

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

D21H 23/08

//D21H21 : 00 , 17 : 20



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99805548.4

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1155754C

[22] 申请日 1999.4.26 [21] 申请号 99805548.4

[30] 优先权

[32] 1998. 4. 27 [33] US [31] 60/083,253

[32] 1998. 4. 27 [33] EP [31] 98850067.4

[86] 国际申请 PCT/SE1999/000677 1999.4.26

[87] 国际公布 WO1999/055965 英 1999.11.4

[85] 进入国家阶段日期 2000.10.27

[71] 专利权人 阿克佐诺贝尔公司

地址 荷兰阿纳姆

[72] 发明人 B·克莱米茨 H·霍尔斯特罗姆

A·阿斯普伦德 R·希卡

审查员 王良荣

[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

代理人 刘明海

权利要求书 2 页 说明书 19 页

[54] 发明名称 纸的生产方法

[57] 摘要

本发明涉及从含纤维素纤维和选择性使用的填充剂的悬浮体系生产纸的方法，该方法包括在悬浮体系中加入包括阳离子有机聚合物的助滤剂和助留剂；悬浮体系在网上成型并脱水，其中阳离子有机聚合物具有一芳香基且在网上脱水的悬浮体系的电导率至少为 2.0mS/cm。本发明进一步涉及从含纤维素纤维和选择性使用的填充剂的悬浮体系生产纸的方法，该方法包括在悬浮体系中加入包括一含芳香基的阳离子有机聚合物的助滤剂和助留剂；悬浮体系在网上成型并脱水以得到湿纸幅和白水；将白水再循环并选择性地加入新鲜水以形成含纤维素纤维和选择性的填充剂的欲脱水的悬浮体系，其中加入新鲜水的量少于 30 吨/每吨所生产的干纸。

1. 一种从含纤维素纤维和选择性使用的填充剂的悬浮体系生产纸的方法，该方法包括在悬浮体系中加入包括阳离子有机聚合物的助滤剂和助留剂；悬浮体系在网上成型并脱水，其特征在于阳离子有机聚合物具有一芳香基并且在网上脱过水的悬浮体系的电导率至少为 2.0 mS/cm。

2. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于在网上脱过水的悬浮体系的电导率至少为 5.0mS/cm。

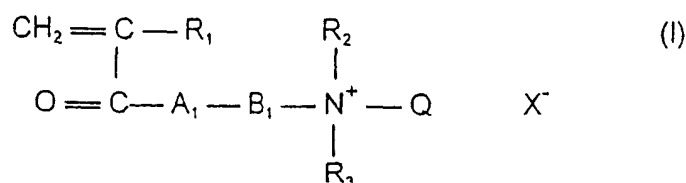
3. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于该法进一步包括将悬浮体系在网上脱水以得到湿纸幅和白水，将白水再循环并加入新鲜水以形成含纤维素纤维和选择性使用的填充剂的欲脱水的悬浮体系，加入的新鲜水量少于 20 吨/每吨所生产的干纸。

4. 权利要求 1, 2 或 3 所述的方法，其特征在于每吨所生产的干纸加入少于 10 吨的新鲜水。

5. 前述任一项权利要求所述的方法，其特征在于阳离子有机聚合物是乙烯基加成聚合物，它包括聚合形式的一种或多种单体，至少一种单体具有一个芳香基。

6. 前述任一项权利要求所述的方法，其特征在于阳离子有机聚合物是一基于丙烯酰胺的聚合物。

7. 前述任一项权利要求所述的方法，其特征在于阳离子有机聚合物包括以通式 (I) 代表的具有一芳香基的聚合形式的阳离子单体：



式中 R_1 是 H 或 CH_3 ； R_2 和 R_3 各为 1-3 个碳原子的烷基； A_1 是 O 或 NH； B_1 是 2-4 个碳原子的亚烷基或羟基亚丙基；Q 是苄基； X^-

是相反阴离子。

8. 前述任一项权利要求所述的方法，其特征在于阳离子有机聚合物的重均分子量至少为 1, 000, 000。

9. 前述任一项权利要求所述的方法，其特征在于阳离子有机聚合物是从包括 5-20 摩尔 % 具有一芳香基的阳离子单体和 95-80 摩尔 % 的其它可共聚单体的混合物制备的。

10. 前述任一项权利要求所述的方法，其特征在于助滤剂和助留剂进一步包括阴离子无机颗粒。

11. 权利要求 10 所述的方法，其特征在于阴离子无机颗粒选自硅石基颗粒或膨润土。

12. 权利要求 10 或 11 所述的方法，其特征在于阴离子无机颗粒选自铝改性的硅石基颗粒。

13. 前述任一项权利要求所述的方法，其特征在于助滤剂和助留剂进一步包括一低分子量阳离子有机聚合物。

14. 前述任一项权利要求所述的方法，其特征在于助滤剂和助留剂进一步包括一铝化合物。

15. 前述任一项权利要求所述的方法，其特征在于在网上脱水的悬浮体系含有至少 200 ppm 的二价和多价阳离子。

16. 前述任一项权利要求所述的方法，其特征在于悬浮体系包括再生纤维。

纸的生产方法

本发明涉及造纸，更具体涉及在造纸纸料中加入带芳香基的阳离子有机聚合物的纸生产方法。此方法能提供改进的排滤性和留着性。

在造纸技术中，是将含纤维素纤维和选择性使用的填充剂以及添加剂的水悬浮体系（称之为纸料）喂入调浆箱，从调浆箱再将纸料喷到成型网上，通过成型网排除纸料中的水，这样便在网上形成了湿的纸幅，纸幅进一步脱水并在造纸机器中的干燥段进行干燥。纸料脱水得到的水称为白水，白水通常含有细微的颗粒（例如细小的纤维、填充剂和添加剂），一般是再将其循环到造纸工艺中。按常规方法是将助滤剂和助留剂加入纸料，以便促进沥滤和增强细微颗粒在纤维素纤维上的吸附，使它们和纤维一起保持在网上。如阳离子淀粉和基于丙烯酰胺的阳离子聚合物等的阳离子有机聚合物是广泛用作助滤剂和助留剂的。这些聚合物可以单独使用，但更经常与其它的聚合物和/或阴离子微粒材料（诸如胶态硅石、胶态铝改性的硅石和膨润土之类的阴离子无机颗粒）结合使用。

