



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101755092 A

(43) 申请公布日 2010.06.23

(21) 申请号 200880100080.0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008.07.24

D21H 21/10(2006.01)

(30) 优先权数据

D21H 17/45(2006.01)

11/782,018 2007.07.24 US

D21H 17/68(2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.01.22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/070968 2008.07.24

(87) PCT申请的公布数据

W02009/015255 EN 2009.01.29

(71) 申请人 纳尔科公司

地址 美国伊利诺斯

(72) 发明人 简·B·王成 贾维尔·S·卡多索

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

有限公司 11262

代理人 武晶晶 郑霞

权利要求书 2 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

通过用促进剂—絮凝剂系统使微粒活化来改善造纸工艺的保留性和滤水性的组合物和方法

(57) 摘要

公开了一种用于改善造纸工艺的保留性和滤水性的组合物和方法。当某种量的促进剂与微粒结合使用时,观察到了意想不到的协同效应。任选地,絮凝剂也用于进一步改善所观察到的协同作用。微粒包括无机的阴离子硅质材料或阳离子硅质材料。促进剂包括改性的二烯丙基-N,N-二取代的卤化铵聚合物。絮凝剂包括一种或多种高分子量的、水溶性的阳离子型、阴离子型、非离子型、两性离子或两性聚合物。

1. 一种改善造纸工艺的保留性和滤水性的方法,所述方法包括按照任意顺序向造纸配料中添加下述物质:

(a) 有效量的微粒,其中所述微粒任选地是硅质材料;

(b) 有效量的促进剂或协同效应上有效量的促进剂,其中所述促进剂包括改性的二烯丙基-N,N-二取代的卤化铵聚合物;以及

(c) 任选地,有效量的絮凝剂或协同效应上有效量的絮凝剂,其中所述絮凝剂包括一种或多种具有至少约 3dL/g 的 RSV 的高分子量的、水溶性的阳离子型、阴离子型、非离子型、两性离子或两性聚合物。

2. 如权利要求 2 所述的方法,其中所述微粒具有约 700m²/g 到约 1100m²/g 的表面积;约 20 到约 50 的 S 值;约 13 : 1 到约 17 : 1 的 SiO₂ : M₂O 的摩尔比,其中 M 是 Na 或 K;以及按重量百分比计约 7%到约 16.8%的 SiO₂ 固体水平。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其包括向所述造纸配料中添加基于干配料的约 0.001kg/吨到约 10kg/吨的所述微粒和 / 或添加基于干配料的约 0.01kg/吨到约 10kg/吨的所述促进剂。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述改性的二烯丙基-N,N-二取代的卤化铵聚合物具有约 1 摩尔百分比到约 99 摩尔百分比的阳离子电荷。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述改性的二烯丙基-N,N-二取代的卤化铵聚合物具有约 0.2dL/g 到约 12dL/g 的 RSV 和小于约 7meq/g 聚合物的电荷密度。

6. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述改性的二烯丙基-N,N-二取代的卤化铵聚合物选自由下述物质组成的组:反相乳液聚合物、分散聚合物、溶液聚合物、胶凝聚合物及其组合。

7. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述改性的二烯丙基-N,N-二取代的卤化铵聚合物包括约 30 摩尔百分比到约 70 摩尔百分比的二烯丙基二甲基氯化铵单体和约 70 摩尔百分比到约 30 摩尔百分比的丙烯酰胺单体,且其中所述聚合物具有小于约 7meq/g 聚合物的电荷密度和小于约 10dL/g 的 RSV。

8. 如权利要求 1 所述的方法,其包括向所述造纸配料中添加基于干配料的约 0.005kg/吨到约 10kg/吨的所述絮凝剂。

9. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述絮凝剂选自由下述物质组成的组:丙烯酸二甲氨基乙酯氯代甲烷季盐-丙烯酰胺共聚物;丙烯酸钠-丙烯酰胺共聚物;水解的聚丙烯酰胺聚合物及其组合。

10. 如权利要求 1 所述的方法,其包括在选自由下述点组成的组的点时添加所述微粒:在剪切阶段之前;在剪切阶段之后;在所述促进剂之前;在所述促进剂之后;在所述絮凝剂之前;在所述絮凝剂之后;与所述促进剂同时;与所述絮凝剂同时;与所述促进剂预混合;与所述絮凝剂预混合;以及与所述促进剂和所述絮凝剂预混合。

11. 如权利要求 1 所述的方法,其包括在剪切阶段之后或剪切阶段之前添加所述促进剂和 / 或包括在剪切阶段之后或剪切阶段之前添加所述絮凝剂。

12. 如权利要求 1 所述的方法,其包括在所述造纸工艺的任何阶段中添加所述微粒、所述促进剂和 / 或所述絮凝剂,其中在相同的阶段或不同的阶段中添加每一种组分。

13. 如权利要求 12 所述的方法,其中所述阶段选自由下述阶段组成的组:网下白水、稀

流浆箱流、稀浆料、浓浆料和稀浆料管线。

14. 一种使添加到造纸配料中的硅质微粒活化的方法,所述微粒具有约 $700\text{m}^2/\text{g}$ 到约 $1100\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积和约 20 到约 50 的 S 值,所述方法包括:

