(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104093902 B
(45)授权公告日 2017.09.08

(21)申请号 201380007658.9

(22)申请日 2013.01.31

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104093902 A

(43)申请公布日 2014.10.08

(66)本国优先权数据
PCT/CN2012/070821 2012.02.01 CN

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.08.01

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2013/051921 2013.01.31

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/113823 EN 2013.08.08

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国路德维希港

(72)发明人 C·A·格雷 A·摩尔曼-施米茨 H·迈克斯纳 L·M·桑切斯 赛罗 C·耶恩-朗迪 T·穆伦伯恩德

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
代理人 王丹丹 刘金辉

(51)Int.Cl.
D21H 21/10(2006.01)

审查员 李轲

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

纸和纸板的制造方法

(57)摘要

本发明涉及一种制造纸或纸板的方法，其中提供纤维素稀料并使其经受一个或多个剪切阶段，随后经移动筛沥干形成干燥的纸页，其中该方法使用施加至稀料的保留体系，其中所述保留体系包含以下组分：i)不同阳离子聚合物的共混物，和ii)微粒材料，其中阳离子聚合物的共混物包含：a)电荷密度为至少3mEq/g，摩尔量大于700,000Da的阳离子聚合物，b)电荷密度低于3mEq/g，本征粘度为至少3dl/g的阳离子聚合物，其中将保留体系的一种组分在最后的剪切阶段之后计量加入稀料中并将另一种组分在最后的剪切阶段之前计量加入稀料中。

CN 104093902 B

1.一种制造纸或纸板的方法，其中提供纤维素稀料并使其经受一个或多个剪切阶段，随后经移动筛沥干形成干燥的纸页，其中所述方法使用施加至稀料的保留体系，其中所述保留体系包含以下组分：

i)不同阳离子聚合物的共混物，和

ii)微粒材料，

其中阳离子聚合物的共混物包含：

a)电荷密度为至少3mEq/g，摩尔量大于700,000Da的阳离子聚合物，

b)电荷密度低于3mEq/g，本征粘度为至少3dl/g的阳离子聚合物，

其中将保留体系的一种组分在最后的剪切阶段之后计量加入稀料中并将另一种组分在最后的剪切阶段之前计量加入稀料中，其中将i)阳离子聚合物的共混物在最后的剪切阶段之前计量加入稀料中和将ii)微粒材料在最后的剪切阶段之后计量加入稀料中。

2.根据权利要求1的方法，其中a)电荷密度为至少3mEq/g，摩尔量大于700,000Da的阳离子聚合物选自聚乙烯亚胺、聚胺、聚乙烯胺和部分水解的聚乙烯基羧酰胺。

3.根据权利要求1的方法，其中b)电荷密度低于3mEq/g，本征粘度为至少3dl/g的阳离子聚合物为以下的共聚物：

bi)水溶性阳离子烯属不饱和单体，其选自二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酸酯的季盐或酸式盐，二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺的季盐或酸式盐，以及二烷基二烯丙基卤化铵；

bii)水溶性非离子烯属不饱和单体，其选自丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。

4.根据权利要求2的方法，其中b)电荷密度低于3mEq/g，本征粘度为至少3dl/g的阳离子聚合物为以下的共聚物：

bi)水溶性阳离子烯属不饱和单体，其选自二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酸酯的季盐或酸式盐，二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺的季盐或酸式盐，以及二烷基二烯丙基卤化铵；

bii)水溶性非离子烯属不饱和单体，其选自丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。

5.根据权利要求1-4中任一项的方法，其中ii)微粒材料选自基于二氧化硅的颗粒、聚硅酸盐、铝硅酸盐、聚铝硅酸盐、硼硅酸盐、聚硼硅酸盐、沸石、膨润土、蒙脱石、蒙脱土、皂石、纤维棒石、绿坡缕石、海泡石、粒度低于750nm的阴离子交联聚合物微粒以及纳米纤维素。