US 4,980,025; 5,368,833; 5,603,805; 5,607,552; 5,858,174 以及 WO 97/18351 公开了在造纸中阳离子和两性的基于丙烯酰胺的聚合物和阴离子无机颗粒作为纸料添加剂的使用。这些添加剂是现今使用的最有效的助滤剂和助留剂。类似的体系公开于 EP-A 805,234 中。

然而已经观察到，包括阳离子有机聚合物的助滤剂和助留剂的性能在有高盐（即高导性）和溶解的和胶态的物质的纸料中使用时发生衰减。在这种纸料中常常要求有高剂量的阳离子聚合物，但得到的排滤和留着效果通常仍然不能令人满意。这些问题在工艺中有大量再循环白水而只导入小量新鲜水的造纸厂中是很显著的，由此进一步增加了盐和胶态物质在白水中和欲脱水纸料中的积累。

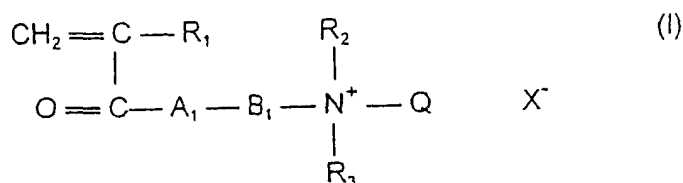
本发明已发现，在含高盐（高导电性）和胶态材料的纸料中和/或有高度白水封闭的造纸工艺中，使用包括具有芳香基的阳离子有机聚合物的助滤剂和助留剂，能够得到改进的排滤性和留着性。更具体地说，本发明涉及从含有纤维素纤维和选择性使用的填充剂的悬浮体系生产纸的方法，包括在悬浮体系中加入包含阳离子有机聚合物的助滤剂和助留剂、悬浮体系在网上成型和脱水，该方法的特征是阳离子有机聚合物具有一芳香基，欲在网上脱水的悬浮体系的电导率至少为 2.0 mS/cm。本发明也涉及上述特征描述的方法，该方法进一步的特征是，它包括悬浮体系在网上的成型和脱水以得到含纤维素纤维的湿纸幅或纸页和白水，将白水再循环并选择性地加入新鲜水以形成含纤维素纤维和选择性使用的填充剂的悬浮体系，以便脱水形成纸页。其中阳离子有机聚合物具有一芳香基，加入的新鲜水量少于 30 吨/每吨所生产的干纸。

本发明在使用具有高盐含量（并因此具有高导电水平）和胶态物质的纸料时，其结果得到了改进的排滤性和/或留着性。本发明在将大量白水再循环和少量新鲜水供应应用到造纸工艺中和/或使用高盐（特别是如钙盐之类的二价或多价阳离子盐）含量的新鲜水的工艺中时，也得到了改进的排滤性和/或留着性。因此，本发明使提高造纸机器的速度和使用较低剂量的添加剂以得到相应的排滤和/或留着效果成为可能，因而改进造纸工艺和经济效益。

本发明的具有芳香基的阳离子有机聚合物（本文也称之为“主聚合物”）是有助滤剂和助留剂的功能的。本文中的“助滤剂和助留剂”是指一个或多个组分（助剂、试剂或添加剂），当它们加入纸料中时，能得到比不加所说的一个或多个组分更好的助滤性和/或留着性。因此主聚合物提供了改进的助滤性和/或留着性，不管是单独使用或与其它一个或多个附加的纸料添加剂结合使用。主聚合物可以是线型、支化或交联的例如微粒材料形式。优选的主聚合物是水溶性的或水分散性的。主聚合物的芳香基可在主链上，或者最好是连

接于主链或从主链延伸的侧基，或是在连接于主链或从主链延伸的侧基上。适合的芳香（芳基）基团包括那些含苯基（可选取代的）、亚苯基（可选取代的）和萘基（可选取代的）的基团，例如具有通式 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_3-$ 和 $-\text{C}_6\text{H}_2-$ 的基团，例如以亚苯基（ $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ）、亚二甲苯基（ $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ ）、苯基（ $-\text{C}_6\text{H}_5$ ）、苄基（ $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ ）、苯乙基（ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ ）和取代苯基（例如 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_3-\text{Y}_2$ 和 $-\text{C}_6\text{H}_2-\text{Y}_3$ ）的形式，其中连接于苯环的一个或多个取代基（Y）可以选自羟基、卤化物（例如氯化物）、硝基和1-4个碳原子的烃基。