(a) 向所述造纸配料中添加有效量的促进剂,其中所述促进剂包括具有约 1 摩尔百分比到约 99 摩尔百分比的阳离子电荷的改性的二烯丙基 -N, N- 二取代的卤化铵聚合物;以及

(b) 任选地,向所述配料中添加协同效应上有效量的絮凝剂,其中所述絮凝剂包括一种或多种具有至少约 $3\text{dL}/\text{g}$ 的 RSV 的高分子量的、水溶性的阳离子型、阴离子型、非离子型、两性离子或两性聚合物,且其中所述絮凝剂选自由丙烯酸二甲氨基乙酯氯代甲烷季盐 - 丙烯酰胺共聚物和丙烯酸钠 - 丙烯酰胺共聚物以及水解的聚丙烯酰胺聚合物组成的组。

15. 一种用于改善造纸配料的保留性和滤水性的组合物,所述组合物包括:

(a) 硅质微粒,其具有约 $700\text{m}^2/\text{g}$ 到约 $1100\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积和约 20 到约 50 的 S 值;

(b) 促进剂,其包括具有约 1 摩尔百分比到约 99 摩尔百分比的阳离子电荷的改性的二烯丙基 -N, N- 二取代的卤化铵聚合物;以及

(c) 任选地,絮凝剂,其包括一种或多种具有至少约 $3\text{dL}/\text{g}$ 的 RSV 的高分子量的、水溶性的阳离子型、阴离子型、非离子型、两性离子或两性聚合物。

通过用促进剂 - 絮凝剂系统使微粒活化来改善造纸工艺的保留性和滤水性的组合物和方法

技术领域

[0001] 本发明通常涉及一种改善造纸工艺的保留性能和滤水性能的方法。更具体地说, 本发明涉及在造纸工艺中与或不与絮凝剂一起添加以使微粒活化的促进剂。本发明特别关于在微粒的存在下添加单独的或与一种或多种高分子量的、水溶性的阳离子型、阴离子型、非离子型、两性离子或两性聚合物絮凝剂相结合的结构改性的二烯丙基 -N, N- 二取代的卤化铵聚合物, 以便改善造纸配料的保留效率和滤水效率。

[0002] 背景

[0003] 造纸工业一直在努力改善纸张质量、提高工艺速度以及降低生产成本。纸或纸板的制造包括生产纤维素木质纤维的含水浆料, 其还可以包含无机矿物填充剂或颜料。将该浆料沉积到移动的网 (wire) 或织物上, 由此通过滤出水而由固体组分形成纸页。此工艺后通常是压榨段和干燥段。在纸页形成工艺之前, 通常向浆料中添加多种有机和无机化学品以降低成本、提高效率和 / 或赋予最终的纸制品特性。

[0004] 通常, 在造纸时, 实现更快速的工艺速度中的限制步骤是在网上使纤维浆料脱水或滤水。根据机器的尺寸和速度, 此步骤在非常短的时间段内去除了大量的水。有效地去除此水是维持工艺速度的关键所在。在网之前, 有时候向纸浆中添加化学品以改善滤水性能和保留性能。这些化学品和化学方案通常被称为保留助剂和 / 或滤水助剂。保留助剂用于在使纸幅滤水和形成纸幅的湍流工艺中增大纸幅内的细配料固体的保留性。如果这些细的固体没有足够的保留性, 那么它们就会损失在工艺流出物中或在循环的白水回路中聚集成过高的浓度, 从而导致生产故障。这些细的固体的保留性不足和吸附到这些固体表面上的化学添加剂的量不成比例通常削弱了纸张质量特征, 诸如不透明度、强度和施胶。

[0005] 已知好几种形式的保留助剂和滤水助剂。例如, Hunter 等人, “TAPPI99 Preparing for the next Millennium (TAPPI 99 为下一个千年做准备)”, 第 3 卷, 第 1345-1352 页, TAPPI Press (1999) 中综述了作为保留助剂和滤水助剂的中等分子量的二烯丙基二甲基氯化铵 / 丙烯酰胺共聚物。美国专利第 6, 605, 674 B1 号中公开了结构改性的阳离子型聚合物的自由基聚合和这些聚合物在造纸工艺中作为保留助剂和滤水助剂的用途。美国专利第 6, 071, 379 号中公开了二烯丙基 -N, N- 二取代的卤化铵 / 丙烯酰胺分散聚合物在造纸工艺中作为保留助剂和滤水助剂的用途。美国专利第 5, 254, 221 号中公开了一种在造纸工艺中使用与高分子量的 (甲基) 丙烯酸二烷基氨基烷基酯季铵盐 / 丙烯酰胺共聚物相结合的低分子量到中等分子量的二烯丙基二甲基氯化铵 / 丙烯酰胺共聚物来增强保留性和滤水性的方法。

