

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

D21H 19/56

D21H 19/58

D21H 19/62

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 90110340.3

[45]授权公告日 2000年4月26日

[11]授权公告号 CN 1051826C

[22]申请日 1990.12.6 [24]颁证日 2000.1.22

[21]申请号 90110340.3

[30]优先权

[32]1989.12.6 [33]GB [31]8927536.6

[73]专利权人 ECC 国际有限公司

地址 英国英格兰康沃尔郡

[72]发明人 约翰·C·赫斯本德 理查德·鲍恩

帕梅拉·G·德雷奇

[56]参考文献

EP278603 1988. 8.17 B01F17/00

审查员 祁建伟

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 罗才希

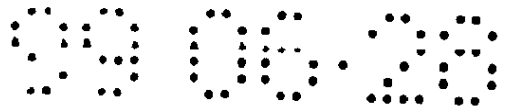
权利要求书 3 页 说明书 22 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含水纸张涂层混合物及其制备方法和用途

[57]摘要

公开了一种含水纸张涂层混合物,它包括至少 45% (重量)的用分散剂分散的颗粒性颜料和一种粘合剂;其特征是,所说分散剂包括一种阴离子型聚电解质和一种阳离子型聚电解质,阳离子型聚电解质的用量足以使颜料颗粒具有阳离子性;粘合剂是阳离子型或非离子型粘合剂;颗粒性颜料是一种当阳离子型聚电解质单独存在时,不能以高固体颗粒含量在水中分散,而且随着剧烈混合仍不能分散的颜料。还公开了一种制备这种纸张涂层混合物的方法,用纸张涂层混合物给纸张涂层的方法以及所得涂层纸。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1、一种含水纸张涂层混合物，包括(I)重量百分率至少为45%的用分散剂分散的颗粒性无机颜料；(II)一种粘合剂；其特征在于，分散剂包括一种阴离子型聚电解质和一种阳离子型聚电解质，阳离子型聚电解质的用量足以使颜料颗粒具有阳离子性；粘合剂是阳离子型或非离子型粘合剂；颗粒性颜料是一种当阳离子型聚电解质单独存在时，不能以高固体含量在水中分散，而且随着剧烈混合仍不能分散的颜料。

2、根据权利要求1所述的纸张涂层混合物，其特征在于，颜料选自碳酸钙、硫酸钙、滑石或焙烧过的高岭土。

3、根据权利要求1所述的纸张涂层混合物，其特征在于，所说颜料是碳酸钙颜料。

4、根据权利要求1所述的纸张涂层混合物，其特征在于，阴离子型聚电解质的数均分子量在500-100,000范围内。

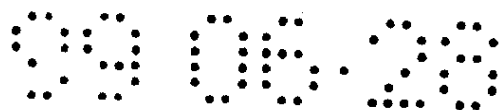
5、根据权利要求4所述的纸张涂层混合物，其特征在于，阴离子型聚电解质的用量是干碳酸钙重量的0.01-0.5%

6、根据权利要求4所述的纸张涂层混合物，其特征在于，阳离子型聚电聚电解质是一种含有季铵基的水溶性取代聚烯烃。

7、根据权利要求6所述的纸张涂层混合物，其特征在于，取代聚烯烃的数均分子量在1,500—1,000,000范围内。

8、根据权利要求7所述的纸张涂层混合物，其特征在于，阳离子型聚电解质的用量是干碳酸钙颜料重量的0.01%—1.5%。

9、根据权利要求5所述的纸张涂层混合物，其



特征在于，阳离子型聚电解质是具有多个碱性基团且数均分子量在10,000—1000,000范围内的水溶性有机化合物。

10、根据权利要求9所述的纸张涂层混合物，其特征在于，所说有机化合物是数均分子量为50,000—1,000,000的聚乙烯亚胺。

11、根据前权利要求中任一项所述的纸张涂层混合物，其特征在于，阳离子型聚电解质同阴离子型聚电解质的重量比在2:1—20:1范围内。

12、一种制备纸张涂层混合物的方法，包括以下步骤：

(I) 在含水悬浮液中分散颗粒性颜料；

(II) 将分散了的含水悬浮液同一种粘合剂混合，而且，如有必要，可调整稀释度，使混合物中颗粒性材料的重量百分率至少为45%；

其特征在于，所说颜料用含有阴离子型聚电解质和阳离子型聚电解质的混合物分散剂分散；阳离子型聚电解质的用量应足以使颗粒颗粒具有阳离子性；所说粘合剂是阳离子型或非离子型粘合剂；所说颗粒性颜料是一种当阳离子型聚电解质单独存在时，不能以高固体含量在水中分散，而且随着剧烈混合仍不能分散的颜料。

13、根据权利要求12所述的方法，其特征在于，颜料选自碳酸钙、硫酸钙、滑石或焙烧过的高岭土。

14、根据权利要求13所述的方法，其特征在于，颜料是碳酸钙颜料。

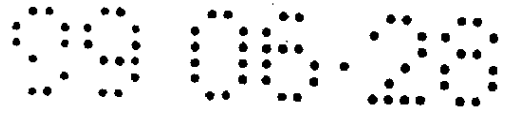
15、根据权利要求12、13或14所述的方法，其特征在于，颜料在和阳离子型聚电解质混合之前先和阴离子型聚电解质混合。