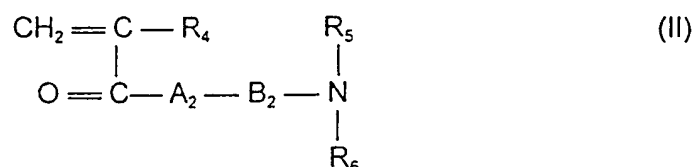
主聚合物可选自均聚物和共聚物，由包括至少一种有芳香基的单体（适合的是烯属不饱和单体）的一种或多种单体制备而得，而且适合的主聚合物是乙烯基加成聚合物。本文中的“乙烯基加成聚合物”是指由一种或多种乙烯基单体或烯属不饱和单体用加成聚合反应制备的聚合物，这些单体包括：例如基于丙烯酰胺和基于丙烯酸酯的单体。适合的主聚合物包括阳离子乙烯基加成聚合物，它是用阳离子单体或包括以通式（I）代表的阳离子单体的单体混合物经聚合得到的：



式中 R_1 是H或 CH_3 ； R_2 和 R_3 最好各为1-3个（通常是1-2个）碳原子的烷基； A_1 是O或NH； B_1 是2-8个（适合的是2-4个）碳原子的亚烷基或羟基亚丙基；Q是含芳香基（适合的是苯基或取代苯基）的取代物，它能用通常有1-3个（适合的是1-2个）碳原子的亚烷基连接于氮上，优选的Q是苄基； X^- 是相反阴离子，常为卤离子，如氯离子。具体地，作为主聚合物的阳离子有机聚合物是乙烯基加成聚合物，它包括聚合形式的一种或多种单体，至少一种单体具有一个芳香基。优选地阳离子有机聚合物包括以通式（I）代表的具有一芳香基的聚合形式的阳离子单体。以通式（I）为代表的适合的单体的实例包括用苄基氯处理（甲基）丙烯酸二烷基氨基烷基酯例如（甲基）丙烯酸二甲基氨基乙基酯、（甲基）丙烯酸二乙基氨基乙基酯和（甲基）丙烯酸二甲基氨基羟丙基酯，以及二烷基氨基烷基（甲基）丙烯酰胺，

例如二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺和二乙基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺得到的季铵型单体。优选的通式(I)阳离子单体包括丙烯酸二甲基氨基乙基酯苄基氯季铵盐和甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯苄基氯季铵盐。

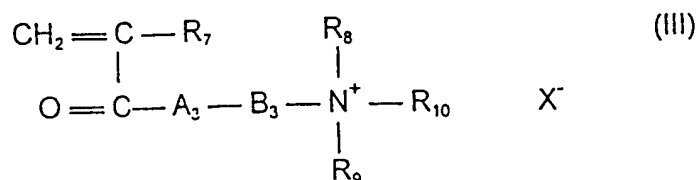
主聚合物可以是有芳香基的阳离子单体制备的均聚物或包括有一芳香基的阳离子单体和一种或多种共聚单体的单体混合物制备的共聚物。适合的非离子共聚单体包括以通式(II)代表的单体:



式中 R_4 是 H 或 CH_3 ; R_5 和 R_6 各为 H 或 1-6 个、适合的是 1-4 个、通常是 1-2 个碳原子的烃基, 适合的是烷基; A_2 是 O 或 NH; B_2 是 2-8 个、适合的是 2-4 个碳原子的亚烷基或羟基亚丙基, 或者另一种可能, A 和 B 不存在而在 C 和 N 之间是一单键 ($\text{O}=\text{C}-\text{NR}_5\text{R}_6$)。这种类型的适合的可共聚单体的实例包括(甲基)丙烯酰胺; 基于丙烯酰胺的单体如 N-烷基(甲基)丙烯酰胺和 N,N-二烷基(甲基)丙烯酰胺, 例如, N-正丙基丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-正丁基(甲基)丙烯酰胺、N-异丁基(甲基)丙烯酰胺和 N-叔丁基(甲基)丙烯酰胺; 以及二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺, 例如二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺和二乙基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺; 基于丙烯酸酯的单体如(甲基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯, 例如(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙基酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙基酯、(甲基)丙烯酸叔丁基氨基乙基酯和丙烯酸二甲基氨基羟丙基酯; 以及乙烯基酰胺, 例如 N-乙烯基甲酰胺和 N-乙烯基乙酰胺。优选的非离子共聚单体包括丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺, 即(甲基)丙烯酰胺, 并且优选的主聚合物是基于丙烯酰胺的聚合

物。

适合的阳离子共聚单体包括以通式 (III) 代表的单体:



式中 R_7 是 H 或 CH_3 ; R_8 、 R_9 和 R_{10} 各为 H 或优选为 1-3 个、通常是 1-2 个碳原子的烃基, 适合的是烷基; A_3 是 O 或 NH; B_3 是 2-4 个、适合的是 2-4 个碳原子的亚烷基或羟基亚丙基; X^- 是相反阴离子, 通常是甲基硫酸根离子或是卤离子如氯离子。适合的阳离子可共聚单体的实例包括上述的 (甲基) 丙烯酸二烷基氨基烷基酯和二烷基氨基烷基 (甲基) 丙烯酰胺的酸加成盐和季铵盐, 它们的制备是用如盐酸、硫酸等酸或如甲基氯、硫酸二甲酯等的季铵化剂制备的; 以及氯化二烯丙基二甲基铵。优选的可共聚阳离子单体包括 (甲基) 丙烯酸二甲基氨基乙基酯甲基氯季铵盐和氯化二烯丙基二甲基铵。可共聚的阴离子单体如丙烯酸、甲基丙烯酸、各种磺化乙烯基加成单体等也可以采用的, 并优选小量使用。