[0006] 美国专利第 6, 592, 718 B1 号公开了一种改善造纸配料的保留性和滤水性的方法, 该方法包括向配料中添加二烯丙基 -N, N- 二取代的卤化铵 / 丙烯酰胺共聚物和高分子量的结构改性的水溶性阳离子型聚合物。美国专利第 5, 167, 776 号和第 5, 274, 055 号公开了具有小于约 1, 000nm 的直径的离子的、交联的聚合物微珠以及与高分子量的聚合物或多糖组合的此微珠在改善造纸配料的保留性和滤水性的方法中的用途。

[0007] 尽管如此,还是存在对开发出进一步改善保留性能和滤水性能的新的组合物和工艺,尤其是用在目前正被投入使用的更快且更大的现代化造纸机上的组合物和工艺的持续需求。存在改善机械等级的造纸配料的保留性和滤水性的特定需要。

[0008] 概述

[0009] 因此,此公开内容提供了一种改善造纸配料的保留性和滤水性的新颖的方法。多组分微粒方案,诸如包括胶态二氧化硅或膨润土的那些方案通常用在造纸工业中。所述方法胜过这样的程序。当某种量的促进剂与微粒结合使用时,观察到了意想不到的协同效应。任选地,絮凝剂也用于进一步改善所观察到的协同作用。本发明可以用包括机械配料和化学配料在内的任何类型的造纸配料来实施。

[0010] 在一个方面,本发明包括一种改善造纸工艺的保留性和滤水性的方法。该方法包括向造纸配料中添加有效量的微粒;有效量的促进剂,其中促进剂包括改性的二烯丙基-N,N-二取代的卤化铵聚合物;以及任选地,有效量的絮凝剂,其中絮凝剂包括一种或多种具有至少约 3dL/g 的 RSV 的高分子量的、水溶性的阳离子型、阴离子型、非离子型、两性离子或两性聚合物。

[0011] 在另一个方面,本发明包括一种使添加到造纸配料中的硅质微粒活化的方法。该微粒具有约 $700\text{m}^2/\text{g}$ 到约 $1100\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积和约 20 到约 50 的 S 值。该方法包括向造纸配料中添加有效量的促进剂和有效量的絮凝剂。促进剂包括具有约 1 摩尔百分比到约 99 摩尔百分比的阳离子电荷的改性的二烯丙基-N,N-二取代的卤化铵聚合物。絮凝剂包括一种或多种具有至少约 3dL/g 的 RSV 的高分子量的、水溶性的阳离子型、阴离子型、非离子型、两性离子或两性聚合物。

[0012] 在另一个方面,本发明提供了一种用于改善造纸配料的保留性和滤水性的组合物。该组合物包括硅质微粒、促进剂和任选的絮凝剂。微粒优选具有约 $700\text{m}^2/\text{g}$ 到约 $1100\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积和约 20 到约 50 的 S 值。促进剂的优选实施方案包括具有约 1 摩尔百分比到约 99 摩尔百分比的阳离子电荷的改性的二烯丙基-N,N-二取代的卤化铵聚合物。任选的絮凝剂包括一种或多种具有至少约 3dL/g 的 RSV 的高分子量的、水溶性的阳离子型、阴离子型、非离子型、两性离子或两性聚合物。

[0013] 此处描述另外的特征和优势,且从下面的详细描述和实施例中,另外的特征和优势将变得明显。

[0014] 详细描述

[0015] “造纸工艺”意指由纸浆制造纸制品的方法。这种工艺通常包括形成含水的纤维素造纸配料、滤去配料的水以形成纸页以及干燥纸页。可以按照本领域的技术人员通常已知的任何合适的方式来实施形成造纸配料、滤水和干燥的步骤。

[0016] 本发明的微粒可以包括任何类型的合适的微粒。优选的微粒类似于美国专利第 6,486,216 B1 号中描述的那些微粒,该专利在此以引用方式全文并入。这种微粒包括呈稳定的水溶胶形式的胶态二氧化硅。微粒通常具有约 $700\text{m}^2/\text{g}$ 到约 $1100\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积和约 20 到约 50 的 S 值。胶态二氧化硅可以或不可以被表面处理,且可以包括约 13.0 : 1 到约 17.0 : 1 的 SiO_2 对 Na_2O 、 K_2O 或类似物的摩尔比。水溶胶中的 SiO_2 固体水平通常为约 7% 到约 16.80%。此类型的微粒可以从 Naperville, IL 的 **Nalco Company®** 购得。

[0017] 在一个实施方案中,微粒包括合成的金属硅酸盐,诸如描述在题目为“USE OF

STARCH WITH SYNTHETIC METAL SILICATES FOR IMPROVING A PAPERMAKING PROCESS (淀粉与合成的金属硅酸盐用于改善造纸工艺的用途)”的美国专利申请第 2007/0062659 A1 号中的那些合成的金属硅酸盐,该专利申请在此以引用方式全文并入。这种合成的金属硅酸盐具有下面的式: $(Mg_{3-x}Li_x)Si_4Na_{0.33}[F_y(OH)_{2-y}]_2O_{10}$; 其中 x 是 0 到 3.0 且 y 是 0.01 到 2.0。这些硅酸盐通常是通过在矿化剂的存在下,将硅酸盐与锂盐、镁盐和 / 或氟化物盐简单地结合,然后使所得到的混合物经受水热条件来制备的。举个例子,可以在水溶液中将二氧化硅溶胶凝胶与氢氧化镁和氟化锂结合,然后回流两天以得到优选的合成的金属硅酸盐。(参见 Industrial & Chemical Engineering Chemistry Research(1992), 31(7), 1654, 该文献在此以引用方式并入)。硅酸盐可以从 **Nalco Company®**, Naperville, IL60563 购得。