16、权利要求1-11中任一项所述的纸张涂层混合物用于涂层

99 06 29

纸张。

17、用权利要求 1 - 11 中任一项所述的纸张涂层混合物涂层纸张所得的任何涂层纸。



说明书

含水纸张涂层混合物及其制备方法和用途

本发明涉及一种纸张涂层混合物，一种制备纸张涂层混合物的方法，一种用纸张涂层混合物给纸涂层的的方法和由此获得的涂层纸。本发明还涉及一种纸的反复利用方法，该方法中，本发明的涂层纸被当作造纸工艺中的“废纸”。“废纸”是本领域中用于表示那些被反复利用的纸、纸板或其类似物的一个术语。

碳酸钙是一种已知的纸张涂层颜料，而且，因为它一般携带正电荷，因此，通常用一种阴离子型分散剂来分散它。携带中性电荷或者正电荷的其它纸张涂层颜料还有：石膏、滑石、焙烧过的高岭土等，这些颜粒也必须用一种阴离子型分散剂分散。（这些矿物质也被认为具有负位空穴）。

在James P. Casey编写的书名为“纸浆和纸张：化学和技术”一书的第二版、第Ⅲ册、XIX章中，充分论述了纸张涂层混合物的组分和将这些混合物涂抹到纸张上的方法。T. W. R. Dean编写的“纸张和纸板的含水涂层操作者指南”（英国纸张和纸板工业协会，伦敦，1979）一书对此作了进一步的论述。

DE—3707221和EP—0307795中公开了一种阳离子颜料分散法。先用阳离子型的聚合物赋予颜料一个保护性胶体覆盖层，然后，在一定条件下用阳离子型聚合物分散。

A. J. Sharpe, Jr. 等在“改进的阳离子型导电聚合物表现出显著的涂膜性能”一文（TAPPI, Vol, 65, no. 4, 1982年4月, 123—125页, Atlanta, Georgia, U. S. A.）中，描述了一种由强阳离子型聚合物，如聚（二烯丙基二甲基氯化铵）和弱阴离子型聚合物，如聚丙烯酸相

互作用所形成的聚盐。如此形成的聚盐以基本量(约为颜料重量的50%)添加到一种预分散的、低固体含量的颜料浆中,以便形成一种导电性涂层颜色,以此制备具有导电性表面的纸。

根据本发明的第一个方面,提供一种含水纸张涂层混合物,该混合物含有:(I)重量百分率至少为45%的用分散剂分散的颗粒性无机颜料;(II)一种粘合剂;其特征在于,所说的分散剂包括一种阴离子型聚电解质和一种阳离子型聚电解质,阳离子型聚电解质的用量足以使颜料颗粒具有阳离子性;所说粘合剂是一种阳离子或非离子型粘合剂;所说颗粒状颜料是当阳离子型聚电解质单独存在时,不能以高的固体颗粒含量在水中分散,而且随着剧烈混合仍不能分散的颜料。

根据本发明的第二个方面,提供一种给纸张涂层的方法,该方法包括用本发明第一个方面所说的纸张涂层混合物对纸张涂层的步骤。

根据本发明的第三个方面,提供一种由本发明的第二个方面所说的方法生产的涂层纸。

用于本发明的颗粒性颜料,是一种当阳离子型聚电解质单独存在时,不能以高固体含量(如大于60%(重量))在水中分散,而且随着剧烈混合(如每公斤颜料至少消耗10千焦耳能量)仍不能分散的颜料。这意味着,颜料的表面应当具有中性电荷或总体上的正电荷。例如,象碳酸钙、硫酸钙、滑石和焙烧过的高岭土这样的无机颜料是理想的。最理想的颜料是碳酸钙,任何形式的一天然的或合成的均可。最理想的颜料是磨碎的或压碎的大理石,不过,白垩或沉淀碳酸钙(PCC)也可以使用。在这方面,应当指出的是,尽管生的白

堇在没有剧烈混合的情况下就能够用阳离子型聚电解质分散，但是，如果对白堇进行剧烈混合情况就不理想了。据信，这是因为剧烈混合除去了通常存在于生白堇上的阴离子硅铝层的缘故。在不进行剧烈混合的情况下，硅铝层能够在白堇颗粒的表面上形成负电荷，这样，它就能够被一种阳离子型聚电解质分散。

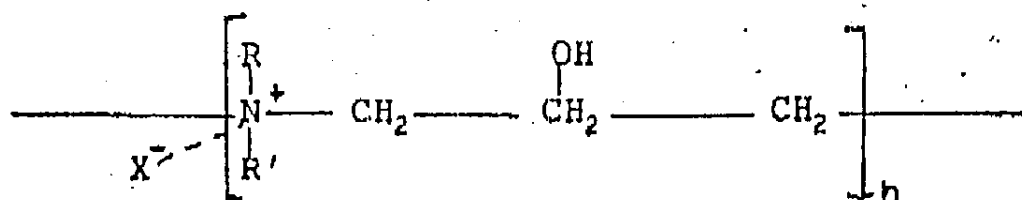
较为理想的是，磨碎的颜料具有这样的颗粒大小分布：即至少50%（重量）的颗粒具有小于2微米的相当球体直径。更为理想的是，至少60%（重量）的颗粒具有小于2微米的相当球体直径。

