



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101855401 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 02

(21) 申请号 200880018777. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 04. 03

D21H 21/30 (2006. 01)*D21H 21/36* (2006. 01)

(30) 优先权数据

60/922, 057 2007. 04. 05 US

61/032, 588 2008. 02. 29 US

(56) 对比文件

CN 1298351 A, 2001. 06. 06, 摘要.

CN 1498250 A, 2004. 05. 19, 摘要.

(85) PCT申请进入国家阶段日

WO 2006/089274 A1, 2006. 08. 24, 说明书第

2009. 12. 04

22 页第 2 段 - 第 24 页第 1 段.

(86) PCT申请的申请数据

WO 2006/089274 A1, 2006. 08. 24, 说明书第

PCT/US2008/059250 2008. 04. 03

22 页第 2 段 - 第 24 页第 1 段.

(87) PCT申请的公布数据

黄菊洪等. “谈现代造纸工业中荧光增白剂的选择与应用”. 《造纸化学品》. 2002, (第 3 期), 第 20-25 页, 第 36 页.

W02008/124489 EN 2008. 10. 16

(73) 专利权人 阿克佐诺贝尔股份有限公司

审查员 王镜

地址 荷兰阿纳姆

(72) 发明人 M·P·怀尔德

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

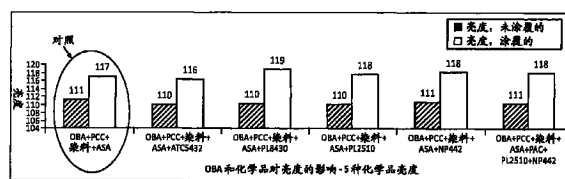
权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图 21 页

(54) 发明名称

提高纸的光学性能的方法

(57) 摘要

本发明涉及有效维持或提高精磨纸的亮度和白度的方法。本发明一方面涉及利用加强的纸浆精磨基本维持（或甚至提高）纸的亮度和/或白度的方法，所述方法包括精磨纸浆以降低游离度至少约 100CSF，和在施胶压榨中以足以提高最终的纸的亮度和/或白度的量向纸表面加入 OBA 和载体聚合物的组合。本发明另一方面涉及由精磨纸浆制备纸的方法，所述方法包括精磨纤维素纤维悬浮液以降低游离度至少约 100CSF，和在精磨步骤过程中或之后在加入任何其它湿部化学品之前使纤维素纤维与至少一种荧光增白剂（OBA）接触。



湿部和施胶压榨 OBA 加入的 5 种化学品顺序亮度对比

1. 一种由精磨纸浆制备纸的方法,所述方法包括精磨纤维素纤维悬浮液以降低游离度水平 100-400CSF 的量,在加入任何其它湿部化学品之前通过在造纸过程中的湿部将 OBA 加入精磨的纤维悬浮液中而使所述纤维素纤维与至少一种基于二磺化或四磺化茚的荧光增白剂 (OBA) 接触,然后在加入 OBA 之后和在加入任何其它湿部化学品之前在湿部加入填料和染料。

2. 根据权利要求 1 的方法,所述方法还包括在施胶压榨中向纸表面加入 OBA 组合物,其中所述 OBA 组合物包含足以提高纸的亮度和 / 或白度的量的至少一种基于二磺化或四磺化茚的 OBA 和至少一种聚合物载体。

3. 根据权利要求 2 的方法,其中施胶压榨中 OBA 的加入量为 0.5-15 磅 / 吨纸浆。

4. 根据权利要求 3 的方法,其中所述聚合物载体是聚乙烯醇 (PVOH),PVOH : OBA 的重量比为 1 : 1-16 : 1。

5. 根据权利要求 4 的方法,其中 PVOH : OBA 的重量比为 2 : 1-8 : 1。

6. 根据权利要求 1 的方法,其中所述填料为 PCC 填料。

7. 根据权利要求 6 的方法,其中 PCC 的加入量为 100-600 磅 / 吨纸浆,染料的加入量为 0.01-0.25 磅 / 吨纸浆。

8. 根据权利要求 6 的方法,所述方法还包括在加入 PCC 和染料之后向湿部加入保留体系,其中保留体系包含阴离子聚合物和微凝胶或者至少部分聚结的纳米颗粒阴离子硅溶胶。

9. 根据权利要求 8 的方法,其中阴离子聚合物的加入量为 0.1-2.5 磅 / 吨纸浆,硅溶胶的加入量为 0.1-2.5 磅 / 吨纸浆。

10. 根据权利要求 8 的方法,所述方法还包括在 PCC 和染料之后和在加入保留体系之前向湿部加入阳离子聚合物。

11. 根据权利要求 10 的方法,其中阳离子聚合物为烯基琥珀酸酐 (ASA),且在加入湿部之前将 ASA 与淀粉预混合,ASA 与淀粉的重量比为 1 : 1-1 : 5。