6.根据权利要求5的方法，其中ii)微粒材料选自绿脱石、锂蒙脱石、锌蒙脱石和二氧化硅微凝胶。

7.根据权利要求5的方法，其中ii)微粒材料选自胶态二氧化硅、二氧化硅凝胶和阳离子二氧化硅。

纸和纸板的制造方法

[0001] 本发明涉及一种使用保留体系，由纤维素悬浮液制造纸和纸板的方法。

[0002] 众所周知，制造纸的方法包括：通过聚合物助留剂的加入使纤维素稀料絮凝，随后通过移动筛(常称作机械丝网)沥干絮凝的悬浮液并随后形成湿的纸页，随后将其干燥。

[0003] 为提高纸的产量，许多现代造纸机器在较高速度下操作。由于机器速度增加的原因，现在主要着重于沥干和提供增强沥干的保留体系。然而，已知的是，提高沥干之前立即加入的聚合物助留剂的分子量往往会提高沥干速度但损害成形。通过加热单一的聚合物助留剂难以获得保留、沥干、干燥和成形的最佳平衡且因此一般依次加入两种单独的材料。

[0004] EP-A-235893提供了一种其中在剪切阶段之前，将水溶性的，基本线性的阳离子聚合物施加至造纸料，随后在剪切阶段之后通过引入膨润土再絮凝的方法。该方法提供了增强的沥干以及良好的成形和保留。这种以**Hydrocol®**(商标)由BASF购得的方法在超过二十年来已经证明是成功的。

[0005] 对于宽范围内的造纸等级，包括箱板纸和折叠箱纸板生产而言，这种造纸的**Hydrocol®**(商标)体系是非常有效的微粒体系。这种体系的益处包括高的保留水平，良好的沥干，良好的成形，良好的机器清洁，良好的流动性和成本效率体系。

[0006] 随后，已经进行了各种尝试，通过对一种或多种组分进行微调以对该主题提供变化。

[0007] EP-A-335575描述了一种如下方法：其中将选自阳离子淀粉和高分子量的水溶性阳离子聚合物的主聚合物加入纤维素悬浮液，随后使悬浮液通过一个或多个剪切阶段，随后加入选自膨润土和胶态二氧化硅的无机材料。在该体系中，将低分子量的阳离子聚合物在主聚合物加入之前加入悬浮液中。应指出的是，所述低分子量聚合物的分子量通常低于500,000且通常大于50,000，常常大于100,000。所建议的低分子量阳离子聚合物包括聚乙烯亚胺、聚胺、双氰胺-甲醛的聚合物、二甲基二烯丙基氯化铵的聚合物和共聚物、二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酸酯的聚合物和共聚物以及二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺的聚合物和共聚物(通常均作为酸加成或季铵盐)。据说该方法改进了其中存在大量沥青的方法或具有高的阳离子需求的方法。

[0008] 该类型方法的另一发展随后公开在EP-A-910701中，其中将两种不同的水溶性阳离子聚合物依次加入纸浆中，随后使纸浆经受至少一个剪切阶段，随后加入膨润土、胶态二氧化硅或粘土。具体而言，将摩尔量超过500,000的聚乙烯亚胺或含5000-3,000,000摩尔量的乙烯胺基团的聚合物加入纸浆以及随后的高分子量阳离子聚丙烯酰胺。

[0009] EP-A-752496公开了一种造纸方法，其中将分子量低于700,000的低分子量阳离子聚合物和阳离子和/或两性的高分子量聚合物同时加入具有阴离子无机颗粒，如二氧化硅或膨润土的稀料中，其中所述颗粒计量加入稀料悬浮液中。所述低分子量阳离子聚合物包括聚乙烯亚胺和聚乙烯胺。聚合物通常分开加入，尽管应指出的是，这两种阳离子聚合物可以混合物加入。还应指出的是，聚合物可在剪切阶段之前加入，尽管并未说明确切的加入点。应说明的是，与其中所述高分子量阳离子或两性聚合物单独与阴离子无机颗粒一起使

