要手抄纸）按实例 I 的程序制备，除了使用每吨配料固体 0.25 公斤的

Percol 292 外，其被直接的加入氯化钙的溶液中。使用实例 I 酸性造纸方法所制备的两组来自相同老化配料的类似对照手抄纸，第一组对照手抄纸的 Percol 292 用量为每吨配料固体 0.5 公斤，第二组对照手抄纸的 Percol 292 用量为每吨配料固体 1 公斤。

除了有意的配料老化，如始终会导致任何现有造纸方法所制备的手抄纸纸幅形成品质的劣化，主要新闻纸手抄纸的特征是几乎完美的纸幅成形品质。事实上，根据申请人知识所及，以任何现有技术中制备实验室或商业用新闻纸的方法是不可能得到好的纸幅成形品质。相反地，两组对照组新闻纸手抄纸的纸幅成形品质十分差的粗糙絮凝物，未分散纤维块状物和其它在手抄纸表面清楚可看的缺点，以及在一穿透光观之也在纸板内部。

如所预期，在碱性条件（pH 约 9.5）制成的主要细磨木纸板的亮度比由现有技术酸性造纸方法所制成对照组纸板亮度低 3%。上述亮度的逆转可由硫酸铝加以部份或全部取代和 / 或添加一预计量酸到交链剂溶液而

加以降低或甚至消除。

然而，从总体结果的标准而言，仍然偏好使用本发明的碱性造纸方法，配合直接添加细磨木漂白所惯用比例的过氧化氢到新闻纸配料。藉着在添加硅酸钠和铝酸钠之前或同时，添加过氧化氢到白报纸配料，可以完全消除细磨木纤维的亮度逆转。

在碱性条件之下制造新闻纸的某些潜在优点可由实例 I V 主要新闻纸纸板的亮度甚至在经过一段长时间老化之后依然保持不变的事实而获得证明。相反地，由酸性造纸方法所制备的原先较亮的对照新闻纸纸板渐渐变得更黄，其脆性也随着老化进行而增加。应该强调的是全世界一直在尝试在碱性条件之下制备新闻纸，据申请人所了解，到目前为止一直尚未得到真正的成功。

在前述实例中的另一种观察透露出当 Percol 292 的用量从每吨配料固体的 0.5 公斤增加到 1.0 公斤，控制组新闻纸纸板填料保留效率会获得提高。然而，最高的填料保留效率是得自从被当场合成混合无机 / 有机复合功能性微胶处理的配料所制备的主要新闻纸纸板，其 Percol 292 的用量为每吨配料固体有 0.25 公斤，被直接添加到氯化钙溶液中。

纸，纸板和湿法成网无纺配料中所有粒子的立即，不加选择和完全絮凝的另一项好处可见证于形成块状，匀分散立体组态的填料粒子聚集体的散光效率大大获得改善的事实。如本领域技术人员所熟知，如果未能够在纸幅结构内形成光学上很多有利的聚集体组态的话，不

可能从实例 I I I 中只含低折射率填料而获得不透明度为 98.0%，重量为 84.5 克/平方米的纸板。

所述的造纸方法的另一项重要好处是有机染料与纸，纸板和湿法成网无纺配料的粒子成份，进行完全和十分均匀的共絮凝作用。得自实例 I I I 的纸板有特别高水平的透明度（高不透明度是低折射率填料所不可能达到的），大半为均匀和密切内部分散填料和染料之间特有相互作用的散光和光吸收的结果。也应该强调的是实例 I I I 所用的相当低色度 Victoria Blue 染料的全部数量相当于每吨配料有 1 公斤。在现有技术中酸性和碱性造纸方法辅助之下，为了得到高水平的色度，配料中染料浓度照往例至少要比实例 I I I 高出 10 倍，这是因为上述两种方法中几乎所有的有机染料的保留性差以及絮凝特征不佳。

强色度纸也可在本发明的造纸方法辅助之下获得，其是只增加添加到配料中染料的比例。无法用现有技术中酸性或碱性造纸方法在不造成严重染料损失和伴随而来的不可避免严重废水流污染的情况下制备类似的强色度纸。再者，采用本发明的造纸方法可以减轻或甚至消除由现有技术造纸方法制备的强色度纸发生严重的强度丧失情况，其是将高效率的新颖超细聚合物乳化粘结剂和 / 或新颖水性橡胶粘合剂添加到起始配料中而达成。