12. 根据权利要求 11 的方法,其中精磨所述纤维素纤维悬浮液以降低游离度水平 150-350CSF 的量。

13. 根据权利要求 12 的方法,其中将所述纤维素纤维悬浮液精磨至基本对应于纤维脱层点的游离度水平。

14. 一种由精磨纸浆制备纸的方法,所述方法包括精磨纤维素纤维悬浮液以降低游离度水平 100-400CSF 的量,和在施胶压榨中向纸表面加入 OBA 组合物,其中所述 OBA 组合物包含足以提高纸的亮度和 / 或白度的量的至少一种基于二磺化或四磺化茚的 OBA 和至少一种聚合物载体。

15. 根据权利要求 14 的方法,其中在施胶压榨中 OBA 的加入量为 0.5-15 磅 / 吨纸浆。

16. 根据权利要求 15 的方法,其中所述聚合物载体是聚乙烯醇 (PVOH),PVOH : OBA 的重量比为 1 : 1-16 : 1。

17. 根据权利要求 16 的方法,其中 PVOH : OBA 的重量比为 2 : 1-8 : 1。

18. 根据权利要求 17 的方法,其中所述 OBA 组合物基本由 PVOH 和 OBA 组成。

19. 根据权利要求 14 的方法,其中精磨所述纤维素纤维悬浮液以降低游离度水平 150-350CSF 的量。

20. 根据权利要求 19 的方法,其中将所述纤维素纤维悬浮液精磨至基本对应于纤维脱层点的游离度水平。

提高纸的光学性能的方法

[0001] 本申请要求基于 2007 年 4 月 5 日提交的美国临时申请第 60/922,057 号和基于 2008 年 2 月 29 日提交的美国临时申请第 61/032,588 号的优先权,通过引用将其作为整体结合到本文中。

发明领域

[0002] 本发明领域涉及提高纸的亮度和白度的造纸方法。更特别地,其涉及维持或提高由进行了加强精磨的纸浆制备的纸的亮度和白度的方法。

[0003] 发明背景

[0004] 纸品公司不断寻求改善它们的纸种,尤其是印刷用纸和通讯用纸的亮度和白度。目前提高亮度的最常见方式是通过在湿部时或者在施胶压榨时增加荧光增白剂(OBA)或荧光增亮剂/增白剂(FWA)的量。在许多情况下,这需要加入显著大量的 OBA。然而,加入大量 OBA 存在缺陷,例如对白水(回收水)的影响和造纸系统电荷的改变。OBA 的成本和可获得性也是一个顾虑,因为 OBA 不仅成本高,而且需求大和供给受到限制。

[0005] 对于化学品添加,造纸厂倾向于使用通用程序而非专用程序,从而通常导致纸厂使用过多 OBA 作为它们提高纸的亮度和白度的主要手段。此外,为了与具有提高的亮度和/或白度的新纸种竞争,造纸厂通常认为提高亮度和白度的唯一方式是不断提高 OBA 水平。因此,需要寻找提高亮度和白度的可供选择的方式,而不提高和优选甚至减少 OBA 的用量。

[0006] EP 1378545A1 公开了六磺化荧光增亮剂的具体含水液体组合物。其进一步公开了可从内部或者在施胶压榨涂覆中从外部将所述液体组合物加入纸浆中。然而,没有教导或建议对高度精磨的纸浆而言如何获得高亮度和白度,或使用其它荧光增白剂或者湿部或施胶压榨添加剂的具体比例或顺序以在使用此类高度精磨的纸浆的情况下获得高亮度或白度。

[0007] EP 1086825A1 涉及涂有包含荧光增亮剂、水溶性粘合剂和阴离子聚合物固定剂的涂料溶液的喷墨记录纸。然而,没有教导或建议对高度精磨的纸浆而言如何获得高亮度和白度,或使用湿部或施胶压榨添加剂的具体比例或顺序以在使用此类高度精磨的纸浆的情况下获得高亮度或白度。

[0008] 造纸方法涉及许多可影响最终的纸的光学质量的可变因素。树种的选择对包括最终的亮度和白度在内的最终的纸种有巨大影响。众所周知的是加强的纸浆精磨操作导致纸浆亮度损失。然而,尤其需要精磨以提高纸的强度、纤维与纤维结合,提高平滑度和改善成形。高级纸厂精磨至较大程度以获得例如不透明性、多孔性和强度等性能。某些纸厂必须精磨至一定游离度以满足关键操作参数和具有非常小的改变空间。纸浆亮度也影响最终的纸的亮度,即纸浆越亮,纸越亮。因此,由于精磨而损失纸浆亮度对最终的纸的亮度具有严重影响。

