



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91112818.2

[45]授权公告日 1995 年 4 月 19 日

[51]Int.Cl⁵

D21F 1 / 32

[24]颁证日 95.1.29

[21]申请号 91112818.2

[22]申请日 91.12.24

[30]优先权

[32]90.12.24[33]GB[31]9028010.8

[73]专利权人 格雷斯公司

地址 美国纽约州

[72]发明人 U·韦尔肯纳 T·哈斯勒

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨厚昌

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 控制树脂聚集的方法

[57]摘要

本发明通过对制浆或造纸设备分别喷涂一种水溶性阳离子和水溶性阴离子聚合物,使所述的设备不直接与水接触,从而对制浆或造纸过程中树脂或胶粘物的聚集加以控制。

权利要求书

1.一种在制浆或造纸过程中控制树脂或胶粘物生成的方法，其特征在于：该方法包括将一种水溶性阳离子聚合物及一种水溶性阴离子聚合物涂敷到制浆或造纸设备上去，该设备不与水直接接触。

2.如权利要求1所述的方法，其特征在于：该方法包括把聚合物涂在吸收毛布、纸成型网、压辊或水印辊上。

3.如权利要求1或2所述的方法，其特征在于：聚合物是喷涂在设备上的。

4.如权利要求1所述的方法，其特征在于：所使用的阳离子聚合物的分子量为1,000至100,000。

5.如权利要求1所述的方法，其特征在于：使用的阳离子聚合物是一种聚乙烯亚胺，或是一种质子化了的聚合物，或是一种季胺聚合物。

6.如权利要求5所述的方法，其特征在于：所使用的阳离子聚合物是一种衍生物，这种衍生物来自一种胺和一种表卤代醇，或是一种双氰胺甲醛缩合物。

7.如权利要求1所述的方法，其特征在于：所使用的阴离子聚合物是一种磺酸盐，或是一种羧酸盐。

8.如权利要求7所述的方法，其特征在于：所使用的阴离子聚合物是一种木质素磺酸盐，或是一种聚萘磺酸盐。

9.如权利要求1所述的方法，其特征在于：聚合物是以水溶液的形式涂敷的。

10.如权利要求9所述的方法，其特征在于：溶液还包含至少一种表面活性剂。

本发明涉及纸浆和纸的生产过程中对树脂和胶粘物的控制方法。

众所周知，“树脂”在纸的生产过程中能够不断地累积，在制浆过程中也是如此，这会带来许多显著的麻烦。“树脂”是用来描述纸的生产中出现的粘性物质的专用名词。这些树脂原本产生于造纸用的木材之中，然而随着回收纸的更多的利用，“树脂”以更广泛的概念被用于所有溶于有机溶剂而不溶于水的材料，例如在回收纸中存在的油墨或胶合剂。

从回收纤维中产生出来的沉积物质也被称作“胶粘物”，“树脂”或胶粘物可在系统中不同部位聚集，它能堵塞毛布，并由此阻碍纸幅的脱水，它还能粘附在金属网或烘缸上，给纸面戳出孔洞。树脂也可能粘附在压辊或其他类似的辊上，它们将直接或间接与纸幅相接触。

我们曾尝试使用各种材料来消除这些问题，这些材料包括用无机物的处理，如滑石和阴离子分散剂。然而，传统的分散剂对于一个容易产生树脂物的封闭系统来说是不起作用的。在这样的系统中不得不采用一种控制方法将树脂颗粒从水系统中分离出来，从而避免它们在毛布或辊面上聚集，例如，在造纸机中使用的“管道结构”(Pipework)。我们发现这对改进产品所起的作用有限，还需要进行进一步的改进处理。我们还知道，可以喷洒某种阳离子聚合物的水溶液成分，以减低沉积物的聚集，但是这种处理方法也不是十分有效。

现已发现，参照本发明，在造纸机中产生的树脂，通过涂敷一种阳离子聚合物和一种阴离子聚合物而得到控制。

因此，本发明提供了一种在纸浆或纸的生产过程中控制树脂或胶粘物聚集的方法，这种方法包括将一种水溶性阳离子聚合物和一种阴离子聚合物分别涂敷到制浆或造纸设备上，该设备不与水直接接触。

通过对阳离子聚合物和阴离子聚合物的结合使用，我们发现有可能在吸收毛布、纸成型网、压辊或水印辊上形成一层涂层，举例来说，这一涂层可以防止树脂粘附在毛布，金属网、压辊或水印辊上。相反，机箱，回水箱或管道则不能这样处理，因为它们是与生产用水直接接触的。