到目前为止，大部份吸引人的色纸是得自添加被高灰份填充的染料。所得到的色纸的表面，特别是在经过高度珙光机 (supercale ndering) 处理之后，具备一独

特且十分悦目的丝质外观，完全无法被任何此技中现有方法加以复制。再者，最终产品的色度均匀性十分完美，像极了颜色玻璃或陶瓷瓦的均匀性。相反地，被现有技术中造纸方法制备的典型主要所有色纸中或多或少的色度不均匀和双面色相能够很快的被一般人看出。

本发明造纸方法也特别适合炭黑与纸配料中的纤维质纤维和填料粒子进行完全的共絮凝。目前造纸对炭黑的需求愈来愈殷切，因为使用十分少量的炭黑就可以最经济方式实质增加不透明度。必须牺牲某些纸板亮度以得到更有价值和成本贵的纸板不透明度，最有利的亮度换取不透明度的交易是利用美国专利第5,116,418号 (Kaliski) ("Process for Making Structure Aggregate Pigments") 所制备的炭黑分散物而得到的。上述方法在下文和权利要求书之中皆以“母炼胶”方法称之，因而有可能大大增加现有商品炭黑分散物的不透明效力。根据本发明的工业经验，得自此种分散物的炭黑不透明效力约比二氧化钛的不透明效力高出100-150倍。在母体混合物方法辅助之下的另一项操作商用炭黑分散物的方式仍然能够增加上述不透明效力达20到50倍。

为了维持全部炭黑固定于最终纸或湿法成网无纺产品（即使释出微量炭黑如数ppb也无法被业界接受），炭黑必须与乳胶或超细聚合物乳化粘结剂，或者与聚合超细乳化粘结剂所得新颖水性橡胶粘合剂混合使用。相反地，如本领域技术人员所熟知，现有技术造纸方法无

法达成炭黑或聚合物乳化粘结剂的完全絮凝和固定作用。

本发明的造纸方法也可被用来制备接近或甚至超过50%（重量）的填料负载水平的非常高灰份的印刷纸，同时大大减少这些纸的基本重量并维持纸板必须的强度。维持纸必须板强度是添加多达2%重量、长度约10微米到200微米的合成微纤维与1到5%重量的新颖超细聚合物乳化粘结剂和/或水性橡胶粘合剂到制备上述非常高灰份纸产品的配料中。

新颖（外来）纤维质微纤维应该与产生于机械精制纤维质木浆的普通细纤维有所区别，细纤维是被定义为通过200网目(mesh)的小型纤维，其长径比（aspect ratio）（长度比直径）比细纤维高出10到1000倍，只能由后文以及以下权利要求书所指的“阶式原纤化作用”方法制备。根据上述，较佳衍生自棉化或已纤化纤维质水浆的纤维质纤维进行以下连续方法步骤：

（a）用干式或湿式方式将纤维切短到防止后续湿式精制期间发生水力纺纺(hydraulic spinning)的长度，最终的长度依配料固体和后续操作采用精制设备而定；

（b）在最高实际可行的固体浓度，例如30到35%重量，进行初步精制来自步骤（a）的切短纤维，较佳于硅酸钠，刚果红和/或其它无机和有机原纤维作用增强剂存在的条件下进行；

（c）额外精制步骤（c）的纤维，其是在离心粉碎机（由现有胶体研磨厂示范）；和

（d）用Gmolin均质器或相对应设备完成步骤（c）

的原纤维作用，其中纤维配料在非常高压力下被压缩，然后很快的通过一喷嘴而去除压力，造成残留原纤维束“爆发”式的分离成个别的微原纤维。

本发明也最适合用来在一造机器上制备先进的湿法成网无纺产品。本身为一种分类物质的现代无纺物在两个连续程序步骤中被制备，第一个步骤是采用湿法成网方案或目前主要使用的干式形成方案来预成形未粘附 (unbound) 的纤维纸幅 (席 (mats))。预成形纸幅是由合成纤维构成，因而没有粘结强度，必须在第二个程序步骤添加适合的粘结剂到纸幅中以建立邻接纤维之间的粘结接合 (joint)。