[0018] 在一个实施方案中,膨润土用作微粒。“膨润土”包括商业上称作膨润土或膨润土型粘土(即,阴离子型膨胀粘土,诸如海泡石(sepiolite)、绿坡缕石和蒙脱石)的材料中的任一种。此外,美国专利第 4, 305, 781 号中描述的膨润土是合适的。优选的膨润土是粉末状膨润土在水中的水合悬浮液。粉末状膨润土可以 **Nalbrit®** 从 **Nalco Company®** 购得。

[0019] 在另一个实施方案中,还可以使用分散的二氧化硅。代表性的分散的二氧化硅具有约 1 纳米 (nm) 到约 100nm, 优选约 2nm 到约 25nm, 且更优选约 2nm 到约 15nm 的平均粒径。此分散的二氧化硅可以呈以下形式:胶态的硅酸、二氧化硅溶胶、热解法二氧化硅、聚集的硅酸、二氧化硅凝胶、沉淀的二氧化硅和如在美国专利第 6, 270, 627 B1 号中描述的所有物质。

[0020] 在可选择的实施方案中,微粒可以包括任何合适的无机阴离子或阳离子的微粒。代表性的示例是硅质材料,诸如合成的基于二氧化硅的颗粒、天然存在的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、阳离子二氧化硅、铝硅酸盐、聚铝硅酸盐、硼硅酸盐、聚硼硅酸盐、沸石、膨胀粘土、类似物以及组合。此硅质材料也可以呈阴离子微粒材料的形式。如果膨胀粘土用作微粒材料,那么其通常是膨润土型粘土。优选的粘土是在水中可膨胀的且包括天然的水可膨胀的粘土或可改性的粘土,诸如通过离子交换以使它们是水可膨胀的。示例性的水可膨胀的粘土包括但不限于,锂蒙脱石、绿土、蒙脱石、绿脱石、皂石、锌蒙脱石、海泡石组(hormites)、绿坡缕石和海泡石。

[0021] 优选地,将约 0.001kg/吨到约 10kg/吨的量的微粒添加到造纸配料中。更优选地,用量是约 0.01kg/吨到约 5kg/吨。最优选地,添加基于干配料的约 0.1kg/吨到约 2kg/吨的微粒。

[0022] 在一个优选的实施方案中,本发明的促进剂是改性的二烯丙基 -N, N- 二取代的卤化铵聚合物。即,一种或多种二烯丙基 -N, N- 二取代的卤化铵单体与一种或多种丙烯酰胺单体的聚合物。制备这种聚合物的示例描述在题目都为“METHOD OF PREPARING DIALLYL-N, N-DISUBSTITUTED AMMONIUM HALIDE POLYMERS (制备二烯丙基 -N, N- 二取代的卤化铵聚合物的方法)”的美国专利申请第 2006/0084772 A1 号和第 2006/0084771 A1 号(每一个专利申请都在此以引用方式全文并入,每一个专利的文本在此被部分再现)中。然而,应该理解,任何合适的方法都可以用于制备本发明的聚合物。

[0023] 对优选的聚合物来说,“二烯丙基 -N, N- 二取代的卤化铵单体”通常意指式 $[(H_2C = CHCH_2)_2N^+R_4R_5X^-]$ 的单体。R₄ 和 R₅ 独立地是 C₁-C₂₀ 烷基、芳基或芳烷基,且 X 是阴离子抗衡离子。代表性的阴离子抗衡离子包括卤素、硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐以及类似物。优选的

阴离子抗衡离子是卤素。优选的二烯丙基 -N,N- 二取代的卤化铵单体是二烯丙基二甲基氯化铵。

[0024] 在一个实施方案中, 聚合物是交联的。在此实施方案中, 数均粒径是至少约 1,000nm。在另一个实施方案中, 聚合物是未交联的。未交联的聚合物通常具有至少约 100nm 的数均粒径。代表性的优选的改性的二烯丙基 -N,N- 二取代的卤化铵聚合物包括反相乳液聚合物、分散聚合物、溶液聚合物和胶凝聚合物。

[0025] “RSV”表示比浓粘度。根据 Paul J. Flory, “Principles of Polymer Chemistry (聚合物化学原理)”, Cornell University Press, Ithaca, NY © 1953, 第 VII 章, “Determination of Molecular Weights (分子量的确定)”, 第 266-316 页, 在一系列基本上线性的且充分溶剂化的聚合物同系物中, 稀聚合物溶液的“比浓粘度 (RSV)”的测量结果是聚合物链长和平均分子量的指示。RSV 是在给定的聚合物浓度和温度下测量的, 并如下计算:

$$[0026] \quad RSV = \frac{[(\frac{\eta}{\eta_0}) - 1]}{c}$$

[0027] η = 聚合物溶液的粘度;