用的方法相比，该方法导致改进的沥干和/或保留。

[0010] US 6103065公开了一种造纸方法，其中包括在高剪切的最后点之后将至少一种高电荷密度的分子量为100,00-2,000,000，电荷密度超过4mEq/g的阳离子聚合物加入纸料中，且或者同时或者随后加入至少一种分子量超过2,000,000，电荷密度低于4mEq/g的聚合物。在这两种聚合物之后将可溶胀的膨润土加入纸料。所述高电荷密度聚合物可为由乙烯胺生成的聚乙烯亚胺均聚物或共聚物或聚合物。该文献指出，该方法通过使用较少量聚合物以及改进压榨部位脱水性而改进了常规膨润土程序，其中改进压榨部位脱水性增加了进入干燥器的固体，从而减少了干燥需求。然而，在造具有黄变倾向的高级纸时，该方法常出现缺点。

[0011] 许多常规微粒体系的特定缺点为沥干增加的同时往往伴随着保留增加。尽管这在几年前可能被认为是优点，但对于现代的高速造纸机，非常高的沥干可能是一个缺点。对夹网式造纸机和多层长网造纸机就是这种情况。折叠箱纸板通常在多层长网造纸机上生产，其中主层片为中间层(通常约150-400g/m^2)。这些级别的要求为对较低纸重的良好保留和对高纸重的良好沥干。然而在绝大多数情况下，对较高纸重的纸页而言，因为这些沥干限制，必须降低造纸机速度。在仅增加助留剂组分的许多情况下，在丝网上沥干可得以改进，但在压机中释放的水往往减少。此外，成形也可能受到不利影响。

[0012] 希望提供一种改进的制造纸和纸板的方法。此外，希望克服上述缺点。

[0013] 根据本发明，我们提供了一种制造纸或纸板的方法，其中提供纤维素稀料并使其经受一个或多个剪切阶段，随后经移动筛沥干形成干燥的纸页，其中该方法使用施加至稀料的保留体系，其中所述保留体系包含以下组分：

[0014] i)不同阳离子聚合物的共混物，和

[0015] ii)微粒材料，

[0016] 其中阳离子聚合物的共混物包含：

[0017] a)电荷密度为至少3mEq/g，摩尔量大于700,000Da的阳离子聚合物，

[0018] b)电荷密度低于3mEq/g，本征粘度为至少3dl/g的阳离子聚合物，

[0019] 其中将保留体系的一种组分在最后的剪切阶段之后计量加入稀料中并将另一种组分在最后的剪切阶段之前计量加入稀料中。

[0020] 发明人发现，本发明方法方便地允许机器速度增加，特别是当造纸板，如折叠箱纸板时。额外的是，该方法允许改进保留而不必增加沥干。这种改进可认为是保留和沥干之间的去耦合效应。此外，该方法似乎允许流动性。通过本发明方法生产的纸和纸板页还显示了改进的成形和强度。此外，该方法允许增加的纸和纸板的生产率。

[0021] 在制造纸或纸板的方法中，纤维素稀料通常通过首先由原料和水形成稠料悬浮液，然后用稀释水稀释该稠料悬浮液以形成纤维素稀料而制备。使稀料通过一个或多个剪切阶段并随后在移动筛(常称作机械丝网)上沥干以形成湿的纸页，随后将其干燥。在制造纸板的情况下，可将数层合并以形成复合板。通常而言，稀料悬浮液的原料浓度为基于悬浮液的总重量0.1-3%固体。

[0022] 在制造纸或纸板的方法中，可存在选自混合、泵吸和筛选的数个剪切阶段。通常的剪切阶段包括一个或多个风扇式泵或一个或多个压力筛。通常而言，最后的剪切阶段常为压力筛。在该最后剪切阶段之后，通常可将稀料供入将稀料输送至移动筛(常被称作机械丝

网)上的流浆箱或恒流箱中。

[0023] 纸可形成为单层纸页。然而,该方法特别适于制造多层纸页,特别是在纸板制造的情况下。各层的纸重可以相同,相似或不同。在某些情况下,如在折叠箱纸板的织造中,中间层具有较高纸重,如150-400g/m^2。本发明方法特别适于纸板的制造。