将所希望粘结强度程度传递给预成形纸幅的主要方法是用丙烯系乳胶使其饱和以达到多达20%重量的粘结剂含量，然后加以干燥。另一种方法是将悬浮于空气中相当粗糙热塑性粘结剂粉末用静电“吹入”预成形席，接着将沉积在纤维之间的粘结剂加热熔融。

如同本领域技术人员所熟知，上述制备无纺产品的方案有许多潜在的缺点。首先，湿法成网和干式形成无纺物的预成形速度比在造纸机上制备相似基本重量的类似纤维质纸幅慢好几倍。第二，粗糙 (未粘附) 无纺纸幅的纤维层在一开始颇难处理，当纸幅被下一道程序步骤加强粘结剂处理时仍会继续劣化。第三，制备湿法成网和干式形成无纺物的配料组成物主要被限制为纤维，未曾使用许多造纸配料中有用的功能性添加剂。第四，用于将粘结强度传递给无纺物产品的乳胶和热塑性粉末

粘结剂，使用起来颇为浪费。例如，当席中乳胶含量达到约15到20%（重量），首先得到被乳胶饱和无纺物的充足机械强度，粉末粘结剂的效果并不佳。

上述使用粘结剂颇为浪费情况，在考虑用乳胶湿式饱和和静电辅助并入粘结剂粉末都无法将粘结剂有效的导入策略性位置使进入或接近纤维/纤维接触区域，就会很快的了解。结果，相当多数量的乳胶在被使用的情况下通过纤维本身，而相似的，主要比例的粘结剂粉末粒子距离纤维/纤维接触区域太远而无法形成粘结剂接合。某些独特的问题也与使用干燥粘结剂粉末有关，由于几乎所有非常细的粉末都很容易聚集（粘附）在一起，其流动性质变差。再者，照往例，非常细的粒子不会很快的被静电沉积。因此，粘结剂粉末粒径必须比在相当薄的合成纤维之间建立个别粘结剂接合所需要的更大（例如 20到 25 微米 e. s. d），其直径典型为10和15微米之间。

相反地，本发明造纸的方法可能制备具备独特功能性质和物质特征的新颖和改善的湿法成网无纺产品，这是现有技术中制备无纺物技术所无法达成的。有关物质特征可用当场合成复合功能性微胶絮凝特殊设计的多成份无纺配料，并在一造纸机器上形成湿法成网无纺物。上述多成份配料可能比用于现有技术制备无纺物技术的供料更多样化且更复杂，其包括合成纤维，合成补强微纤维，聚合乳化粘结剂，特别是先前提过的新颖丙烯系超细聚合物乳化粘结剂，新颖水性橡胶粘合剂，较佳粒

子直径约0.5微米的细粒径热塑性粘结剂的水性分散液，有机染料，生物活性物质，上述功能添加剂在下文会有更详细的说明。

虽然，如本领域技术人员所了解，只能从分散良好的纤维配料中制备出均匀的席，现有技术造纸方法的低效率絮凝机理无法克服有效力的现代分散物的作用。因此，由或多或少非极性合成纤维，粗略（机械式）分散于水性配料的湿法成网无纺布比有显著极性纤维质纤维制成的纸幅（纸）更不均匀。再者，现有湿法成网无纺布成形纸幅品质原本就很差，使得很难提高目前很慢的机器速度，或者使用更长的纤维（产生更强的纸幅），来制备无纺布。

相反地，以本发明造纸方法为基础的强有力絮凝机理使吾人可以使用分散良好、高度多样化配料组成物，均能够在絮凝化配料中产生十分均匀的微粒结构。因此，可在使用较长纤维且相较于现行现有技术制备无纺布技术大幅提高的造纸机器速度条件下，预成形十分均匀湿法成网无纺纸幅。

粗制湿法成网无纺布的制备便利性在添加占配料固体 5%（重量）的新颖超细聚合物乳粘结剂和 / 或宣称具备湿粘（wet-tack）性质的新颖水性橡胶粘合剂之下获得大大的提高。粘结剂和当场合成复合功能性微胶粘合剂会赋予粗制无纺布某种程度的立即强度，保护起初均匀纤维在后续乳胶饱和或吹入热塑性粘结剂期间不受到损害。