[0028] η_0 = 溶剂在相同温度下的粘度;

[0029] c = 聚合物在溶液中的浓度。

[0030] 浓度单位“ c ”是 (克 /100ml 或 g/ 分升)。因此, RSV 的单位是 dL/g。在本专利申请中, 除非指定, 否则 1.0 摩尔的硝酸钠溶液用于测量 RSV。在此溶剂中的聚合物浓度是 0.045g/dL。此 RSV 是在 30°C 下进行测量的。使用 Cannon Ubbelohde 半微量稀释粘度计 (规格 75) 来测量粘度 η 和 η_0 。将粘度计以完全竖直的位置安装在调节到 30 ± 0.02°C 的恒温浴中。对此处描述的聚合物来说, 计算 RSV 的典型的固有误差是约 2dL/g。当一系列内的两种聚合物同系物具有类似的 RSV 时, 这是聚合物具有类似分子量的一个指示。

[0031] “IV”表示特性粘度, 其是外推到无限稀释的极限的 RSV, 无限稀释是当聚合物的浓度等于 0 时。

[0032] “反相乳液聚合物”意指油包水的聚合物乳液, 其包括根据本发明的呈水相的阳离子型、阴离子型、两性、两性离子或非离子型聚合物、油相的烃油和油包水乳化剂。反相乳液聚合物是烃连续的 (hydrocarboncontinuous), 且水溶性聚合物分散在烃基质内。反相乳液聚合物随后可以通过使用剪切、稀释以及通常使用另一种表面活性剂来从颗粒中释放聚合物而被“逆转”或活化使用。参见美国专利第 3,734,873 号, 其在此通过引用方式并入。高分子量的反相乳液聚合物的代表性的制备描述在美国专利第 2,982,749 号; 第 3,284,393 号; 和第 3,734,873 号中。还参见 Hunkeler 等人, “Mechanism, Kinetics and Modeling of the Inverse-Microsuspension Homopolymerization of Acrylamide (丙烯酰胺的反相-微悬浮液均聚反应的机理、动力学和建模)”, Polymer, 第 30(1) 卷, 第 127-42 页 (1989); 和 Hunkeler 等人, “Mechanism, Kinetics and Modeling of Inverse-Microsuspension Polymerization: 2. Copolymerization of Acrylamide with Quaternary Ammonium Cationic Monomers (反相-微悬浮液聚合的机理、动力学和建模: 2. 丙烯酰胺与季铵阳离子单体的共聚合)”, Polymer, 第 32(14) 卷, 第 2626-40 页 (1991)。

[0033] 水相是通过将一种或多种水溶性的单体和诸如无机盐、螯合剂、pH 缓冲液以及类

似物的任何聚合添加剂混合在水中来制备的。油相是通过将惰性的烃液体与一种或多种油溶性的表面活性剂混合在一起来制备的。表面活性剂混合物应该具有确保形成稳定的油连续乳液的亲水亲油平衡 (HLB)。用于油包水乳液聚合的合适的表面活性剂是市售的, 它们被汇集在 North American Edition of McCutcheon's Emulsifiers & Detergents 中。油相可能需要被加热以确保形成均匀的油溶液, 且然后, 将油相加装到配备有混合器、热电偶、氮气吹扫管和冷凝器的反应器中。将水相添加到包含油相的反应器中, 且剧烈搅拌以形成乳液。将所得到的乳液加热至期望的温度, 用氮气吹扫, 并添加自由基引发剂。在期望的温度下, 在氮气气氛中搅拌反应混合物若干小时。当反应完成时, 将油包水乳液聚合物冷却至室温, 其时可以添加任何期望的后聚合添加剂, 诸如抗氧化剂, 或高 HLB 的表面活性剂 (诸如美国专利第 3, 734, 873 号中描述的)。

[0034] 所得到的反相乳液聚合物是自由流动的液体。油包水乳液聚合物的水溶液可以通过在高 HLB 表面活性剂 (诸如美国专利第 3, 734, 873 号中描述的) 的存在下, 向水中添加期望量的反相乳液聚合物且剧烈混合来产生的。

[0035] “分散聚合物”意指聚合物的细颗粒在含水的盐溶液中的分散体, 其是通过借助搅拌使单体在含水的盐溶液中聚合来制备的, 所得到的聚合物在含水的盐溶液中是不溶的。参见美国专利第 5, 708, 071 号; 第 4, 929, 655 号; 第 5, 006, 590 号; 第 5, 597, 859 号; 第 5, 597, 858 号; 以及 EP 专利第 657, 478 号和第 630, 909 号。