本发明的主聚合物可以从单体混合物制备, 单体混合物一般包括 1-99 摩尔%、适合的是 2-50 摩尔%、优选 5-20 摩尔% 的具有芳香基的阳离子单体 (优选以通式 (I) 代表) 和 99-1 摩尔%、适合的是 98-50 摩尔%、优选 95-80 摩尔% 的最好是包括丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺 ((甲基) 丙烯酰胺) 的其它共聚单体。此单体混合物适合的是包括 98-50 摩尔%、优选 95-80 摩尔% 的 (甲基) 丙烯酰胺, 其百分数的总和为 100。

主聚合物也可选自由一种或多种含芳香基的单体经缩合反应制备的聚合物。这种单体的实例包括甲苯二异氰酸酯、双酚-A、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐等, 它们可用于阳离子聚氨酯、阳离子聚酰胺-胺等的制备。

另外, 主聚合物可以用含芳香基的试剂进行芳香改性的聚合

物。这种类型的适合的改性剂包括苺基氯、苺基溴、N-(3-氯-2-羟丙基)-N-苺基-N,N-二甲基氯化铵和 N-(3-氯-2-羟丙基)吡啶噻氯化物。这种芳香改性的适合聚合物包括乙烯基加成聚合物。如果聚合物含可被改性剂季铵化的叔氮,使用这种试剂通常的结果是使聚合物成为阳离子的。另外,欲被芳香改性的聚合物可以是阳离子的,例如阳离子乙烯基加成聚合物。

主聚合物通常的电荷密度在 0.1-6.0 meqv/克干聚合物,适合的是 0.2-4.0,优选 0.5-3.0。

合成主聚合物的重均分子量通常是至少约为 500,000,适合的约为 1,000,000 以上,优选约 2,000,000 以上。上限不是关键问题,可以在约 50,000,000,通常为 30,000,000,适合的是 25,000,000。

本发明的主聚合物可以是任何聚集状态,诸如固体形式(例如粉状)、液体形式(例如溶液、乳液、分散液,包括盐分散液)等。用于本发明的适合主聚合物实例包括在下列文献中所叙述的聚合物:US 5,169,540; 5,708,071, EP-A 183,466; 525,751 和 805,234,在此提供参考。在加入纸料时主聚合物适合的是液体形式,例如水溶液或水分散液形式。

主聚合物可以加到欲脱水的纸料中,其量可在一宽的限度内变化,其量主要决定于纸料类型、盐含量、盐类型、填充剂含量、填充剂类型、加入点等。一般说来,主聚合物的加入量应得到比不加时有较好的着留性。主聚合物的通常加入量至少为 0.001%,常常是至少 0.005% (重量),基于干纸料物质计算。其上限通常是 3%,适合的是 1.5% (重量)。

在本发明的一个最佳具体实施方案中,主聚合物是与一附加纸料添加剂结合使用的,因而形成了包括两个或多个组分的助滤剂和助留剂,通常称为助滤剂和助留剂,所用术语“助滤剂和助留剂”是指两个或多个组分(助剂、试剂或添加剂),它们在加入纸料后,得到比不加这些组分时较好的助滤性和着留性。这种类型的适合的纸

料添加剂的实例包括阴离子微粒材料，例如阴离子有机颗粒和阴离子无机颗粒、水溶性阴离子乙烯基加成聚合物、低分子量阳离子有机聚合物、铝化合物和它们的组合。在此具体实施方案中的一个优选方面，主聚合物是与一阴离子微粒材料结合使用的，值得注意的是与阴离子无机材料结合使用。在此具体实施方案的另一方面，主聚合物是与阴离子无机颗粒和一低分子量阳离子有机聚合物结合使用的。在此具体实施方案的又一方面，主聚合物是与阴离子无机颗粒和一铝化合物结合使用的。

本发明可以使用的阴离子无机颗粒包括阴离子硅石基颗粒和绿土型粘土。处于胶态范围的阴离子无机颗粒大小是优选的。阴离子硅石基颗粒，即基于 SiO_2 或硅酸的颗粒，是优选使用的，这种颗粒通常是以胶体水分散体系（即所谓溶胶）供应的。适合的硅石基颗粒的实例包括胶态硅石和不同类型的聚硅酸。硅石基溶胶也可以改性和含其它的成分，例如铝和/或硼，它们可存在于水相或硅石基颗粒中。此类型的适合的硅石基颗粒包括胶态铝改性硅石和硅酸铝。例如，阴离子无机颗粒选自硅石基颗粒或膨润土。而硅石基颗粒例如为铝改性的硅石基颗粒。这种适合的硅石基颗粒的混合物也是可以使用的。包括适合的阴离子硅石基颗粒的助滤剂和助留剂公开于下列文献中：US 4,388,150；4,927,498；4,954,220；4,961,825；4,980,025；5,127,994；5,176,891；5,368,833；5,447,604；5,470,435；5,543,014；5,571,494；5,573,674；5,584,966；5,603,805；5,688,482；5,707,493。在此作为参考。

适合的阴离子硅石基颗粒的平均粒径在约 50 nm 以下、优选约 20 nm 以下、更优选约 1-10 nm 的范围。按硅石化学中的惯例，粒径指初级颗粒的平均大小，它们可以是聚集的或非聚集的。适合的硅石基颗粒的比表面积约在 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上，优选 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上。一般说来，比表面积可达约 $1700 \text{ m}^2/\text{g}$ ，优选 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 。比表面积可按已知方法用 NaOH 滴定来测定，例如，Sears, "Analytical Chemistry (分析化学)" 28, (1956)：12, 1981-1983 以及 US 5,176,891 中所述的方法。所得到的面积代表颗粒的平均比表面积。