[0024] 根据本发明方法,至少一种保留组分可在最后剪切阶段之后加入,而另一种应在该点之前加入。希望的是将第一种保留组分加入稀料,随后使如此处理过的稀料通过超过一个剪切阶段,随后在最后剪切阶段之后加入另一保留组分。

[0025] 在某些情况下希望的是,在最后剪切阶段之前将微粒材料计量加入稀料,随后在该阶段之后计量加入阳离子聚合物的共混物。然而,优选将阳离子聚合物的共混物在最后剪切阶段之前计量加入稀料中,随后将微粒材料在最后剪切阶段之后计量加入稀料中。

[0026] 电荷密度为至少3mEq/g的共混物的阳离子聚合物可为许多类型阳离子聚合物中的任何一种,其条件是其摩尔量大于700,000Da。摩尔量可高达3,000,000Da,但通常至多2,000,000Da或2,500,000Da。合适的是,摩尔量可为至少750,000Da且通常为至少800,000Da。摩尔量常为至少900,000Da或甚至至少1,000,000Da或在某些情况下至少1,100,000Da。摩尔量例如可为1,000,000-2,000,000Da,如1,100,000Da-1,800,000Da。电荷密度可为至少3.5mEq/g或在某些情况下至少4mEq/g。电荷密度例如可为高于其的任何值,如至多8或10mEq/g或更高。合适的是,该阳离子聚合物可为通常描述为聚乙烯亚胺,聚胺,双氰胺与甲醛的聚合物或甚至阳离子乙烯基加成聚合物的任何聚合物。通常的阳离子乙烯基加成聚合物包括水溶性阳离子烯属不饱和单体的聚合物。通常的阳离子烯属不饱和单体包括二甲基卤(如氯)化铵,二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酸酯的酸加成或季铵盐和二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺的酸加成或季铵盐。这类聚合物可为一种或多种阳离子单体的均聚物或一种或多种阳离子单体与非离子烯属不饱和单体的共聚物。其它阳离子聚合物包括乙烯基羧酰胺,如N-乙烯基甲酰胺的聚合物,随后部分或完全水解产生乙烯胺单元。优选聚合物选自含氨基的聚合物,尤其是聚乙烯亚胺,改性的聚乙烯亚胺,聚乙烯胺,以及部分水解的聚乙烯基羧酰胺。

[0027] 聚乙烯亚胺或改性的聚乙烯亚胺可如下所定义,包括在德国公开说明书DE 24 34 816中描述的含氮的缩合产物。它们通过使聚酰胺基胺化合物与其末端羟基已与环氧氯丙烷反应的聚氧化烯烃衍生物反应而获得。其它合适的聚乙烯亚胺描述在WO 97/25367A1,WO 94/14873A1和WO 94/12560A1中。聚乙烯亚胺或改性的聚乙烯亚胺可随后经受超滤,如WO 00/67884A1和WO 97/23567A1中所述。合适的聚乙烯亚胺和改性的聚乙烯亚胺包括聚烯烃亚胺、聚烯烃聚胺、聚酰胺基胺、聚亚烷基二醇聚胺、用乙烯亚胺接枝并随后与至少一种二官能团交联剂反应的聚酰胺基胺,以及其混合物和共聚物。

[0028] 电荷密度为至少3mEq/g的阳离子聚合物的另一优选种类包括部分水解的聚乙烯基羧酰胺。更优选的是,这些阳离子聚合物为N-乙烯基甲酰胺的均聚物或共聚物。它们可通过使N-乙烯基甲酰胺聚合产生均聚物或通过使N-乙烯基甲酰胺与至少一种其它烯属不饱和单体一起共聚而获得。这些聚合物的乙烯基甲酰胺单元未被水解,这与含乙烯基胺单元的聚合物的制备相反。共聚物可为阳离子、阴离子或两性的。阳离子聚合物例如通过使N-乙烯基甲酰胺与至少一种其它相容的烯属不饱和的水溶性单体,如丙烯酰胺共聚而获得。这类聚合物例如可以水溶液、粉末、反相乳液或分散体或含水分散体生产。