[0036] 在用于制备分散聚合物的典型步骤中, 将包含一种或多种无机盐或疏水性盐、一种或多种水溶性单体、诸如加工助剂、螯合剂、pH 缓冲液的任何聚合添加剂以及水溶性稳定剂聚合物的水溶液加装到配备有混合器、热电偶、氮气吹扫管和水冷凝器的反应器中。剧烈地混合单体溶液, 并将其加热至期望的温度, 且然后添加引发剂。用氮气吹扫溶液, 同时维持温度和混合若干小时。在此时间之后, 将混合物冷却至室温, 且向反应器中加装任何后聚合添加剂。水溶性聚合物的水连续分散体是自由流动的液体, 且产物粘度通常是在低剪切下测量的 100cP-10, 000cP。

[0037] 在用于制备溶液聚合物和胶凝聚合物的典型步骤中, 制备了包含一种或多种水溶性单体和诸如螯合剂、pH 缓冲液以及类似物的任何另外的聚合添加剂的水溶液。将此混合物加装到配备有混合器、热电偶、氮气吹扫管和水冷凝器的反应器中。剧烈地混合该溶液, 并将其加热至期望的温度, 且然后添加一种或多种聚合引发剂。用氮气吹扫溶液, 同时维持温度和混合若干小时。通常, 在此时段期间, 溶液的粘度通常会增大。在聚合完成后, 将反应器内容物冷却至室温, 且然后转移以便储存。溶液聚合物的粘度和胶凝聚合物的粘度广泛变化, 且这取决于活性聚合物组分的浓度和分子量。可以干燥溶液聚合物 / 胶凝聚合物以得到粉末。

[0038] 在本发明的一个优选方面中, 改性的二烯丙基 -N, N- 二取代的卤化铵聚合物具有约 0. 2dL/g 到约 12dL/g 或约 1dL/g 到约 10dL/g 的 RSV 和小于约 7meq/g 聚合物的电荷密度。

[0039] 在另一个优选的方面, 二烯丙基 -N, N- 二取代的卤化铵聚合物具有约 1 摩尔百分比到约 99 摩尔百分比或约 20 摩尔百分比到约 80 摩尔百分比的阳离子电荷密度。

[0040] 在另一个优选的方面, 改性的二烯丙基 -N, N- 二取代的卤化铵聚合物包括约 30 摩尔百分比到约 70 摩尔百分比的二烯丙基二甲基氯化铵单体和约 70 摩尔百分比到约 30 摩

尔百分比的丙烯酰胺单体,该聚合物具有小于约 6meq/g 聚合物的电荷密度和小于约 8dL/g 的 RSV。

[0041] 在一个实施方案中,微粒和改性的二烯丙基 -N, N- 二取代的卤化铵聚合物与有效量的一种或多种阳离子型、阴离子型、非离子型、两性离子或两性聚合物絮凝剂结合使用,以便增强造纸配料的保留性和滤水性。

[0042] 合适的絮凝剂通常具有超过 1,000,000 且通常超过 5,000,000 的分子量。聚合的絮凝剂通常是通过下述方式产生的:通过一种或多种阳离子单体、阴离子单体或非离子单体的烯类加成聚合;通过一种或多种阳离子单体与一种或多种非离子单体的共聚合;通过一种或多种阴离子单体与一种或多种非离子单体的共聚合;通过一种或多种阳离子单体与一种或多种阴离子单体以及任选的一种或多种非离子单体的共聚合以产生两性聚合物;或通过一种或多种两性离子单体和任选的一种或多种非离子单体的聚合以形成两性离子聚合物。一种或多种两性离子单体和任选的一种或多种非离子单体也可以与一种或多种阴离子单体或阳离子单体共聚合以使两性离子聚合物带阳离子电荷或阴离子电荷。

[0043] 虽然可以使用阳离子单体来形成阳离子型聚合物絮凝剂,但是还可以使某些非离子型烯类加成聚合物发生发应以产生带阳离子电荷的聚合物。此类型的聚合物包括通过聚丙烯酰胺与二甲胺和甲醛的反应以产生曼尼希 (Mannich) 衍生物来制备的那些聚合物。类似地,虽然可以使用阴离子单体来形成阴离子型聚合物絮凝剂,但是还可以使某些非离子型烯类加成聚合物改性以形成带阴离子电荷的聚合物。此类型的聚合物包括,如通过聚丙烯酰胺的水解来制备的那些聚合物。

[0044] 絮凝剂可以以固体形式、作为水溶液、作为油包水乳液或作为水中的分散体被使用。代表性的阳离子型聚合物包括(甲基)丙烯酰胺与甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEM)的共聚物 and 三元共聚物;丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEA);丙烯酸二乙氨基乙酯(DEAEA);甲基丙烯酸二乙氨基乙酯(DEAEM);或由硫酸二甲酯、氯代甲烷或苄基氯形成的它们的季铵形式。在可选择的实施方案中,絮凝剂包括丙烯酸二甲氨基乙酯氯代甲烷季盐(dimethylaminoethylacrylate methyl chloride quaternary salt)-丙烯酰胺共聚物和丙烯酸钠-丙烯酰胺共聚物以及水解的聚丙烯酰胺聚合物。