因为聚合物乳化粘结剂和水性橡胶粘合剂主要与策略性的安置于邻接纤维之间的复合功能性微胶的不连续沉积被共絮凝并保留，后续乳胶饱和或添加的粘结剂的总粘结剂数量有实质上的减少。然而，不管所有粒子的完全絮凝，将多于5%重量的新颖聚合物乳化粘结剂和/或新颖水性橡胶粘合剂加入配料中是不切实际的，因为粗制湿法成网非编织物中过量的粘性聚集物可能导致造纸机器毛布的污染。以上叙述的逻辑结果是，制备湿法成网无纺物的传统第二道程序步骤中，只要乳胶饱和是提供纸幅强度的主要载媒。

制备湿法成网无纺物的第二道程序步骤可在使用本发明造纸方法时予以完全省略，其是将热塑性粘结剂粉末直接添加到无纺配料中。以细粒子尺寸的水性分散液形式被使用的粘结剂粉末与普通填料颜料被保留在纸纸幅上完全相同的方式被保留在成形筛网上的粗制湿法成网无纺纸幅，未污染造纸机器毛布。

除了省略第二程序步骤之外，上述方案主要的优点是得到较佳的全面性物质和方法经济效益以及策略上将粘结剂粒子较佳安置在纤维/纤维接触区域。有关经济效益，只要考量直径约0.5微米的约125,000个粒子（其有潜力形成125,000个微粘结接合）只要一个直径25微米的粘结剂粉末粒子就可获得，就很明显了。再者，使用相当细的粘结剂粒子会比使用过量粗粒子更容易在相当薄合成纤维之间形成粘结接合。

之所以会发生上述策略性安置粘结粒子与微胶粒子

产生共聚集，是因为聚集体随粗制湿法成网无纺布除水（干燥）期间减少水份而移动。因为除水纸幅中最后的水包（pocket）被限制于形成纤维/纤维交接处的毛细管中，粘结接合会自动的在对除水纸幅进行热处理之后形成。

应用本发明的造纸方法来制备湿法成网无纺布的另一项优点，是将有机染料直接添加到湿法成网无纺配料中可以符合经济方式得到颜色均匀的无纺布产品。然而，很重要的是同时将新颖超细丙烯系聚合物乳化粘结剂和/或水性橡胶粘合剂添加到配料中以有效的将染料固定保留在无纺布中。另一方面而言，如本领域技术人员所了解，对现有技术中制造湿法成网无纺布产品而言，絮凝和保留有机染料是很不切实际的。

在本发明造纸方法的辅助之下，从含有分散良好的合成纤维，补强合成微纤维，超细丙烯系聚合物乳化粘结剂和/或水性橡胶粘合剂以及先前述及细粒子尺寸热塑性粘结剂粉末的水性分散液的配料，可制备吸引人，新颖和非常强的无纺产品。依照上述方式刚刚调配而形成的（粗制）无纺布（不像现有技术的粗制无纺布）具备相当高的“生胚”强度（取自陶瓷技术用语，指尚未粘附或只有部份粘附的粗制席），可很快的在滚筒板（cylinder-board）机器或多重 Fourdrinier 机器辅助下积层，产生更强，用途更多的新无纺布产品，足以与传统编纸幅一较长短。湿法成网无纺布被织成多层复合材料之前，将热塑性粘结剂粉末喷到刚形成个别

粗制湿法成网无纺布表面上，如此一来积层方法可更加便利。

如同本领域技术人员所熟知，用来与身体接触的无纺布产品最希望具备的是疏水性质，而特有生物静力或杀菌性质也是许多用于医院，生物实验室和相关应用领域所用无纺产品希望具备的。在依照现有技术所制备的上述产品时，必须藉由特殊，分开的后处理，将以上功能性质传给无纺产品。相反地，藉由微胶的极性，某种特有疏水性质被自动地的传给在当场合成复合微胶辅助之下所制备湿法成网无纺产品，而更高的疏水性则可将亲水性阴离子或非离子聚合物直接添加到湿法成网无纺物配料或将亲水性阳离子聚合物添加到氯化钙或相对应交联盐溶液而达成。生物静力和/或生物杀菌性质可在相似方式之下将合适的生物静力和/或生物杀菌物质添加到湿法成网无纺物配料中，而被传给湿法成网无纺产品。