可以借助一种布料器或其他敷料器将聚合物涂敷在设备上，但最好是采用喷涂的方法，在最佳实施例中，阳离子成分是在使用阴离子成分之后再使用的。用这种方法在表面产生一层涂层，从而改善了造纸机的运转性能，由于减少了沉积物的形成，使操作性能也得以改进，进而使纸幅的质量得以提高。

可以采用各种不同的水溶性阳离子聚合物和阴离子聚合物，应当理解，本发明着眼于聚合物的应用，而不在于聚合物本身的性质。通常，聚合物分子量是从250到500,000，对于阳离子聚合物优

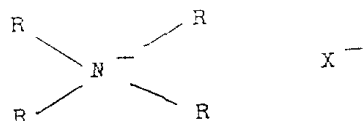
先选用的分子量是 1000 至 100,000 尤其是 20,000 至 50,000 之间。适宜的聚合物电荷密度是 0.1 到 10, 尤其是 2 至 8meq/g (例如, 采用流动电流电压滴定法 Streaming Current Potential titration 测定)。

聚合物通常被配制成一种浓缩水溶液, 一般每种聚合物的浓度按重量计是 0.1~50%, 最好是从 1~20%, 浓缩液通常被稀释到一适用的浓度, 即从 1 到 10,000ppm, 尤其是从 1 到 5,000ppm。当然应该选用足够纯净的水进行稀释, 纯水不会改变被稀释系统的电荷。

这样的组成物也可以包括普通的润湿剂(也就是能减少水的表面张力的物质)和其他通常用于树脂控制的添加剂, 尤其是阳离子表面活性剂或非离子表面活性剂可以同阳离子聚合物配用, 阴离子或非离子表面活性剂可以与阴离子聚合物配用。

所使用的表面活性剂的性质并不重要, 各种各样的表面活性剂均可与聚合物成分结合使用, 只要它们是水溶性的就行。适用的非离子表面活性剂包括具有憎水分子的环氧乙烷的缩合产物, 例如高级脂肪醇、高级脂肪酸、烷基苯酚、聚乙二醇、长链脂肪酸的酯、多元醇和其部分与脂肪酸形成的酯, 部分被酯化或被醚化的长链聚乙二醇, 这些缩合物的组合物也可被使用。

适合于本发明使用的比较好的阳离子表面活性剂包括分子量从 200~800 的水溶性表面活性剂, 其分子式为:



其中 R 分别代表一个氢, 一个聚环氧乙烷基、一个聚环氧丙烷基, 一个碳原子数为 1—22 的烷基、芳基或是一个芳烷基, 上述 R 其中至少有一个基是烷基, 该烷基至少具有 8 个碳原子, 最好是一个具有 12~16 个碳原子的正烷基。其中 X⁻ 是一个阴离子, 典型的是一个卤化物离子(如氯化物), 或是一个 n 价阴离子的 1/n。这些化合物的混合物也可作为本发明的表面活性剂使用。

上述分子式中, 优先选用的二种阳离子表面活性剂的 R 基是甲基或乙基, 最好是甲基; 最好一

个 R 基是一芳烷基



最好的选择是苄基。因此, 特别有用的表面活性剂包括烷基集团为 12—16 个碳原子的烷基二甲苄基氯化铵。一种可在市场上买到的这种类型的产品包括烷基二甲苄基氯化铵的混合物。在混合物中, 大约 50% 的表面活性剂具有一个 C₁₄H₂₉ 的正烷基, 大约 40% 的表面活性剂具有一个 C₁₂H₂₅ 的正烷基, 大约 10% 的表面活性剂具有一个 C₁₆H₃₃ 的正烷基, 这种产品因其杀菌效用而众所周知。

其他能够使用的表面活性剂包括一类假阳离子物质, 其分子量为 1,000~26,000, 分子通式为 NR₁R₂R₃, 其中 R₁ 和 R₂ 是聚醚, 例如聚环氧乙烷, 聚环氧丙烷或者是一个环氧乙烷与环氧丙烷的结合链, 其中的 R₃ 是一个聚醚, 烷基或一个氢原子。这种类型的表面活性剂的实例公开于 US. 2,979,528 专利中。