用于本发明的磨碎的大理石颗粒最好是通过在含水的悬浮液中，在没有化学分散剂的情况下，用一种颗粒性研磨介质分批研磨大理石而制得。形成的任何团块，可以通过脱去磨碎的大理石悬浮液中的水，例如，通过在没有絮凝剂的情况下过滤，然后干燥颜料，并在一台常规研磨机上将干燥产物磨碎的方法来粉碎。

颗粒性颜料用阴离子型聚电解质和阳离子型聚电解质的混合物来分散。比较理想的阴离子型聚电解质是水溶性的乙烯基聚合物、它的碱金属盐或者铵盐，或者聚硅酸的碱金属盐或者铵盐。最理想的阴离子型聚电解质是聚丙烯酸，聚异丁烯酸，取代的聚丙烯酸或者取代的聚异丁烯酸或者上述这些酸的任何碱金属盐或者铵盐。取代的聚丙烯酸可以是部分磺化的聚合物。一种特效的阴离子型聚电解质是丙烯酸和丙烯酸的磺基衍生物的共聚物的碱金属盐或者铵盐，其中，磺基衍生物单体的比例最好占单体单元总数的5%—20%。

阴离子型聚电解质的数均分子量以至少为500，但又不超过100,000为宜。其用量范围通常是干颜料重量的0.01%—0.5%，最好是在0.1%—0.2%的范围内。

阳离子型聚电解质可以是水溶性的、含有季铵基的取代聚烯烃。季铵基可以位于线性聚合物链上或者位于聚合物链的支链上。取代聚烯烃的数均分子量以至少1,500, 但又不大于1000,000为宜, 在50,000—500,000的范围内最好。其需要量通常是干颜料重量的0.01%—1.5%。当取代聚烯烃是聚〔二烯丙基二(氢或低级烷基)铵盐〕时, 能获得理想的效果。低级烷基可以是相同的或者不同的, 可以多达4个碳原子, 但是, 每一个低级烷基最好是甲基。铵盐可以是氯化铵、溴化铵、碘化铵、硫酸氢铵、甲磺酸铵或者亚硝酸铵。较理想的盐是氯化铵。最理想的阳离子型聚电解质是聚(二烯丙基二甲基氯化铵)。另一种可选择方案是, 水溶性的取代聚烯烃可以是氯甲代氧丙环和脂族仲胺的共聚产物, 该产物具有下列结构式:



式中: R和R'可以是相同的, 也可以是不同的, 它们各自是氢或者具有1—4个碳原子的低级烷基, 特别是甲基或者乙基; X是Cl⁻、Br⁻、I⁻、Hso₄⁻、CH₃so₄⁻或亚硝酸根离子。这种氯甲代氧丙环产物的数均分子量最好是在50,000—300,000的范围内。

另一种可选择的方案是: 阳离子型聚电解质可以是水溶性有机化合物, 这种化合物具有多个碱性基团且数均分子量以不小于10,000, 但又不大于1,000,000为佳。最为理想的是数均分子量至少为50,000。这种水溶性有机化合物可以被称作多酸价有机碱, 最

好仅仅是碳、氢或氮的化合物，而且，没有其它的官能团—如羟基或羧基，因为这将增加它们在水中的溶解度并因此增加它们被从含水悬浮液里的粘土中释出的可能性。这种有机化合物最好是数均分子量在50,000—1,000,000范围内的聚乙烯亚胺(PEI)。另一个能够使用的水溶性有机化合物的例子是聚乙烯二胺，它可以是乙烯二胺同二卤化乙烯或甲醛的共聚物。

阳离子型聚电解质的用量应足以使矿物颗粒具有阳离子性。试验表明，经处理之后，颗粒的 ζ 电势通常至少为+20mv，一般在+30mv—+40mv范围内，而且，一般不大于+50mv—+60mv。这些电势用一台“Pen Kem Laser z”测量仪，以一种低固体浓度(0.02%(重量))悬浮液为试样测量的，该悬浮液使用了氯化钾支持电解质($10^{-4}M$)。

当碳酸钙是粉碎的大理石时，所用的阳离子型聚电解质与阴离子型聚电解质的重量比最好是在2:1—20:1的范围内。

根据本发明的第四个方面，提供一种制备纸张涂层混合物的方法，它包括以下步骤：

(I) 将颗粒状颜料分散到含水的悬浮液中；

(II) 将分散了的含水悬浮液同一种粘合剂混合，而且，如果需要，调整稀释度，使得混合物中颗粒材料的含量至少为45%(重量)；

其特征在于，所说的颜料是用含有阴离子型聚电解质和阳离子型聚电解质的混合物的分散剂分散的；所说的阳离子型聚电解质的用量应足以使颗粒颗粒具有阳离子性；所说的粘合剂是阳离子或非离子型粘合剂；所说的颗粒状颜料料是一种当阳离子型聚电解质单独存在时，不能以高的固体颗粒含量在水中分散，且随着剧烈的混合仍不能分散的颜料。