在本发明的一个最佳具体实施方案中，阴离子无机颗粒是硅石基颗粒，比表面积在 $50 - 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 范围，优选 $100 - 950 \text{ m}^2/\text{g}$ 。这些类型的硅石基颗粒溶胶也包括改性的溶胶如含铝的硅石基溶胶和含硼的硅石基溶胶。溶胶中存在的优选的硅石基颗粒的 S-值在 $8 - 45\%$ 范围，优选 $10 - 30\%$ ，含比表面积范围在 $300 - 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、适合的是 $550 - 950 \text{ m}^2/\text{g}$ 、优选 $750 - 950 \text{ m}^2/\text{g}$ 的硅石基颗粒。这些溶胶可如上述，用铝和/或硼来改性。例如颗粒可以用铝进行表面改性至有 $2 - 25\%$ 硅原子取代的程度。S-值的测定和计算叙述于 Iler and Dalton, J. Phys. Chem. (物理化学杂志) 60 (1956), 955 - 957. S-值指聚集程度或微粒凝胶形成的程度，较低的 S-值指示较高的聚集程度。

在本发明的又一最佳具体实施方案中，硅石基颗粒选自高比表面积（适合的是约 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上）的聚硅酸和改性聚硅酸。其比表面积可在 $1000 - 1700 \text{ m}^2/\text{g}$ 范围，优选 $1050 - 1600 \text{ m}^2/\text{g}$ 范围。改性聚硅酸溶胶可含其它的成分，例如铝和/或硼，它们可存在于水相或硅基颗粒中。在本技术中，聚硅酸也称为聚合硅酸、聚硅酸微粒凝胶、聚硅酸盐和聚硅酸盐微粒凝胶，它们都包括在本文所用的聚硅酸一词之中。此类型的含铝化合物一般也称为聚硅铝酸盐和聚硅铝酸盐微粒凝胶，它们都包括在本文所用的胶态铝改性硅石一词和硅酸铝一词中。

可在本发明中方法中使用的绿土型粘土是本技术领域已知的，它包括天然、合成和化学处理的材料。适合的绿土型粘土的实例包括蒙脱土/膨润土、水辉石、贝得石、囊脱石和滑石粉。优选膨润土，特别是溶胀后最好是有 $400 - 800 \text{ m}^2/\text{g}$ 表面积的膨润土。适合的粘土公开于 US 4,753,710; 5,071,512 和 5,607,552 中，在此提供参考。

可用于本发明的阴离子有机颗粒包括高交联的阴离子乙烯基加成聚合物，适合的是包括阴离子单体如丙烯酸、甲基丙烯酸和磺化或磷酸化的乙烯基加成单体的共聚物，通常是与如(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸烷基酯等非离子单体共聚的。有用的阴离子有机颗

粒也包括阴离子缩合聚合物，例如蜜胺-磺酸溶胶。可在本发明中使用的水溶性阴离子乙烯基加成聚合物包括由阴离子单体如丙烯酸、甲基丙烯酸和磺化乙烯基加成单体的共聚物，通常是与如丙烯酰胺、丙烯酸烷基酯等非离子单体共聚的，例如在 US 5,098,520 和 5,185,062 中所公开的。在此提供参考。

可在本发明中使用的低分子量（下称 LMW）阳离子有机聚合物包括那些通常称为并用作阴离子废物搜集剂（ATC）的聚合物。ATC 是本技术领域已知的作为存在于纸料中的有害阴离子物质的中和剂和/或固定剂，它们与助滤剂和/或助留剂结合使用常常提供进一步改进的助滤性和/或助留性。LMW 阳离子有机聚合物可自天然或合成源得到，优选 LMW 合成聚合物。此类型的适合有机聚合物包括 LMW 高电荷阳离子有机聚合物，诸如聚胺、聚酰胺基胺、聚亚乙基亚胺、基于氯化二烯丙基二甲基铵、（甲基）丙烯酰胺和（甲基）丙烯酸酯的均聚物和共聚物。关于主聚合物的分子量，优选分子量较低的 LMW 阳离子有机聚合物，适合的分子量至少为 2,000，优选至少 10,000。分子量上限通常约为 700,000，适合的约为 500,000，通常约 200,000。

可在本发明中使用的铝化合物包括明矾、铝酸盐、氯化铝、硝酸铝和多铝化合物，诸如氯化多铝、硫酸多铝、含氯离子和硫酸根离子的多铝化合物、硅酸-硫酸多铝和它们的混合物。多铝化合物除氯离子外也可含其它的阴离子，例如从磷酸、硫酸、诸如柠檬酸和草酸之类的有机酸得到的阴离子。

本发明的助滤剂和助留剂组分可按常规方式和任何次序加入纸料。当使用包括一主聚合物和一阴离子微粒材料（明显的是阴离子无机颗粒）的助滤剂和助留剂时，在纸料加入微粒材料前加入主聚合物是优选的，即使可以使用相反的加入顺序。在剪切段（可从泵送、混合、清洗等中选择）前加入主聚合物并在段后加阴离子颗粒是进一步优选的。当使用 LMW 阳离子有机聚合物或铝化合物时，这样的组分最好在加入主聚合物之前加入纸料，选择性地与一阴离子

微粒材料结合使用。另外，LMW 阳离子有机聚合物和主聚合物可基本上同时分别或混合在一起加入纸料，例如 US 5,858,174 中所公开的方法，在此提供参考。LMW 阳离子有机聚合物和主聚合物最好是在加入阴离子微粒材料之前加入纸料。