[0045] 在本发明的一个优选方面,絮凝剂具有至少约 3dL/g、至少约 10dL/g 或至少约 15dL/g 的 RSV。在一个实施方案中,絮凝剂包括丙烯酸二甲氨基乙酯氯代甲烷季盐-丙烯酰胺共聚物和 / 或丙烯酸钠-丙烯酰胺共聚物以及水解的聚丙烯酰胺聚合物。

[0046] 促进剂和聚合物絮凝剂的有效量取决于特定的造纸配料的特征,且可以容易由造纸领域的普通技术人员确定。在一个实施方案中,以协同效应的有效量添加促进剂。促进剂的典型用量是约 0.01 到约 10, 优选约 0.05 到约 5 且更优选约 0.1 到约 1kg 聚合物活性物 / 吨配料中的固体。

[0047] 类似地,絮凝剂的有效量也取决于特定的造纸配料的特征,且可以容易由造纸领域的普通技术人员确定。在一个实施方案中,以协同效应的有效量添加有效量的絮凝剂。聚合物絮凝剂的典型用量是约 0.005 到约 10, 优选约 0.01 到约 5 且更优选约 0.05 到约 1kg 聚合物活性物 / 吨配料中的固体。

[0048] 应该理解,可以按照任何合适的顺序且在任何合适的阶段向造纸配料中添加每一种所述组分。添加微粒、促进剂和聚合物絮凝剂的顺序和方法并不是关键的,且可以容易由

造纸领域的普通技术人员确定。每一种组分可以按照诸如纯形式、粉末、浆料或溶液的任何形式添加到造纸系统中。用于各组分的优选的主要溶剂是水,但并不限于水,而是可以使用任何合适的溶剂。而且,本发明的各组分可以与其他纸浆和诸如淀粉、填料、二氧化钛、消泡剂、湿强度树脂和施胶助剂的造纸添加剂相容。

[0049] 可以同时或以有序的方式将本发明的各组分添加到造纸系统中。这些组分可以预先被混合的方式或作为单独的组分被添加;且可以被直接添加到纸浆配料中或间接地如通过流浆箱被添加。可以在添加促进剂和/或絮凝剂之前、同时或之后添加微粒。例如,在剪切阶段(如,泵送、混合、清洁或筛分阶段)之前,以正向添加顺序添加促进剂和任选的絮凝剂,并在剪切阶段之后,添加微粒。在反向添加顺序中,在剪切阶段之前,添加微粒,而在剪切阶段之后,添加促进剂和任选的絮凝剂。这种顺序可以被进一步阐释在下面的实施例中。

[0050] 下述内容是优选的、代表性的添加方法。在一个优选的添加方法中,例如,分别将絮凝剂和促进剂添加到稀浆料和/或流浆箱中。在另一个优选的添加方法中,分别将絮凝剂和促进剂添加到稀浆料中,且先添加絮凝剂,然后是促进剂。在另一个优选的添加方法中,将促进剂添加到网下白水(如,添加浓浆料之前的风扇式泵的吸入侧)中,而将絮凝剂添加到稀浆料管线中。在另一个优选的添加方法中,将促进剂添加到稀释的流浆箱流中,而将絮凝剂添加到稀浆料管线中。在另外的优选的添加方法中,将促进剂添加到浓浆料(如,调浆箱、纸机浆池或混合浆池)中,然后在稀浆料管线中添加絮凝剂。

实施例

[0051] 通过参考下面的实施例可以更好地理解前述内容,各实施例预期是阐释性的目的,而不是预期限制本发明的范围。

[0052] 在下面的实施例中,使用了下面的组合物。应该理解,每一种组合物可以可选择地包括所述组分的纯溶液或具有一种或多种其他组分的非均相溶液。絮凝剂是丙烯酰胺-丙烯酸二甲氨基乙酯氯代甲烷四共聚物的阳离子型聚合物水溶液(CAS注册号69418-26-4;可从Naperville, IL的Nalco Company®获得)。促进剂是丙烯酰胺-二烯丙基-二甲基-氯化铵共聚物的阳离子型聚合物水溶液(CAS注册号26590-05-6;可从Nalco Company®获得)。微粒是胶态二氧化硅的水溶液(CAS注册号7631-86-9;可从Nalco Company获得)。Percol® 47是商品(可从Ciba Specialty Chemicals获得)。对所有实施例来说,组合物用量是基于1,000kg(即,1吨)干配料。

[0053] 实施例 1

[0054] 使用由Mutek(BTG, Herrching, Germany)制造的型号为DFS-03的动态过滤系统来实施重力滤水测试。在滤水测量过程中,搅拌室填充有1升的新闻纸浆料并在添加如表1所述的各种组合物的过程中,使其经受约1,000rpm的剪切。使浆料通过25目的筛滤水60秒且在滤水时段之后,确定滤液质量(以g表示)。表2显示了新闻纸配料中不同微粒克数的重力滤水结果。

[0055] 表 1

[0056]