在本发明的方法中，通常是这种情况——即生颜料以具有相对较高固体颗粒含量的滤饼的形式予以接纳使用。向此生颜料滤饼中添加分散剂，以便产生一种分散了的、具有高固体颗粒含量的淤浆（含45—80%（重量）的固体颗粒），随后，对该浆进行剧烈的混合。然后，通过稀释和添加所需量的阳离子或非离子型粘合剂及其它常用的纸张涂层混合物辅助剂，将该浆制成纸张涂层混合物。

颜料在同阳离子型聚电解质混合之前最好先同阴离子型聚电解质混合。这样做似乎能够获得固体颗粒浓度较高的、流性更好的悬浮液。

颜料的水分散体也可以包括其它常用的纸张涂层混合物辅助剂，比如不溶剂（例如，蜜胺甲醛树脂），润滑剂（例如，硬脂酸钙）和用于催化阳离子乳胶（如果存在的话）的交联作用的催化剂。一种比较合适的这类催化剂是碳酸氢钠。这些助剂的要求用量对于本领域技术人员来说是已知的。

用于本发明的粘合剂应当是非离子或者阳离子型粘合剂。这类粘合剂不同于通常用于颜料是阴离子型的纸张涂层混合物中的阴离子型粘合剂。因此，阳离子型瓜耳树胶和阳离子型淀粉粘合剂以及阳离子或非离子乳胶都能够使用。这类阳离子或非离子型粘合剂很容易从市场上购得。所采用的具体的阳离子或非离子型粘合剂将取决于一例如，所用的印刷工艺，例如平版印刷就需要水不溶性粘合剂。对于在平版印刷技术中用的纸来说，粘合剂的用量最好是颜料重量的7—25%，而对于凹版印刷用纸来说，粘合剂的用量最好是颜料重量的4—15%。所需粘合剂的精确用量将取决于粘合剂和要被涂层的材料的性质，但是，这一用量本领域技术人员很容易确定。

要掺到本发明的纸张涂层混合物中去的颜料悬浮液最好是在分散之前或者分散之后进行剧烈的混合。一般来说，剧烈的混合应充分，以每公斤颜料至少消耗10千焦耳能量，但又不超过50千焦耳能量为佳。通常，投入的能量在每公斤颜料18—36焦耳的范围内。

纸张涂层混合物可以用常规的纸张涂层机在常规的纸张涂层条件下涂抹到纸张上。业已发现，涂抹有本发明的阳离子型混合物的纸与传统的阴离子方法所获得的纸具有大致相同的结果。

当本发明的涂层纸被用作造纸工艺中的“废纸”或者反复利用纸时是有益处的。通常，由于这样或那样的原因，就生产意义来讲，大量的纸要被反复利用，而本发明的纸在反复利用方面所具有的优点对于纸张生产厂家来说是最重要的。因此，根据本发明的第四个方面，提供一种反复利用纸的方法，该方法包括把根据本发明的第三个方面所得的纸还原到可反复利用的纤维状态，并把这种纤维混入造纸混合物中的步骤。

这种造纸混合物中可以包括传统的纸浆，比如漂白了的亚硫酸盐纸浆，通常，所用的废纸纤维同纸浆的比例在10：90—60：40范围内。

造纸混合物中还可以包括填料，例如碳酸钙填料，也可以包括助留剂。由于废纸纤维中已具有一部分来自涂层的碳酸钙，因此，少加一些碳酸钙填料就能使得填料总量占造纸混合物总量的5—20%（重量）。所加干废纸（纤维+填料）的重量最好约为纤维总重量的5—30%。

业已发现，当所用的废纸纤维是从本发明的涂层纸产生的时，造纸混合物中所用的助留剂的量可以减小。

现在将通过下面的实例对本发明进行说明：

例 1

将粉碎的生大理石分三批在含有30%(重量)干固体颗粒而不含化学分散剂的含水悬浮液中用一种颗粒性研磨介质进行研磨。每一批的研磨持续时间不同，以便得到三种不同的研磨产物，这三种研磨产物分别具有以下的颗粒大小分布—即50%、68%和87%(重量)的颗粒具有小于2微米的相当球体直径。在每种情况下，研磨过的大理石悬浮液都要在没有絮凝剂的前提下在一个管状压滤器中通过过滤的方式进行脱水，而且，所获滤饼要予以干燥并在实验室用锤磨机上磨碎。

用下述两种不同方法将三种磨碎的大理石粉末样品同水和两种不同的分散剂混合。这两种分散剂是：

(E) 一种阴离子型聚电解质，它是具有4,000数均分子量的聚丙烯酸钠；

(F) 一种阳离子型聚电解质，它是具有50,000数均分子量的聚(二烯丙基二甲基氯化铵)。

在每种情况下，(F)与(E)的重量比均为4:1，但是，要为每一种磨碎的大理石粉末确定出一个最佳的分散剂总量，并发现，在每种情况下，这一总量是不同的。

制备大理石粉末的含水悬浮液的方法是：

(I) 将所说粉末与含有要求量的(E)的水混合，经过充分混合之后，加入要求量的(F)，接着进行进一步的混合；

(II) 将所说粉末与同时含有要求量的(E)和(F)的水混合。

在每种情况下，都要用一台Brookfield粘度计以100转/分的轴

速度对悬浮液的粘度进行测量，而且，通过彻底干燥已知重量的悬浮液并对干燥的剩余物称重的方法确定干固体物的重量百分率。然后，把悬浮液用少量的水稀释，并再次测定其粘度和干的固体物的重量百分率。给出粘度对干固体物的重量百分率的曲线图，并通过内推法确定出粘度为500mPa. S的悬浮液的固体浓度。