本发明的造纸方法也特别合适于用包含抗热性无机纤维的配料来制备抗高温的湿法成网无纺布。在制备上述产品时，经常有利的同时采用聚合物乳化粘结剂于配料中以改善最终粗制湿法成网非编纸幅的生胚强度，然后以烧结方式烧掉粘结剂。

本发明的造纸方法也特别合适制备新颖电导性和/或磁性纸，纸板和湿法成网无纺产品，其是将金属或陶瓷电导物质的超细粉（粒径比0.2微米e. s. d细）或陶瓷或金属（合金）磁性物质（例如超导磁合金

(supermalloy)或透磁合金(permalloy))的水性分散液,以占配料固体0.1%到20%(活性)重量添加到纸,纸板和湿法成网无纺布中。例如,纸和含特有沉积磁性粉末的湿法成网无纺布特别适合印刷防伪造物,撕不坏钞票(由无纺布制成),此种钞票的磁性反应可以很快且很方便的用便宜的桌上型侦测器加以侦测到。

本发明造纸(无纺布)方法可用于多方面的实际造纸操作。在一较佳的应用方案中,在前往大箱途中且在进入大箱或离开大箱之后,纸,纸板或湿法成网无纺配料被当场合成复合微胶絮凝。为了制备含细磨木的纸,较佳在添加硅酸钠和铝酸钠(锌酸盐)的强碱溶液之前或同时,将过氧化氢添加入配料中。

最好的方案是在完全连续模式中使用线上混合反应器进行配料的絮凝作用,由以下连续步骤进行:

(a)在第一道程序步骤中连续将个别硅酸钠和铝酸钠(锌酸钠或铝酸钠和锌酸钠混合物)水溶液物流注入线上搅拌的纸,纸板或湿法成网无纺布配料,以当场形成一瞬变化学反应微胶体水溶胶;

(b)在第二道程序步骤中连续将氯化钙或相等双价或多价交链盐的水溶液,选择性包含作为交联盐助剂的每个分子至少有两个反应基的有机阳离子活性化合物,添加入步骤(a)的配料物流,以交联微胶体水溶胶和当场合成复合功能性微胶粘合剂,而纸,纸板或湿法成网无纺布配料立即,不加选择的和完全的被絮凝化;

(c)选择性的连续清洗来自溶解污染物步骤(b)

的絮凝配料；和

(d) 连续回收来自步骤 (b) 和 (c) 的絮凝配料，以于造纸机上制备纸，纸板或其它湿法成网产品。

上述连续方法模式的另一种方案中，配料物流首先被分成两个分开的半物流，硅酸钠溶液被注入其中一半物流，铝酸钠，锌酸钠或其混合物的溶液被注入另一半物流。两个半物流在后续的步骤站（线上混合器反应器）中被混合，以当场形成瞬变化学反应微胶体水溶胶，在后续程序工作站将交联剂溶液注入混合半物流中，以当场形成复合功能性微胶粘合剂。

如本领域技术人员所熟知的，本发明一般方法的个别程序步骤的顺序可改变如下：步骤 (a) 添加双价和/或多价无机交联盐于供料中；步骤 (b) 中分别制备瞬变反应微胶体硅铝酸钠或相似的水溶胶；步骤 (c) 中混合来自步骤 (a) 和 (b) 的系统以当场形成一复合功能性铝酸钙硅或相似的微胶粘合剂，并将配料立即，不加选择和完全的絮凝，因此得到一适合在造纸机上制备纸，纸板或其它湿法成网无纺织物配料的媒介。然而，此种程序步骤顺序颠倒只在纸，纸板或湿法成网无纺织物配料的胶体稳定性在添加前述分别制备瞬变化学反应微胶体水溶胶到配料之前的期间，不会被双价和/或多价无机交联盐的作用损害到无法承受的地步的情况下，才会建议使用。虽然以上方案所得到的所有结果会优于现有技术中酸性和碱性造纸方法所得到的，本发明方法的主要方案中的微胶体水溶胶是当场形成（于配料中）于

第一道步骤然后在第二道步骤中交联，显然的优于现有技术。