[0029] 包含乙烯基甲酰胺单元的聚合物是已知的。例如，EP-A 0 071 050描述了包含90-10摩尔％乙烯胺单元和10-90摩尔％乙烯基甲酰胺单元的线性基础聚合物。这些聚合物通过使N-乙烯基甲酰胺通过在水中的溶液聚合方法，反相悬浮聚合方法，油包水乳液聚合方法或沉淀聚合方法，以及在每种情况下随后使甲酰基从聚乙烯基甲酰胺中部分脱离以形成乙烯胺单元而生产。

[0030] 通过使N-乙烯基甲酰胺和合适的话其它单体的水溶液自由基聚合并干燥聚合物而生产含乙烯基甲酰胺单元的聚合物粉末也是合适的。通常而言，这包括将含N-乙烯基甲酰胺和至少一种聚合引发剂的单体水溶液喷雾分散为气溶胶或在可加热的塔形反应器顶部液滴化。随后使气溶胶或液滴在惰性气氛中聚合以形成细碎固体，随后从反应器中排出细碎聚合物。这例如描述1948648中。

[0031] 这类聚乙烯基羧酰胺的另一种特别希望的形式包括含水分散体。这种N-乙烯基羧酰胺的水溶性聚合物的含水分散体的特征在于基本不含盐且包含具有梳状分子结构的阴离子聚合物稳定剂。含水分散体可含有至少一种具有梳状分子结构的聚合物稳定剂，其通过包含大分子单体且在聚合条件下以阴离子存在的单体混合物的共聚而获得。稳定剂的结构例如可描述为具有阴离子基团和非极性聚亚烷基二醇支链的烃类骨架。在含水聚合介质中，这些稳定剂例如用作聚合物颗粒形成的稳定剂和/或沉淀剂。这些聚合物可通过包含大分子单体的单体混合物的共聚而获得，这例如描述在EP1945683中。

[0032] 50-100重量％N-乙烯基甲酰胺和0-50重量％一种或多种所述共聚单体的混合物适于制备水溶性的N-乙烯基羧酰胺聚合物。含水分散体基本上可不含盐。本文中，“基本上不含盐”是指仍存在于分散体中的无机盐的任何量总计非常小，在每种情况下基于含水分散体的总重量优选小于约1重量％，特别优选小于0.5重量％，非常特别优选小于0.3重量％。N-乙烯基羧酰胺的水溶性聚合物的含水分散体优选具有高的聚合物含量，且优选包含具有高摩尔量且同时具有低粘度的聚合物。

[0033] 所希望的是，电荷密度低于3mEq/g且本征粘度为至少4dl/g的阳离子聚合物可使用水溶性的烯属不饱和单体或其中至少一种单体为阳离子的水溶性的烯属不饱和单体的共混物制备。如果聚合物由超过一种单体形成，则另一种单体可为阳离子或非离子或混合物，尽管希望所述单体包括一种或多种导致两性聚合物的阴离子单体，其条件是整体电荷为阳离子的。然而，优选这两种聚合物助留剂完全由阳离子单体或含至少一种阳离子单体和至少一种非离子单体的混合物形成。

[0034] 阳离子单体包括二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酸酯，二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺，包括其酸加成物和季胺盐，二烯丙基二甲基氯化铵。优选的阳离子单体包括二甲基氨基乙基丙烯酸酯和二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯的甲基氯化季胺盐。合适的非离子单体包括不饱和的非离子单体，如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸羟乙酯、N-乙烯基吡咯烷酮。特别优选的聚合物包括丙烯酰胺与二甲基氨基乙基丙烯酸酯的甲基氯化季铵盐的共聚物。