所得结果列入下面的表I中：

大理石中直径小于 2微米的颗粒的 重量百分率(%)	(E)、(F)占大理石 粉末的重量百分率 (%)		用方法(I)、(II)制备的 粘度为500Pa. s的悬浮液 中干固体物的重量百分 率(%)	
	(E)	(F)	(I)	(II)
50	0.02	0.083	72.0	71.3
68	0.075	0.289	71.4	65.6
87	0.166	0.65	64.6	60.3

这些结果表明，用方法(I) (先把粉末与阴离子型聚电解质混合，然后再与阳离子型聚电解质混合)比用方法(II) (把粉末与两种分散剂同时混合)能得到固体颗粒浓度更高的流体悬浮液。精细研磨的大理石粉末与较粗的产物相比这种现象更明显。

例 2

用例1中所述的方法制备另外一批精细研磨的大理石粉末，研磨产物具有这样的颗粒大小分布—即87%(重量)的颗粒具有小于2微米的相当球体直径。

将该大理石粉末的试样混合到根据下列配方制备的纸张涂层混合物中：

	组份	重量份
混合物 (a)	大理石粉末	100
	四价的阳离子型	
	丙烯酸乳胶	12
	阳离子型瓜耳树胶	0.5

	组份	重量份
混合物 (b)	大理石粉末	100
	四价的阳离子型	
	丙烯酸乳胶	8
	阳离子型淀粉	4

制备了分别含有下列三种不同的阳离子型淀粉的三种不同的 (b) 型混合物:

- (I) 低取代度的阳离子型淀粉;
- (II) 另一种低取代度的阳离子型淀粉;
- (III) 高取代度的阳离子型淀粉。

将这三种混合物分别标以混合物 (b) (I)、(b) (II)、和 (b) (III)。

	组份	重量份
混合物 (c)	大理石粉末	100
	丁苯橡胶乳胶	12
	羧甲基纤维素钠	0.75

	组份	重量份
混合物 (d)	大理石粉末	100
	丁苯橡胶乳胶	8
	氧化淀粉	4

在阳离子型混合物 (a) 和 (b) 的情况下, 要首先用上面例1所述的方法制备一种大理石的粉末的含水悬浮液, 其中, 作为分散剂的阴离子型分散剂 (E) 是干大理石重量的0.16%, 阳离子型分散剂 (F) 是干大理石重量的0.65%。

在阴离子型混合物 (c) 和 (d) 的情况下, 大理石粉末仅用占干的大理石重量0.30%的分散剂 (E) 处理即可。

此外, 还向每种混合物 (a)、(b)、(c) 和 (d) 中各添加0.8个重量份的蜜胺甲醛树脂作为不溶剂, 并各添加0.5个重量份的硬脂酸钙。还向阳离子型混合物 (a) 和 (b) 中添加0.2个重量份的碳酸氢钠, 用以催化阳离子型乳胶的交联反应。

如果可能, 把每一种纸张涂层混合物用水稀释, 产生一个当用“Ferranti-shirley”粘度计以 $12, 800\text{S}^{-1}$ 的剪切速率测量时, 具有在 $60-70\text{mPa}\cdot\text{S}$ 范围内的高切力粘度。高切力粘度和稀释了的混合物中干固体物的重量百分率列入下面的表II中。

用一台如英国专利说明书No. 1032536中所述类型的实验室用纸张涂层机, 把每一种混合物涂抹到单层重 $48\text{克}/\text{米}^2$ 的轻质平版基纸上。然后, 在 $1000\text{磅}/\text{英寸}^2$ (6.89兆帕) 压力和 65°C 温度下, 把涂层纸样品以 $36\text{米}/\text{分}$ 的速度10次穿过压光机滚子的辊隙来进行高度压光加工。

压光后的涂层纸的每一个试样, 用TAPPI标准方法进行光泽测验; 用Parker Print Surf以 10 kgf 进行平滑度测验; 并对波长为 457nm 的光的反射百分率和不透明度百分率进行测验。在各种情况下, 光泽、平滑度、反射百分率和不透明度百分率的确定通过下列步骤完成: 以不同的涂层重量对纸张试样进行涂层, 测出每一个涂层重量

时的这些参数，绘出这些参数相对于涂层重量的曲线图，用内推法找出涂层重量为8克/米²时的参数值。结果列入下面的表 II 中：

表 II

混合物	干固体物重量百分率 (%)	高切力 粘度 (mPa. s)	光泽 (TAPPI 平滑度 单位)	波长457nm 光的反射 率 (%)	不透明度 (%)	
(a)	62.0	62	45	0.72	78.1	90.1
(b) (I)	60.6	66	45	1.05	78.4	90.4
(b) (II)	61.2	70	43	0.68	78.4	89.8
(b) (III)	59.4	72	38	0.71	78.4	90.1
(c)	65.8	73	46	0.67	78.1	90.1
(d)	64.9	104	39	0.76	77.8	89.7