本发明的助滤剂和助留剂加入要脱水的纸料中的量可在一较宽的范围内变化，特别决定于组分的类型和数、纸料类型、盐含量、盐类型、填充物含量、填充物类型、加入点、白水封闭程度等。一般说来，加入助剂的量应得到比不加这些组分时更好的助滤性和/或助留性。主聚合物的通常加入量至少为 0.001%、经常是至少 0.005%（重量），基于干纸料物质计算。其上限通常是 3%，适合的是 1.5%（重量）。类似的量适合于水溶性阴离子乙烯基加成聚合物（如使用的话）。当在工艺中使用阴离子微粒材料时，其加入总量通常至少为 0.001%（重量），有时至少为 0.005%（重量），基于纸料干物质计算。其上限通常是 1.0%，适合的是 0.6%（重量）。当使用阴离子硅石基颗粒时，其适合的加入总量在 0.005-0.5%（重量）范围，以 SiO_2 并基于纸料干物质计算；优选的量在 0.01-0.2%（重量）范围。在工艺中使用 LMW 阳离子有机聚合物时，可加入的量至少为 0.05%，基于要脱水的纸料干物质计算；适合的量在 0.07-0.5% 范围，优选 0.1-0.35% 范围。在工艺中使用铝化合物时，加入要脱水的纸料中的量决定于所用铝化合物的类型和要求它产生的其它效果。例如在本技术领域熟知的利用铝化合物作为松香基上浆剂的沉淀剂；其加入总量通常是至少 0.05%，以 Al_2O_3 和基于纸料干物质计算。适合的量在 0.5-3.0% 范围，优选 0.1-2.0% 范围。

本发明的方法适用于从悬浮体系生产纸张，该悬浮体系含纤维素纤维和选择性使用的填充剂的，即它有高的导电性。通常，已在网上脱水的纸料的电导率为至少 2.0 mS/cm，适合的是至少 3.5 mS/cm，优选至少 5.0 mS/cm，并最优选至少 7.5 mS/cm。电导率可用标准仪器来测定，例如 Christian Berner 提供的 WTW LF 539。上述值的测定适合的是测定喂入或存在于造纸机调浆箱中的纤维素悬浮体系

的电导率，或是测定悬浮体系脱水后得到的白水的电导率。高电导率意味着高盐（电解质）含量。其中的盐可以是基于单一、二价和多价的阳离子如碱金属，例如 Na^+ 和 K^+ ；碱土金属，例如 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ；铝离子，例如 Al^{3+} 、 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ；多铝离子以及单一、二价和多价阴离子如卤离子，例如 Cl^- 、硫酸根，例如 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- ；碳酸根，例如 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、硅酸根和低级有机酸。本发明特别有利于从有二价和多价阳离子的高盐含量的纸料制造纸张，在网上脱水的悬浮体系中通常的二价和多价阳离子含量至少为 200ppm、适合的是至少 300ppm、优选至少 400ppm。盐可以来自纸料制备阶段，即从形成纸料的材料，例如水、纤维素纤维和填充剂，特别是在大型造纸厂中，从纸浆厂来的浓缩纤维水悬浮体系通常是与水混合以形成稀的悬浮液，适合于在造纸厂中生产纸张。盐也可以来自加入纸料中的各种添加剂、来自提供给此工艺的新鲜水等等。另外，在有白水大量循环的工艺中，盐含量通常是较高的，这样可在工艺的水循环中导致盐大量积累。

本发明进一步包括有白水大量再循环即有高度白水封闭的造纸工艺。例如生产一吨干纸使用 0-30 吨新鲜水，每吨纸通常少于 20、适合的是少于 15、优选少于 10、显著的是少于 5 吨新鲜水。此工艺中得到的白水的再循环适合的是包括将白水与纤维素纤维和/或选择性使用的填充剂混合形成需要脱水的悬浮体系，优选将白水在悬浮体系进入成型网脱水之前与含纤维素纤维和选择性使用的填充剂的悬浮体系混合。可将白水在加入助滤剂和助留剂组分（如使用的话）之前、之中、同时或之后，并在加入主聚合物之前、同时或之后与悬浮体系混合。新鲜水可在任何阶段加入工艺，例如可与纤维素纤维混合以便形成悬浮体系；可在将纸料与白水混合之前、同时或之后，以及加入助滤剂和助留剂组分（如果使用的话）之前、之中、同时或之后，以及加入主聚合物之前、同时或之后与含纤维素纤维的悬浮体系混合，以进行稀释成要脱水的悬浮体系。

在造纸中惯用的其它添加剂当然也可以与本发明的添加剂结合

使用，如干补强剂、湿补强剂、光学增亮剂、染料、施胶剂如松香基施胶剂以及纤维素反应性施胶剂，例如烯酮二聚体和琥珀酸酐等等。纤维素悬浮体系或纸料也可含常规类型的矿物填充剂诸如高岭土、陶土、二氧化钛、石膏、滑石以及天然和合成的碳酸钙诸如白垩、磨细的大理石和沉降碳酸钙。

本发明的方法是用于纸的生产。本文所用的“纸”当然不仅包括纸和其制品，也包括其它含纤维素纤维的薄片或网状产品（诸如板和纸板）和其制品。本发明的方法可用于从含纤维素纤维的不同类型的悬浮体系生产纸张，并且悬浮体系应含至少 25%、优选至少 50%（重量）的这种纤维，基于干物质计算。悬浮体系可以基于从化学纸浆诸如硫酸盐、亚硫酸盐和有机溶剂纸浆、机械纸浆诸如热机械纸浆、化学-热机械纸浆、匀浆机纸浆和硬木和软木的磨碎纸浆得到的纤维，也可基于再生纤维、有时用脱油墨的纸浆，以及它们的混合物。即悬浮体系中也可以包括再生纤维。