[0035] 该阳离子聚合物优选含有至少5摩尔％阳离子单体单元和至多60摩尔％阳离子单体单元，更优选5-40摩尔％阳离子单体单元，特别是5-20摩尔％。特别优选的第一聚合物助留剂也为包含丙烯酰胺和至少一种水溶性阳离子烯属不饱和单体的阳离子聚丙烯酰胺，优选二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酸酯或N-取代的丙烯酰胺的季铵盐，特别是二甲基氨基乙基丙烯酸酯的甲基氯化季铵盐。

[0036] 第一聚合物助留剂优选显示至少5dl/g，常常至少6dl/g的本征粘度。在许多情况下，其可为至少7dl/g或甚至至少8.5或9dl/g，且常常至少10dl/g，更优选至少12dl/g，特别是至少14或15dl/g。对电荷密度低于3mEq/g的所述阳离子聚合物而言，不存在必需的最大分子量且因此不存在本征粘度的特定上限值。事实上，本征粘度甚至可高达30dl/g或更高。通常而言，第一聚合物助留剂常具有至多25dl/g，如至多20dl/g的本征粘度。

[0037] 聚合物的本征粘度可通过制备基于聚合物活性成分的(0.5-1％重量比)聚合物水溶液而测定。在容量瓶中，用50ml缓冲至pH7.0(每升去离子水使用1.56g磷酸二氢钠和32.26g磷酸氢二钠)的2M氯化钠溶液将2g该0.5-1％聚合物溶液稀释至100ml并用去离子水整体稀释至100ml标记处。聚合物的本征粘度使用1号气承液柱粘度计，在25℃下，在1M缓冲盐溶液中测量。除非另有说明，所述本征粘度值根据该方法测定

[0038] 所希望的是，第一和/或第二聚合物助留剂的每一种或两种的聚合物可作为由反相乳液聚合制备的反相乳液提供，随后任选在降低的压力和温度下脱水且常被称作共沸脱水以形成聚合物颗粒在油中的分散体。或者，聚合物可以小球的形式提供且通过反相悬浮聚合制备，或作为粉末通过含水溶液聚合，随后粉碎、干燥以及随后研磨而制备。聚合物可作为小球通过悬浮聚合或作为油包水乳液或分散体通过油包水乳液聚合制备，这例如根据由EP-A-150933，EP-A-102760或EP-A-126528所定义的方法。

[0039] 通常而言，可将形成阳离子聚合物共混物的这两种不同的阳离子聚合物在合并之前分别制备为单独的水溶液。或者，在某些情况下希望通过将这两种不同的阳离子聚合物一起溶解而制备聚合物共混物。通常而言，这两种聚合物助留剂的水溶液可通过单独将各聚合物溶解在水中而实现。这例如可在合适的聚合物溶液制备设施中实现。这种设备描述在现有技术中且例如以商标Jet Wet™由BASF购得。

[0040] 制备共混物的一种简便方式为通过使一种阳离子聚合物流入带有其它阳离子聚合物的进料线而形成这两种聚合物的共混物，随后将其输送入纤维素稀料悬浮液。或者，希望将这两种聚合物合并并随后将该共混物储存在储存容器中，以随后输送至稀料悬浮液。

[0041] 通常以含水共混物存在的阳离子聚合物的共混物可含有电荷密度为至少3mEq/g，浓度为至少0.05％且常常至多10％或20％或30％或更多，如至少1％或至少2％(基于共混物的总重量)的阳离子聚合物，以及电荷密度低于3mEq/g，浓度为至少0.05％，至少0.1％或至少0.2％且常常至多1％或2％，然而在某些情况下浓度有望高达5％(基于共混物的总重量)的阳离子聚合物。这两种不同的阳离子聚合物的确切比例将取决于各阳离子聚合物分别所需的剂量。通常而言，电荷密度为至少3mEq/g的阳离子聚合物的剂量可为至少50ppm且常常为至少100ppm。剂量经常为至少200ppm以及在某些情况下至少500ppm。剂量可高达3000ppm或更高但常常为至多2500ppm以及在某些情况下至多2000ppm。通常而言，电荷密度低于3mEq/g的阳离子聚合物的剂量可为至少50ppm且经常至少100ppm。剂量通常可为至多1000ppm，尽管在至少150ppm或至少200ppm至至多600ppm剂量范围内的剂量常常可为特别合适的。各阳离子聚合物的所有剂量均基于阳离子聚合物的活性物重量，基于纤维素稀料悬浮液的干重。