当把阳离子型混合物 (a) 的结果与相应的阴离子型混合物 (c) 的结果进行比较，把阳离子型混合物 (b) 的结果与相应的阴离子型混合物 (d) 的结果进行比较时，我们将会发现，根据本发明的阳离子方法所生产的涂层纸与传统的阴离子方法所获得的涂层纸具有大致相同的参数。

用上述涂层混合物涂层的纸样品在造纸工艺中被用作反复利用纸或者“废纸”。根据TAPPI标准T200，将漂白了的亚硫酸盐纸浆打成打浆度为45SR或者打成270加拿大标准打浆度，并且，制备出由下列组份的含水悬浮液组成的造纸混合物：

组 份	重量份
漂白的亚硫酸盐纸浆	70
废 纸 纤 维	30

碳酸钙填料	50
聚丙烯酰胺助留剂	0.03

碳酸钙填料具有这样的颗粒大小分布—即43%(重量)的颗粒具有小于2微米的相当球体直径。因为废纸中已含有20%(重量)的无机填料,因此,应少加一些新的碳酸钙填料以使填料总量为50重量份。同样,添加的干废纸(纤维+填料)的重量应能使纤维达到30重量份。

通过保留瓶和搅拌器,以第5档的速度(1050rpm)搅拌30秒钟,以测定由含有分别用上述涂层混合物(a), b((II), (c)和(d)涂过层的废纸造纸混合物制成的纸中的碳酸钙填料的保留量。作为一种比较,把不含废纸的造纸混合物中的存在的同样碳酸钙填料的保留量也测出来。结果列入下面的表III中:

表 III

含有涂层混合物的废纸	碳酸钙的保留量(重量%)
不含	73.4
(a)	83.9
(b) (II)	79.2
(c)	49.8
(d)	46.2

这些结果表明,尽管与不含废纸的造纸混合物相比,在造纸混合物中混入涂有阴离子型混合物(c)和(d)的废纸,会降低碳酸钙填料的保留量,涂有阴离子型混合物的废纸的掺入实际上提高了填料的保留量。

例 3

用例1所述的方法研磨一批粗制碎大理石,以便产生一种具有

这样的颗粒大小分布—即60%(重量)的颗粒具有小于2微米的相当球体直径的研磨产物。用一台离心机对研磨过的大理石的悬浮液进行脱水,含有68%(重量)的干固体物的离心沉淀饼被用于下面的实验。

先将研磨过的大理石离心沉淀饼样品与阴离子型分散剂混合,在充分混合之后再与阳离子型分散剂混合。在每种情况下,都要使用预定量的阴离子型分散剂,但是,对于阳离子型分散剂来说,应先加入一小部分,剧烈混合悬浮液一分钟,并用一台Brookfield粘度计以100转/分的轴转速测量悬浮液的粘度。记录分散剂的用量和粘度,再加入一小部分分散剂,并重复上述过程。再加入另一小增量的分散剂,直到悬浮液的粘度达到最小为止,此时,所加入的阳离子型分散剂的总量被认为是最佳用量。

分散剂如下:

(G)一种阴离子型聚电解质,它是具有70,000数均分子量的聚丙烯酸钠;

(H)硅酸钠,它是聚硅酸的钠盐,可起阴离子型分散剂的作用;

(I)一种阳离子型聚电解质,它是具有50,000数均分子量的聚(二烯丙基二甲基氯化铵);

(J)一种阳离子型聚电解质,它是聚乙烯亚胺。

当使用分散剂(J)时,还必须添加足量的硫酸,以调整PH到7.8,因为聚乙烯亚胺对PH非常敏感,而且,当PH值大于8时,不能有效地起分散剂的作用。

作为一种比较,离心沉淀饼的一个试样仅用分散剂(J)处理,PH 7.8,没有用阴离子型分散剂。

对于分散剂的每一种组合,都要记录悬浮液中干大理石的重量

百分率，悬浮液的最小粘度以及阴离子型分散剂和阳离子型分散剂的用量，结果列入下面的表IV中：

表 IV

阴离子型分散剂	用量 (重量%)	阳离子型分散剂	用量 (重量%)	干固体物的重量百分率 (%)	最小粘度 (mPa. s)
G	0.10	I	0.48	67.2	3000
G	0.10	J	0.40	67.5	252
H	0.16	J	0.39	65.4	224
未加	—	J	0.37	67.1	>10,000

这些结果表明，一般来说，用聚乙烯亚胺作为阳离子型分散剂能得到比用聚(二烯丙基二甲基氯化铵)作为阳离子型分散剂粘度更低的悬浮液，但是，在阳离子型分散剂使用之前必须先将阴离子型分散剂加入。

例 4

把一批具有这样的颗粒大小分布——即基本上所有的颗粒都能穿过No. 300目英国标准筛(标称筛眼直径53微米)的大理石粉在一种浓缩的、抗絮凝的含水悬浮液中进行研磨，大理石、水和研磨砂的量如下：