本发明现以下列的实施例进一步说明，但并无对其进行限制之意。除非另外指出，“份”和“%”分别为重量份和重量百分数。

实施例 1（对比）

排滤性能评定使用动力排滤分析仪（DDA）（瑞典 Akribi 公司提供）。该仪器在除去塞子将真空施于有纸料的网的另一面上时，测定固定体积的纸料通过网排除水的时间。

所使用的配料基于 70%（重量）的精制至 200℃SF 的漂白桦木/松木（60/40）硫酸纸浆和 30%（重量）的磨细大理石。纸料体积为 800 毫升，稠度 3%，pH 约为 8。

加入硫酸钠将纸料的电导率调至 0.47 mS/cm。在整个试验中将纸料在折流罐中以 1500 rpm 的速度搅拌，化学品的加入如下进行：i) 在纸料中加入阳离子聚合物，接着搅拌 30 秒钟，ii) 在纸料中加入阴离子无机颗粒，接着搅拌颗粒 15 秒钟，iii) 沥滤纸料，同时自动纪录沥滤时间。

用于试验系列中的聚合物是 P1) 用丙烯酰胺（90 摩尔%）和丙烯酰氧基乙基二甲基苄基铵氯化物（10 摩尔%）聚合制备的阳离子共

聚物，平均分子量约为 6,000,000，P2)用丙烯酰胺（90 摩尔%）和丙烯酰氧基乙基三甲基铵氯化物（10 摩尔%）聚合制备的阳离子共聚物，平均分子量约为 6,000,000。将 P1 和 P2 溶于水，以 0.1% 水溶液使用。

所用的阴离子无机颗粒是硅石基颗粒，为 US 5,368,833 中公开的类型。此溶胶的 S-值约为 25%，含比表面积约为 $900 \text{ m}^2/\text{g}$ 的硅石颗粒，用铝进行表面改性的程度为 5%。硅基颗粒的加入量为 1.0 千克/吨，以 SiO_2 并基于干纸料体系计算。

表 1 所示为不同剂量的 P1 和 P2 的沥滤时间，以干聚合物对于干纸料体系计算。

表 1

试验号	聚合物剂量 (千克/吨)	SiO_2 剂量 (千克/吨)	电导率 (mS/cm)	脱水时间 (秒)	
				P1	P2
1	0	0	0.47	18.4	18.4
2	1	1	0.47	12.5	10.6
3	1.5	1	0.47	6.9	5.6
4	2	1	0.47	4.9	4.3

实施例 2（对比）

脱水和留着性是用实施例 1 中的 DDA 与一浊度计联用评定的。第一次的留着性评定是测定沥滤纸料得到的滤液和白水的浊度。

所用的配料基于 56%（重量）过氧化物漂白的 TMP/SGW 纸浆（80/20）、14%（重量）精制到 200°C SF 的漂白桦木/松木硫酸纸浆（60/40）和 30%（重量）陶土。在纸料中加入 40 克/升得自 SC 造纸厂的胶态部分漂白水，通过 $5 \mu\text{m}$ 筛过滤，然后用 UF 过滤器浓缩，以 200,000 为限。纸料体积为 800 毫升，稠度 0.14%，用稀硫酸将 pH 调至 4.0。电导率是用加氯化钙（60 ppm Ca^{2+} ）、硫酸镁（18 ppm Mg^{2+} ）和碳酸氢钠（134 ppm HCO_3^- ）调节的。

实施例 1 的聚合物和阴离子无机颗粒类似地用于本试验系列。分

别使用了 1 千克/吨和 2 千克/吨两种剂量的聚合物，以干聚合物对干纸料体系计算。表 2 所示为不同剂量的硅石基颗粒的脱水和着留效果，以 SiO_2 并基于干纸料体系计算。

表 2

试验号	聚合物剂量 (千克/吨)	SiO ₂ 剂量 (千克/吨)	电导率 (mS/cm)	脱水时间 (秒)		浊度 (NTU)	
				P1	P2	P1	P2
1	1	0	1.375	21.2	18.7	63	55
2	1	1	1.375	17.2	16.1	67	60
3	1	2	1.375	21.2	18.6	66	57
4	2	0	1.375	15.2	14.2	47	45
5	2	1	1.375	11	9.9	47	47
6	2	2	1.375	11.4	10.8	45	50

实施例 3

此试验系列的脱水和着留效果是用实施例 2 中所用的步骤评定的。

所用的配料与实施例 2 中使用的相同。纸料体积为 800 毫升，pH 约为 7。电导率用氯化钙调剂，因此模拟非常高的电解质含量和高程度的白水封闭。

实施例 1 中的聚合物和阴离子无机颗粒类似地用于此试验系列。

表 3 所示为不同剂量的硅石基颗粒的脱水和着留效果，以 SiO₂ 并基于干纸料体系计算。

表 3

试验号	聚合物剂量 (千克/吨)	SiO ₂ 剂量 (千克/吨)	电导率 (mS/cm)	脱水时间 (秒)		浊度 (NTU)	
				P1	P2	P1	P3
			990ppm Ca ²⁺				
1	2	0	5.5	14.2	19.2	42	64
2	2	1	5.5	10.8	13.9	41	43
3	2	2	5.5	7.7	9.5	35	36
4	2	3	5.5	7.3	8.9	32	39
			1300ppm Ca ²⁺				
5	2	0	7.0	16.2	23.0	46	50
6	2	1	7.0	10.0	17.1	40	45
7	2	2	7.0	7.5	13.6	36	44
8	2	3		7.7	11.7	34	44
			1930ppm Ca ²⁺				
9	2	0	10.0	18.7	22.0	44	58
10	2	1	10.0	11.6	23.3	39	52
11	2	2	10.0	8.2	15.8	36	53
12	2	3	10.0	8.0	15.4	41	47