[0042] 本发明所用微粒材料可为任何合适的细碎颗粒材料。合适的是，其可选自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、膨润土，锂蒙脱石，

蒙脱石，蒙脱土，绿脱石，皂石，锌蒙脱石，纤维棒石(hormite)，绿坡缕石(attapulgite)，海泡石(sepiolite)，粒度低于750nm的阴离子交联聚合物微粒以及纳米纤维素。

[0043] 二氧化硅例如可为任何胶态二氧化硅，如WO-A-8600100中所述。聚硅酸盐可为US-A-4,388,150中描述的胶态硅酸。聚硅酸盐可通过将碱金属硅酸盐的水溶液酸化而制备。聚铝硅酸盐例如可为铝酸盐化的聚硅酸，通过首先形成聚硅酸微粒，然后用铝盐后处理而制备，这例如描述在US-A-5,176,891中。这类聚铝硅酸盐含有具有优选位于表面的铝的硅酸微粒。

[0044] 或者，聚铝硅酸盐可为表面积超过1000m^2/g的聚粒多聚硅酸微凝胶，其通过使碱金属硅酸盐与酸和水溶性铝盐反应而形成，这例如描述在US-A-5,482,693中。通常而言，聚铝硅酸盐可具有1:10-1:1500的氧化铝:二氧化硅摩尔比。

[0045] 硅酸材料可为胶态硼硅酸盐，例如描述在WO-A-9916708中。

[0046] 可溶胀粘土例如通常可为膨润土类粘土。优选粘土可在水中溶胀且包括天然可溶胀于水的粘土或可例如通过离子交换改性以使其可溶胀于水的粘土。合适的可溶胀于水的粘土包括但不限于常被称作锂蒙脱石、蒙脱石、蒙脱土、绿脱石、皂石、锌蒙脱石、纤维棒石，绿坡缕石和海泡石的粘土。阴离子溶胀粘土通常描述在EP-A-235893和EP-A-335575中。

[0047] 粘土最优选为膨润土类粘土。膨润土可作为碱金属膨润土提供。膨润土天然地作为碱性膨润土，如钠膨润土或作为碱土金属盐，通常为钙盐或镁盐而出现。通常而言，碱土金属膨润土通过用碳酸钙或碳酸氢钠处理而活化。活化的可溶胀的膨润土粘土常常作为干粉供至造纸机。或者，膨润土可作为高固体的可流动稀浆，如至少15或20％固体而提供，这例如描述在EP-A-485124，WO-A-9733040和WO-A-9733041中。

[0048] 交联聚合物微粒可通过使用以下的方法制备为微乳液：包含阳离子或阴离子单体和交联剂的水溶液；包含饱和烃的油；和有效量的足以产生在未溶胀情况下数均粒径小于约0.75微米的颗粒的表面活性剂。微球也作为微凝胶通过Ying Huang等人，Makromol.Chem.186,273-281(1985)描述的程序制备或可以微胶乳(microlatice)购得。本文所用的术语“微粒”是指包括所有这些构造，即微球本身，微凝胶和微乳胶。

[0049] 本发明的聚合物微粒优选通过单体在乳液中聚合而制备，如申请EP-484617所述。如本领域中熟练技术人员已知的，可使用在微乳液和反相乳液中的聚合。

[0050] 本发明中用于制浆的纤维素悬浮液可通过常规方法，例如由木材或其它给料制备。脱墨废纸或纸板可用于提供部分。木材例如可剥皮并随后经粉碎，化学或热制浆技术，例如制备机械浆、热磨机械浆或化学浆。纤维例如可通过使用常规漂白方法，如使用亚硫酸氢镁或亚硫酸氢盐而漂白。纸浆可在制浆机上，在到达最后沥干阶段之前用水或其它含水洗液将洗涤、沥干并再洗涤。