大理石粉	615克
水+阴离子和阳离子型分散剂	330克
砂子	1500克

砂粒的尺寸小于No. 18目的英国标准筛(标称筛眼直径为0.850毫米,但大于No30目的英国标准筛(标称筛眼直径为0.500毫米)。所用的阴离子型分散剂是(E)，阳离子型分散剂是(F)，二者都象例1中

所述的那样。用不同总量的(E)和(F)对每批大理石粉进行研磨,但是,在每种情况下,(F)和(E)的重量比(F):(E)都是4:1。在每种情况下,研磨都要持续一段足以使每公斤干大理石在悬浮液中消耗396千焦耳能量的时间,而且,在每种情况下,研磨产物都应具有这样的颗粒大小分布—即50%(重量)的粒子具有小于2微米的相当球体直径。研磨完之后,把研磨过的大理石悬浮液从砂子里分离出来,并用Brook field粘度计以100转/分的轴转速测量悬浮液的粘度。然后,把悬浮液用少量的水稀释,并再次测量粘度。通过干燥一小部分已知重量的悬浮液并对干燥的剩余物称重的办法来确定悬浮液中干大理石的重量百分率也是可以的。用水稀释、测量粘度和确定干大理石的重量百分率三个步骤重复进行若干次。绘出粘度对干大理石的重量百分率的曲线图,并通过内推法找出具有500mPa.s粘度的悬浮液中干大理石的重量百分率。结果列入下面的表V中:

表 V

(E) 的重量百分率 (%)	(F) 的重量百分率 (%)	分散剂的总重量百分率 (%)	粘度为500mPa.s 时干大理石的重量百分率 (%)
----------------	----------------	----------------	-----------------------------

0.05	0.20	0.25	63.9
0.06	0.24	0.30	64.5
0.07	0.28	0.35	65.0

例 5

用例4所述的方法研磨另外几批与例4中所用相同的大理石粉,用作阴离子型分散剂的(E)的量是干大量石重量的0.07%,而用作阳离子型分散剂的量为干大理石重量的0.28%,阳离子型分散剂选自

不同分子量的聚(二烯丙基二甲基氯化铵)聚电解质中的一种。在每种情况下，都要象例4所述的那样测定粘度为500mPa. s的悬浮液中干大理石的重量百分率，结果列入下面的表VI中：

表 VI

阳离子型分散剂的 数均分子量	粘度为500mPa. s时干大理 石的重量百分率(%)
9,500	58.4
26,000	61.8
50,000	65.0
71,500	64.9

这些结果表明，如果想得到满意流度的大理石悬浮液，则聚(二烯丙基二甲基氯化铵)应当具有至少50,000的数均分子量。

例 6

用例1所述的方法研磨一批粗制的碎大理石，产生一种具有这样的颗粒大小分布—即60%(重量)的颗粒具有小于2微米的相当球体直径的研磨产物。磨碎的大理石的悬浮液用离心机脱水，所得的含有73%(重量)的干固体物的离心沉淀饼被用于下面的实验中：

将磨碎的大理石离心沉淀饼试样与例3所述的那样先同用量为干大理石重量的0.1%的阴离子型分散剂G(即数均分子量为70,000的聚丙烯酸钠)混合，经充分混合之后，向被阴离子型分散剂分散的磨碎的大理石含水悬浮液的每一个试样中添加一定量的下列四种之一的阳离子型分散剂。

(I)一种阳离子型电解质，它是数均分子量为50,000—100,000的聚(二烯丙基二甲基氯化铵)；

(J) 一种阳离子型聚电解质，它是聚乙烯亚胺；

(K) 一种数均分子量比(J) 的低的聚乙烯亚胺；

(L) 一种数均分子量比(K) 低的聚乙烯亚胺；

通过实验，找出每种阳离子型分散剂的用量，使具有特定固体含量的悬浮液具有最低粘度。对于分散剂(I) 来说，发现这一用量是干大理石重量的0.45%，对于分散剂(J)、(K) 和(L) 来说，发现这一用量是干大理石重量的0.40%。

在使用聚乙烯亚胺分散剂(J)、(K) 和(L) 的情况下，还必须加入足够量的硫酸，以调整PH到7.8。在每种情况下，都要用一台 Brook field 粘度计以100转/分的轴转速对悬浮液的粘度进行测量，而且，还要通过彻底干燥一份已知重量的悬浮液并对干燥后的剩余物称重的方法来确定悬浮液中干固体物的重量百分率。然后，用少量的水稀释悬浮液，并进一步确定粘度和干固体物的重量百分率。稀释悬浮液以及测量粘度和固体物的重量百分率的过程重复进行2—3次，绘出粘度对干固体物重量百分率的曲线图。通过内推法确定悬浮液的粘度为300mPa. s时固体物的浓度。结果列入下面的表VII 中：