一般阴离子聚合物要经磺酸化或羧酸化, 当然也可以使用从天然产物中衍生出的聚合物, 例如: 阴离子糖化物, 阴离子淀粉和水溶性纤维素的衍生物。

因此, 适用的阴离子聚合物包括木质素磺化物, 聚萘磺化物, 丹宁酸和磺化丹宁酸, 以及密胺甲醛缩合物, 密胺甲醛缩合物也可以进行磺化。其他可以采用的阴离子聚合物包括各种羧酸的均聚物和共聚物, 其中羧酸包括丙烯酸、异丁烯酸和顺式丁烯二酸以及它们的衍生物。羧酸的均聚物和共聚物包括聚顺式丁烯二酸, 聚丙烯酸酯类, 聚甲基丙烯酸酯, 以及丙烯酰胺与丙烯酸或异丁烯酸的共聚物, 还包括那些通过聚丙烯酰胺的水解作用获得的物质。其他聚合物包括丙烯酰胺和 AMPS (2-烷酰氨基-2-甲基丙烷磺酸) 的共聚物, 以及苯乙烯或苯乙烯磺酸与顺式丁烯二酸、丙烯酸、异丁烯酸的共聚物。

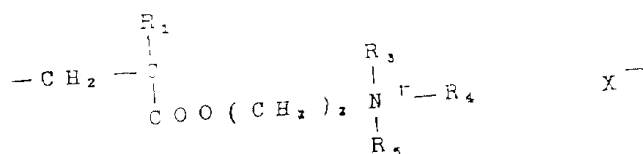
当然, 很容易理解, 阴离子聚合物可以以游离酸的形式使用, 也可以以其水溶性盐的形式使用。

相当多的各种各样的阳离子聚合物都能够被采用, 举例来说, 这些聚合物可以包括聚乙烯亚胺, 尤其是低分子量的聚乙烯亚胺, 例如分子量达 5,000 的, 特别是分子量达 2,000 的, 包括四乙撑五胺和三乙撑四胺以及其他含有氨基的聚合物, 这类物质见于 US-A-3,250,664,3,

5

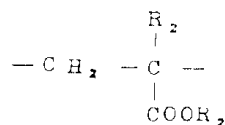
642, 572, 3, 893, 885 和 4, 250, 299 专利中, 但是对于一般情况优先选用质子化的聚合物或季胺类聚合物。这些季胺聚合物最好是从具有一个季胺基的烯属的未饱和单体中衍生出来的, 或是通过表卤代醇和一种或多种胺进行反应制得的, 如聚烷撑多胺与表卤代醇相互反应而制得的, 或是靠表卤代醇二甲胺和亚乙基二胺或聚烷撑多胺间反应制得的。其他能够使用的阳离子聚合物包括双氰胺-甲醛缩合物。这种类型的聚合物公开在 US-A-3, 582, 461 号专利中。甲酸或胺盐, 最好是甲酸和氯化胺二者都包括在聚合反应物中。一种双氰胺-甲醛型聚合物可以从加拿大的安大略省的 Ciba Geigy 化学公司买到, 它包含的有效成分大约为聚合物重量的百分之五十。聚合物的分子量大约在 20, 000 至 50, 000 之间。

本发明能够使用的具有代表性的阳离子聚合物, 它们是烯属未饱和单体衍生出来的, 这些聚合物包括乙烯基化合物的均聚物和共聚物, 例如乙烯基丁吡和乙烯咪唑, 它们可以与 C_1 — C_{18} 的烷基卤化物、苄基卤化物, 尤其是氯化物或硫酸二甲酯、硫酸二乙酯, 或者是乙烯基氯化苄进行季胺化反应, 它可以与分子式为 $NR_1R_2R_3$ 的叔胺产生季胺化反应, 其中的 R_1R_2 和 R_3 是低分子烷基, 具有代表性的是有 1—4 个碳原子的烷基, 上述 R_1R_2 和 R_3 中的一个可以是 C_1 至 C_{18} 的烷基; 烯丙基化合物, 如二烯丙基二甲基氯化胺; 或者是丙烯酸衍生物, 如二烷基氨基甲基丙烯酸酯, 它可以与 C_1 至 C_{18} 的卤代烷基, 卤代苄基或硫酸二甲酯、硫酸二乙酯起季胺化反应, 得异丁烯酰氨基丙基三 (C_1 — C_4 烷基, 特别是甲基) 铵盐或异丁烯酰氧基乙基三 (C_1 — C_4 烷基, 特别是甲基) 铵盐。所说的盐是一种卤化物, 特别是一种氯化物, N-甲硫酸盐, N-乙硫酸盐或者是 n 价阴离子的 $1/n$ 。这些单体可以与同一种 (甲) 丙烯酸衍生物发生共聚反应, 例如丙烯酰胺、丙烯酸盐或甲基丙烯酸盐, C_1 — C_{18} 烷基酯或丙烯腈。这种典型的聚合物包含 10—100mol% 的如下列分子式所述的重复单元:



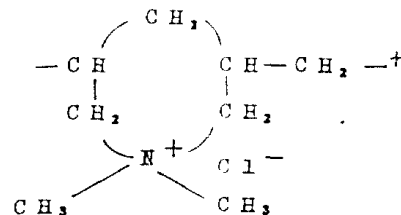
6

以及 0~90mol% 的如下列分子式所述的重复单元:



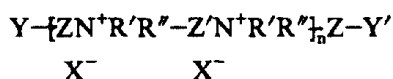
其中 R_1 代表氢原子或是一个低级烷基基团, 典型的是含 1—4 个碳原子的烷基。 R_2 代表一个长链烷基, 典型的是含有 8—18 个碳原子的长链烷基。 R_3 、 R_4 和 R_5 分别代表氢原子或是一个低级烷基, X 代表一个阴离子, 典型的是卤化物离子、甲基硫酸盐离子、乙基硫酸盐离子或者 n 价阴离子的 $1/n$ 。

其他的由一种不饱和单体生成的季胺聚合物包括二烯丙基二甲基氯化铵的均聚物, 它含有如下列分子式所述的多个重复单元:



以及它们与丙烯酸衍生物, 如丙烯酰胺的共聚物。

其他可以采用的由不饱和单体生成的聚合物包括分子式为:

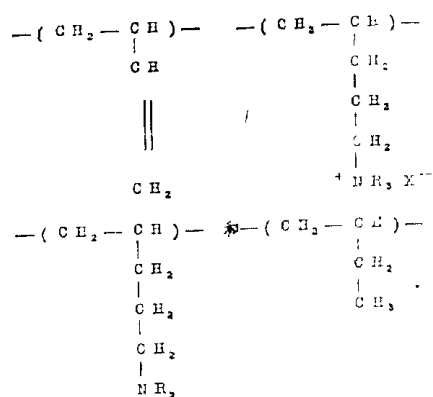


的物质, 其中, Z 和 Z' 可以是相同的或不同的, 其分子式为 $-CH_2CH=CHCH_2-$ 或 $-CH_2-CHOHCH_2-$, Y 和 Y' 可以是相同的或不同的, 表示为 X 或 $-NH'R''$ 。 X 是一种原子量大于 30 的卤化物, n 是从 2 到 20 的整数, R' 和 R'' : (1) 可以是相同的或不同的含有 1—18 个碳原子的烷基, 可用 1—2 个羟基取代其烷基; 或 (2) 与 N 在一起, 代表一个由 5—7 个原子构成的饱和环或不饱和环; 或者 (3) 与 N 和一个氧原子一起, 代表 N -吗啉代基, 它们在美国专利 4, 397, 743 中被公开。一种特别优选的聚合物是聚 (二甲基丁烯基) 氯化铵双- (三乙醇氯化铵) 基。

其他种类能够使用的由烯属不饱和单体衍生出的聚合物包括聚丁二烯, 它已经和一种低级的烷基胺发生了反应, 并且生成的某些二烷基氨基基团进行了季胺化的。因此, 一般说来聚合物应具有如下

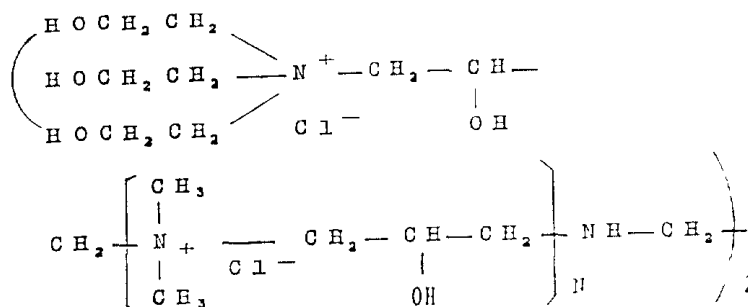
7

列分子式所述的重复单元:



其摩尔比分别为 $a:b_1:b_2:C$ 。其中 R 代表一个低级烷基原子团, 具有代表性的是一个甲基, 或是一个乙基。应该理解, 这种低分子烷基原子团无需完全相同。具有代表性的季胺化剂包括甲基氯化物, 硫酸二甲酯和硫酸二乙酯, $a:b_1:b_2:C$ 的比值可根据氨量 (b_1+b_2) 一般为 10~90%, 而 $(a+b)$ 为 90%~10% 进行不同的变化。这些聚合物可以在有一种适当的低分子烷基氨存在的情况下, 通过聚丁二烯与一氧化碳和氢气的反应获得。

由表氯醇和各种氨衍生物的季胺聚合物具体可参照英国公开的专利说明书 Nos. 2085433 和 1486396 中的聚合物。一种能够采用的具有代表性的氨是 N, N, N', N'-四甲基乙二胺以及和二甲基胺、三乙醇胺一起使用的乙二胺, 特别适合本发明使用的一种聚合物其分子结构如下所述:



其中 N 为 0~500, 当然其他的胺类也可以采用。

其他能够使用的聚合物包括阳离子的木质素, 淀粉和丹宁酸衍生物以及聚氨聚合物, 通过由丹宁酸 (一种缩合的聚多酚体) 和甲醛及一种胺的曼尼期式反应所产生的一种盐, 如醋酸盐、甲酸盐、盐

8

氯化物或季胺盐, 以及被交联过的聚胺聚合物, 例如聚酰胺胺 / 聚乙烯聚胺共聚物与表氯醇产生交联。

本发明优先选用的阳离子聚合物也包括那些由二甲胺、二乙胺或甲乙胺反应生成的聚合物, 最好是二甲基胺或二乙基胺与表卤醇, 特别是与表氯醇, 反应生成的聚合物。上述这些聚合物公开在 US. 3, 738, 945 和 CA-A-1, 096, 070 中。上述聚合物的商品名称为 Agefloc A-50, Agefloc-50Hvt 和 Agefloc B-50, 它们可以从美国新泽西州的 CPS 化学公司买到。这三种产品所含的有效成分大约是聚合物重量的 50%, 聚合物的分子量分别约为 75, 000 至 80, 000 左右, 200, 000 至 250, 000 左右和 20, 000 至 30, 000 左右。这种类型物质的另一种商品名称为 Magnifloc 573C, 它由美国新泽西州的 American Cyanamide 公司出售。据信它含的有效成分约为聚合物重量的 50%, 聚合物的分子量大约为 20, 000 至 30, 000。

此外, 聚季胺聚合物是由下列物质衍生而来的: (a) 一种表卤代醇或一种双环氧化物或者其母体, 尤其是一种表氯醇或表溴醇; (b) 一种烷基氨, 它具有 2 个表卤代醇官能度, 特别是具有 1-3 个碳原子的二烷基胺, 如二甲胺; (c) 氨或一种胺, 其表卤代醇官能度大于 2, 而且不含有任何羰基, 特别是一种伯胺或是一种伯烷撑聚胺, 例如二乙氨基丁胺, 二甲氨基丙基胺以及乙烯二胺。上述聚合物也可由叔胺或羟烷基胺制备。有关这类聚合物的进一步细节, 可以在 GB-A-2, 085, 433, US-A-3, 855, 299 以及美国重布专利 28808 中找到。

下面的实施例进一步对本发明进行说明, 这些实施例是在试验设备上完成的, 它们具有以下特点:

- 流浆箱连续地将合成物或实际回水输送到网面上或毛布上;
- 排水元件包括案板、真空辊和真空刀;
- 喷射喷淋器连续将聚合物喷射在网面或毛布上。

造纸机成型网或纸幅压榨毛布绕过三个不锈钢辊连续旋转, 其中一个是真空辊 (对造纸网来说, 真空泵是关闭的), 纸网 / 毛布水平运转, 合成物

或实际回水经过流浆箱分布在网面/毛布上,在流浆箱前装有一个双重喷射棒,以便对纸网/毛布进行喷涂,双重喷射棒可向上移动。这二个喷射棒可以单独操作,并可用于阳离子聚合物和阴离子聚合物的涂敷。

实验中使用的二种树脂类型有以下特性:

——树脂类型 I: 妥尔油脂脂肪酸的混合物,具有阴离子电荷;

——树脂类型 II: 甘油酯,其性质为非离子型的。

实施例 1

设备运转时使用一种新的纸幅加压毛布,该毛布未经任何预处理,三种毛布都取自于标准造纸毛布,它们编织构型相同,其制造厂家是: Scapa-Porritt Ltd. of Cartmell Road, Blackburn England BB22SZ.