实施例 4

此试验系列的脱水效果的评定使用“加拿大标准打浆度测验仪”，是根据 SCAN-C 21: 65 测定沥滤特征的惯用方法。加入的所有化学品均在一出口加塞的“Britt Dynamic Drainage Jar (Britt 动力沥滤罐)”中进行，按照实施例 1 的步骤在 45 秒的过程中搅拌速度为 1000 rpm，然后将纸料体系转移到打浆度仪器中。封闭打浆度测验仪底中的最小孔洞，测定 400 毫升配料通过筛网过滤的时间。纸料取自使用废水的闭式磨机，稠度 0.14%，电导率 8.0 mS/cm，pH 约为 7。表 4 所示为不同剂量的硅石基颗粒的脱水效果，以 SiO₂ 并基于干纸料体系计算。

表 4

试 验 号	聚合物剂量 (千克/吨)	SiO ₂ 剂量 (千克/吨)	电导率 (mS/cm)	脱水时间 (秒)	
				P1	P2
1	0.6	0	8.0	100.4	103.2
2	0.6	0.25	8.0	66.4	92.5
3	0.6	0.5	8.0	58.3	85.8
4	0.6	0.75	8.0	50.0	76.0
5	0.6	1	8.0	44.6	79.2

实施例 5

在此试验系列中脱水效果是按实施例 3 所述评定的，但使用乙酸钠（550 ppm Na⁺）和氯化钙（1300 ppm Ca²⁺）二者来调节电导率。

实施例 1 中的聚合物和阴离子无机颗粒类似地用于此试验系列。

表 5 所示为不同剂量的硅石基颗粒的脱水效果，以 SiO₂ 并基于干纸料体系计算。

表 5

试验号	聚合物剂量 (千克/吨)	SiO ₂ 剂量 (千克/吨)	电导率 (mS/cm)	脱水时间 (秒)	
				P1	P2
1	2	1	2.5	16.1	18.2
2	1	3	10.0	10.7	14.7
3	2	3	10.0	6.8	13.5
4	3	3	10.0	5.3	14.0
5	2	1	10.0	9.7	20.4
6	2	2	10.0	7.9	14.8

实施例 6

在此试验系列中脱水和着留效果是按实施例 3 评定的，使用乙酸

钠（550 ppm Na^+ ）和氯化钙（1300 ppm Ca^{2+} ）相结合来调节电导率。

实施例 1 中的聚合物类似地用于此试验系列。所用的阴离子微粒材料是粉状膨润土-Na 于水中的含水悬浮体系。膨润土的表面电荷约为 0.33 meq/g, 膨胀能力为 41 毫升（2 克）。膨润土颗粒的加入量为 8.0 千克/吨，以干膨润土对于干纸料体系计算。

表 6 所示为不同剂量的 P1 和 P2 的脱水和着留效果，以干聚合物对于干纸料体系计算。

表 6

试 验 号	聚合物剂量 (千克/吨)	膨润土剂量 (千克/吨)	电导率 (mS/cm)	脱水时间 (秒)		浊度 (NTU)	
				P1	P2	P1	P2
1	1	8	10.0	13.6	18.5	41	47
2	2	8	10.0	10.8	20.6	29	41
3	3	8	10.0	8.48	24.8	20	36
4	4	8	10.0	7.42	26.6	18	36

实施例 7

在此试验系列中脱水效果是按实施例 6 所述评定的，但使用氯化钠来调节电导率。

将实施例 6 的聚合物和膨润土类似地用于这些试验。膨润土颗粒的加入量为 8.0 千克/吨，以干膨润土对于干纸料体系计算。表 7 所示为不同剂量的 P1 和 P2 的脱水和着留效果，以干聚合物对于干纸料体系计算。

表 7

试验号	聚合物剂量 (千克/吨)	膨润土剂量 (千克/吨)	电导率 (mS/cm)	脱水时间 (秒)	
				P1	P2
			550ppm Na ⁺		
1	2	8	2.5	15.3	17.5
2	3	8	2.5	11.9	14.1
3	4	8	2.5	8.6	9.8
4	5	8	2.5	6.8	8.2
			3320ppm Na ⁺		
5	2	8	10.0	12.7	15.5
6	3	8	10.0	9.4	12.5
7	4	8	10.0	6.9	10.9
8	5	8	10.0	5.6	10.0

实施例 8

在此试验系列中,脱水效果是按实施例 3 所述评定的,但使用氯化锌来调节电导率。将实施例 1 的聚合物和阴离子无机微粒类似地用于这些试验。表 8 所示为不同剂量的硅石基颗粒的脱水试验结果,以 SiO₂ 并基于干纸料体系计算。

表 8

试验号	聚合物剂量 (千克/吨)	SiO ₂ 剂量 (千克/吨)	电导率 (mS/cm)	脱水时间 (秒)	
				P1	P2
			700ppm Zn ²⁺		
1	2	0	2.4	13.6	22.7
2	2	1	2.4	7.9	8.5
3	2	2	2.4	5.5	5.6
			1400ppm Zn ²⁺		
4	2	0	4.5	18.0	28.0
5	2	2	4.5	6.3	11.4