表 VII

阳离子型 分散剂	粘度为300mPa. s时干大理石的重量百分率(%)
I	61.0
J	68.5
K	71.8
L	73.0

例 7

把一批粗制碎大理石在含有30%(重量)的干固体物而不含化学分散剂的含水悬浮液中用颗粒性研磨介质进行研磨,以便产生一种纸张涂层用的磨碎的碳酸钙产物,该研磨产物具有这样的颗粒大小分布—即90%(重量)的颗粒具有小于2微米的相当球体直径。磨碎的大理石悬浮液在没有絮凝剂的情况下通过过滤脱水,将所得滤饼干燥并在一台实验室用锤磨机上磨成粉。

把精细研磨过的大理石粉试样与水混合,形成一种含有60%(重量)的干固体物和不同量的阴离子和阳离子型分散剂的悬浮液,阴离子型分散剂是数均分子量为4,000的聚丙烯酸钠,而阳离子型分散剂是数均分子量约为50,000的聚(二烯丙基二甲基氯化铵)。

在每一个实验中,都要把阴离子型分散剂加入磨碎的的大理石粉悬浮液中,而且,混合物用以1,420转/分转速转动的叶轮搅拌器搅拌9,400圈。然后,加入阳离子型分散剂,并重复混合过程。在第二次混合过程结束之后,立即用Brook field粘度测量计测量粘度。

所得结果列入下面的表Ⅷ中:

表 VIII

混入的分散剂 总量(重量%)	阴离子型分散 剂的重量百分 (%)	阳离子型分散剂 的重量百分(%)	阳离子型与阴离子 分散剂的重量比	粘度 (mPa.S)
0.416	0.053	0.363	6.9	10,000
0.642	0.082	0.560	6.9	4,600
0.850	0.108	0.742	6.9	106
1.03	0.131	0.899	6.9	82
1.29	0.164	1.13	6.9	78
2.07	0.263	1.81	6.9	480
0.348	0.070	0.278	4.0	9,400
0.504	0.101	0.403	4.0	3,600
0.616	0.123	0.493	4.0	60
0.800	0.160	0.640	4.0	74
1.02	0.204	0.816	4.0	576
1.28	0.256	1.02	4.0	2,400
0.364	0.102	0.262	2.6	3,600
0.570	0.159	0.411	2.6	1,800
0.732	0.205	0.527	2.6	3,400
0.910	0.254	0.656	2.6	4,350
1.05	0.294	0.756	2.6	4,650
1.60	0.447	.15	2.6	4,150
0.145	0.053	0.092	1.7	10,0000
0.273	0.100	0.173	1.7	6,150

0.351	0.129	0.222	1.7	3,360
0.434	0.160	0.274	1.7	7,600
0.541	0.199	0.342	1.7	7,900
0.790	0.291	0.499	1.7	5,900
1.26	0.464	0.796	1.7	6,000

这些结果表明，当阳离子型分散剂与阴离子型分散剂的重量比约为4:1时，能获得最佳的分散效果。当比值增加到6.9:1时仍能获得流性非常好的悬浮液，但是，其代价是混入的分散剂的用量稍高一些。

例 8

把一批粗制碎大理石在含有30%的干固体物而不含化学分散剂的含水悬浮液中，用颗粒性研磨介质进行研磨，以便产生一种具有这样的颗粒大小分布——即78%(重量)的颗粒具有小于2微米的相当球体直径的研磨产物。在不加絮凝剂的前提下，把磨碎的大理石悬浮液在转鼓真空过滤机上脱水到干固体物含量为64%(重量)。把一些如此形成的滤饼用加热的方法干燥，并添回到湿润的滤饼中去，以形成一种干固体物含量为70%(重量)的混合物。

把这种混合物分成三份分别用三种具有不同数均分子量的阳离子聚(二烯丙基二甲基氯化铵)分散剂进行处理，把这三份中的每一份细分为较小的三份，分别用不同剂量的例1中所述的阴离子型分散剂(E)进行处理。

在每种情况下，都要先把阴离子型分散剂加入磨碎的大理石饼中，并充分混合，然后加入阳离子型分散剂并混合。在每种情况下所用阳离子型分散剂的剂量都大约为阴离子型分散剂剂量的3.5倍。

在每种情况下，都要用Brook field粘度计以100转/分的轴速度测量所得悬浮液的粘度，还要通过彻底干燥一份已知重量的悬浮液并对干燥后的剩余物称重的办法来确定干固体物的重量百分率。然后，把悬浮液用少量的水稀释，并进一步确定粘度和干固体物的重量百分率。绘出粘度对于干固体物重量百分率的曲线图，通过内推法确定粘度为300mpa. s的悬浮液中干固体物的含量。

所得结果列入下面的表IX中：

表 IX

阳离子型分散剂的分子量	阴离子型分散剂的重量百分率(%)	阳离子型分散剂的重量百分率(%)	粘度为300mpa. s时干固体颗粒重量百分率(%)
100,000	0.080	0.265	64.1
100,000	0.108	0.370	65.4
100,000	0.124	0.450	64.7
200,000	0.074	0.260	64.7
200,000	0.100	0.360	68.1
200,000	0.125	0.450	67.1
500,000	0.075	0.260	67.9
500,000	0.100	0.360	68.4
500,000	0.125	0.450	67.6

这些结果表明，对于一个特定的固体颗粒含量来说，当使用数均分子量为500,000的阳离子型分散剂时，能够得到流度稍稍更好一些的悬浮液。