使用的合成物回水有以下成分:

——Widnes 自来水	99.800%
树脂 I 型	0.075%
树脂 II 型	0.025%
二水合氯化钙	0.100%

在六小时内,每种操作都是在回水温度为 50℃ 的情况下进行的。在运转之后,用肉眼对毛布进行检测并作出质量上的评定。

三种独立装置的运转过程如下:

——不带任何聚合物的空白运转 (操作 1);

——利用一个喷射棒,对比例为 1:1 的阳离子聚合物和阳离子表面活性剂的混合物进行喷涂 (阳离子聚合物为 Superfloc C573, 售自美国 Cyanamid 公司,是一种乙烯二胺、二甲基胺、表卤代醇的缩合物,分子量大约为 20,000~30,000,阳离子表面活性剂为 C_{12,14,16} 烷基二甲基苄基氯化铵的混合物。(操作 2)

——利用二个喷射棒的操作。一个喷射棒用于上述的阳离子混合物,另一个用于阴离子的聚合物 (木质素磺酸钠)。(操作 3)

其处理结果如下:

操作 1:

在整个毛布面上有严重的树脂沉积,大块的树脂在毛布上聚集结渣 (微观测定) 树脂附聚物是不均匀地分布在毛布上,在毛布运行 10—15 分钟后,即可观察到第一个树脂沉积点,在流浆箱中

和不锈钢辊上也发现树脂沉积物。

操作 2:

有较少的树脂沉积。树脂聚集块比较小,而且主要在毛布表面,分布也不均匀,第一个树脂沉积点是在毛布运行约 2 小时后发现的,在流浆箱中也有树脂沉积,但不锈钢辊上树脂沉积物很少。

操作 3:

在毛布上完全没有树脂沉积。即使在毛布运行六小时之后,毛布仍十分干净,在流浆箱中尚有树脂沉积物,但在不锈钢辊上几乎没有任何树脂沉积现象发生。

注意:在流浆箱中的沉积现象是不可避免的,因为树脂在与毛接触之前未曾与聚合物接触,原因是流浆箱内的合成物回水不进行再循环。

实施例 2

设备运转时使用的金属网取自于 Unaform Ltd. of Stubbins Vale Mill, Ramsbottom, Bury, Lancashire, England, BLO ONT 公司生产的一种标准成型网,因此二者的编织结构相同。

合成物回水与实施例 1 中的组份相同。设备运转情况如下:

——不使用任何聚合物的空白操作 (操作 1);

——利用一个喷射棒对一种阳离子聚合物进行涂敷的操作 (Darasperse 7951, 售自 Grace Dearborn 公司,是一种双氰胺/甲醛的缩合物,分子量约为 5,000)。(操作 2)

——利用二个喷射棒的操作。一个喷射棒用于上述相同的阳离子聚合物的喷涂,而另一个则用于阴离子聚合物 (木质素磺酸钠) 的喷涂。(操作 3)

在六个小时内,每种操作的回水温度都控制在 50℃,运转之后,用肉眼对网面进行检测并作出质量评定。

实验结果如下:

操作 1:

在整个网面上有严重的树脂沉积现象,有大块的树脂块聚集在网面上,树脂块的分布不均匀,遍及整个网面。在金属网运行 10~15 分钟后,即观察到第一处树脂结块。在流浆箱和不锈钢辊上也有树脂沉积物出现。

操作 2:

树脂沉积物较少。树脂的结块较小，在网面上的分布也不均匀。第一处树脂结块是在大约运动 3 小时之后才观察到的。在流浆箱中也有树脂沉积物，但不锈钢辊上树脂沉积物较少。

操作 3:

在网面上没有任何树脂沉积物，即使运动六小时之后，网面仍十分干净。流浆箱中仍有树脂沉积，但在不锈钢辊上几乎没有任何树脂沉积物。

注意：在流浆箱内的沉积物是不可避免的，因为在金属网之前，树脂并未与聚合物接触，其原因是流浆箱内的回水并不进行再循环。