[0051] 纤维素稀料悬浮液可含有机械纤维。机械纤维是指纤维素悬浮液包含机械制浆，其是指任何整体或部分通过机械法制造的木浆，其包括磨石磨木浆(SGW)、加压磨木浆(PGW)、热磨机械浆(TMP)、化学热磨机械浆(CTMP)或漂白的化学热磨机械浆(BCTMP)。机械造纸等级含不同量的机械制浆，包含其通常是为了提供所需光学和机械性能。在某些情况下，制备填料纸中所用纸浆可完全由一种或多种上述机械浆形成。除了机械浆外，其它纸浆也常包含在纤维素悬浮液中。其它纸浆通常可形成至少10重量％总的纤维含量。这些包含在造纸配方中的其它纸浆包括脱墨纸浆和硫酸盐纸浆(常被称作牛皮纸浆)。

[0052] 以下实例说明本发明。

实施例：

[0053] 实施例1：

[0054] 纸板制造方法的置信试验：

[0055] 造纸厂在五层机器上生产折叠箱纸板。两个外层为具有100％漂白化学浆的长网线以及3个中间层为具有100％漂白的磨木浆配料的Bell Bond成形器。

[0056] 机器速度取决于纸重-较低纸重(小于250gsm)通常在大于400米/分钟的较高机器速度下运行以及较高纸重由于蒸汽(干燥器)限制而在较低速度下运行。所用助留剂为Hydrocol体系，其中筛选前加入PAM以及筛选后加入膨润土。膨润土以0.9kg/t的典型剂量率加入外层并以1.2-1.5kg/t加入中间层。阳离子聚丙烯酰胺(IV大于4dl/g，电荷密度小于3mEq/g)以0.2kg/t的典型剂量率加入外层并以0.25-0.35kg/t加入中间层。这些加入速率的改变取决于配料条件以及纸性能。较高量的阳离子聚丙烯酰胺不能施加是由于其对纸页成形和强度性能均有不利影响。将2kg/t HM Polymin(电荷密度大于3mEq/g，摩尔量大于700,000Da的聚乙烯亚胺)额外加入上述阳离子聚丙烯酰胺的最后稀释水中以在中间层中形成阳离子聚合物共混物(Polymix)，机器速度和生产仅在纸重为350g/m^2的折叠箱纸板等级上增加了4％。在相同成形和强度值下上述阳离子聚合物共混物产生了改进的压榨脱水。

[0057] 实施例2：

[0058] 在与实施例1位置不同的位置处的纸板制造法的置信试验

[0059] 造纸厂在两层长网造纸机上生产各等级的牛皮纸板(Kraft Liner)。顶层配料总是为100％未漂白的牛皮纸浆以及基层为100％废纸至最小50％废纸的各比例的废纸和未漂白的牛皮纸。机器速度取决于纸重-较低纸重(小于125gsm)通常在大于800米/分钟的最大机器速度下运行以及较高纸重由于蒸汽(干燥器)限制而在较低速度下运行。所用助留剂为Hydrocol体系，其中筛选前加入阳离子聚丙烯酰胺(IV大于4dl/g，电荷密度小于3mEq/g)以及筛选后加入膨润土。膨润土以1.4-2kg/t的典型剂量率加入顶层并以3.0kg/t加入底层。阳离子聚丙烯酰胺以0.1-0.25kg/t的典型剂量率加入顶层并以0.25-0.4kg/t加入底层。这些加入速率的改变取决于配料条件以及纸性能。较高量的阳离子聚丙烯酰胺不能施加是由于其对纸页成形和强度性能均有不利影响。将1kg/t HM Polymin(如上所述的聚乙烯亚胺)额外加入PAM的最后稀释水中以在两个层上均形成阳离子聚合物共混物(Polymix)，机器速度和生产在纸重为140g/m^2的牛皮纸板等级上增加了5％。在相同成形和强度值下阳离子聚合物共混物的加入产生了改进的压榨脱水。