DFS-3 滤水测试条件	
混合速度	1,000 rpm
筛子	25 目
剪切时间	30 秒
试样量	1,000 ml
滤水时间	60 秒
添加顺序	
t = 0 秒	开始
t = 10 秒	絮凝剂
t = 15 秒	微粒或促进剂 (反向添加)
t = 20 秒	絮凝剂或絮凝剂/促进剂 (预混合)
t = 25 秒	微粒或促进剂 (正向添加)
t = 30 秒	滤水
t = 60 秒	停止

[0057] 表 2

[0058]

组合物用量 (kg/吨)	添加方法	滤液质量 (g)
絮凝剂 (0.75) 促进剂 (1.0)	单独	240.2
Percol® 47 (0.25) 膨润土 (2.0)	单独	247.2
絮凝剂 (0.75) 微粒 (2.0)	正向 添加	235.2
微粒 (2.0) 絮凝剂 (0.75)	反向 添加	212.5
[絮凝剂 (0.75) 和促进剂 (1.0) 预混合] 微粒 (2.0)	正向 添加	306.6
微粒 (2.0)	反向	257.2

[0059]

[絮凝剂 (0.75) 和促进剂 (1.0) 预混合]	添加	
-----------------------------	----	--

[0060] 实施例 2

[0061] LWC(低重量涂布的)纸浆的滤水条件是从新闻纸配料的滤水条件略微改动的,其显示在表 3 中。不同微粒方案的滤液质量结果显示在表 4A 和表 4B 中。

[0062] 表 3

[0063]

DFS-3 滤水测试条件	
混合速度	800 rpm
筛子	25 目
剪切时间	30 秒
试样量	1,000 ml
滤水时间	90 秒
添加顺序	
t = 0 秒	开始
t = 10 秒	絮凝剂
t = 15 秒	微粒或促进剂 (反向添加)
t = 20 秒	絮凝剂或絮凝剂/促进剂 (预混合)
t = 25 秒	微粒或促进剂 (正向添加)
t = 30 秒	滤水
t = 120 秒	停止

[0064] 表 4A

[0065]

组合物用量 (kg/ 吨)	添加方法	滤液质量 (g)
絮凝剂 (0.5)	单独	345.5
絮凝剂 (0.5) 促进剂 (1.0)	预混合	359.9
絮凝剂 (0.5) 微粒 (5.0)	正向 添加	400.4
[絮凝剂 (0.5) 和促进剂 (1.0) 预混合] 微粒 (5.0)	正向 添加	465.6
絮凝剂 (0.5) 膨润土 (2.0)	正向 添加	426.4

[0066] 表 4B

[0067]

组合物用量 (kg/ 吨)	添加方法	滤液质量 (g)
絮凝剂 (0.5)	单独	334.6
絮凝剂 (0.5) 促进剂 (1.0)	预混合	351.0
微粒 (2.0)	反向	336.4

组合物用量 (kg/ 吨)	添加方法	滤液质量 (g)
絮凝剂 (0.5)	添加	
微粒 (2.0) [絮凝剂 (0.5) 和促进剂 (1.0) 预混合]	反向 添加	370.8
[絮凝剂 (0.5) 和促进剂 (1.0) 预混合] 微粒 (2.0)	正向 添加	383.9

[0068]

[0069] 实施例 4

[0070] 根据 TAPPI 测试方法 T261cm-94(在此以引用方式并入) 中描述的过程, 使用动态滤水仪 (DDJ) (也称为 “Britt Jar”) 来进行保留性能的比较。结果表示为首过留着率 (First Pass Retention) (FPR) 和首过留灰率 (FirstPass Ash Retention) (FPAR)。更高的 FPR 和 FPAR 值表明了填料和细料的保留性增强。表 5 解释了测试条件, 且表 6 显示出 LWS 配料中不同微粒方案的结果。

[0071] 表 5

动态滤水仪测试条件	
混合速度	1000 rpm
筛子	125 - P
试样量	500 ml
添加顺序	
t = 0 秒	开始
t = 10 秒	促凝剂
t = 15 秒	微粒或促进剂 (反向添加)
t = 20 秒	絮凝剂或絮凝剂/促进剂 (预混合)
t = 25 秒	微粒或促进剂 (正向添加)
t = 30 秒	开启滤水阀并收集滤液
t = 60 秒	停止收集滤液

[0072]

[0073] 表 6

组合物用量 (kg/吨)	添加方法	% FRP	% FPAR
絮凝剂 (0.75) 促进剂 (1.0)	预混合	77.6	63.5
Percol® 47 (0.25) 膨润土 (2.0)	单独	72.68	52.5
絮凝剂 (0.75) 微粒 (2.0)	正向 添加	77.05	59.2
微粒 (2.0) 絮凝剂 (0.75)	反向 添加	74.34	58.7
[絮凝剂 (0.75) 和促进剂 (1.0) 预混合]	正向	81.81	70.9

[0074]

	微粒 (2.0)	添加		
[0075]	微粒 (2.0) [絮凝剂 (0.75) 和促进剂 (1.0) 预混合]	反向 添加	79.11	62.5

[0076] 应该理解,可以对所述发明做出各种变化和修改,而并不偏离本发明的主旨和范围且不会削弱本发明的预期的优势。因此,期望这样的变化和修改由所附权利要求覆盖。