[0009] 尽管已对可获得的产品付出相当大的努力以解决所述问题,但仍需要在精磨过程中保持亮度和白度以及以最有效的方式提高纸的亮度和白度而不增加 OBA 的用量。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明涉及有效提高纸的亮度和白度的方法。本发明涉及利用优化的化学品添加提高亮度和白度,和在精磨过程中维持亮度和白度。

[0012] 本发明第一方面涉及利用加强的纸浆精磨基本维持(或甚至提高)纸的亮度和/或白度的方法,所述方法包括精磨纸浆以降低游离度至少约 100CSF,并在施胶压榨中以足以提高最终的纸的亮度和/或白度的量向纸表面加入 OBA 和载体聚合物的组合。

[0013] 聚合物载体优选为聚乙烯醇(PVOH)。PVOH:OBA 的重量比优选为约 1:1-约 16:1,更优选约 1.5:1-约 12:1,最优选约 2:1-约 8:1。

[0014] 优选将纸浆精磨至预定游离度。在一个实施方案中,与更高游离度水平相比,游离度水平与亮度和/或白度的提高相对应。优选将纸浆精磨至基本对应于纤维脱层点的游离度。

[0015] 优选在加入到施胶压榨之前预混合 OBA 和 PVOH。优选 OBA 的加入量为约 0.5-约 15 磅/吨(0.25-7.5 千克/公吨(MT))纸浆,更优选约 5-约 14 磅/吨(2.5-7kg/MT)纸浆,最优选约 8-约 12 磅/吨(4-6kg/MT)纸浆。优选 PVOH 的加入量为约 50-约 150 湿磅/吨(25-75kg/MT)纸浆,更优选约 70-约 130 磅/吨(35-65kg/MT)纸浆,最优选约 80-约 120 磅/吨(40-60kg/MT)纸浆。

[0016] 本发明第二方面涉及利用加强的纸浆精磨基本维持(或甚至提高)纸的亮度和/或白度的方法。因此,本发明涉及由精磨纸浆制备纸的方法,所述方法包括精磨纤维素纤维悬浮液以降低游离度至少约 100CSF,和在精磨步骤过程中或之后在加入任何其它湿部化学品之前使纤维素纤维与至少一种荧光增白剂(OBA)接触。优选精磨降低游离度的量为约 100-400CSF,更优选约 150-350CSF,最优选约 200-325CSF。

[0017] 在一个实施方案中,所述方法包括将纸浆精磨至预定游离度、在造纸工艺的湿部向纸浆加入 OBA 以及在造纸工艺的湿部向纸浆加入一种或多种选自染料、沉淀的碳酸钙(PCC)和链烯基琥珀酸酐(ASA)的湿部添加剂;其中在湿部添加剂之前加入 OBA,其中以足以在预定游离度水平提高亮度和/或白度的量加入 OBA 和湿部添加剂。优选所述纸浆是漂白浆。优选在 OBA 之后和在任何其它湿部化学品之前将 PCC 和/或染料加入湿部中。

[0018] 在一个实施方案中,将所有上文列出的湿部添加剂加入造纸工艺的湿部中。优选在 ASA 之前加入染料和 PCC。优选在加入湿部之前将 ASA 与淀粉预混合。优选所述淀粉是土豆淀粉。优选 ASA 和淀粉以约 1:1-约 1:5,更优选约 1:2-约 1:4,最优选约 1:3-约 1:4 的重量比混合。

[0019] 在另一个实施方案中,所述方法还包括向造纸工艺的湿部加入选自阴离子聚合物(PL)、二氧化硅纳米颗粒(NP)和二者的组合的其它湿部添加剂。优选在加入上文列出的其它湿部添加剂之后以保留体系的形式加入所述一种或多种其它湿部添加剂。纳米颗粒(NP)优选为微凝胶或至少部分聚结的纳米颗粒阴离子硅溶胶的形式。

[0020] 在一个优选的实施方案中,在 OBA 之后按以下顺序加入湿部添加剂:PCC、染料、ASA 和 PL。在另一个优选的实施方案中,在 OBA 之后按以下顺序加入湿部添加剂:染料、PCC、ASA、PL 和 NP。在另一个优选的实施方案中,在 OBA 之后按以下顺序加入湿部添加剂:PCC、染料、ASA、PL 和 NP。在各优选的顺序中,优选加入前将 ASA 与淀粉预混合。优选所述淀粉是土豆淀粉。

[0021] 优选以约 5-约 35 磅/吨(2.5-17.5kg/MT)纸浆,更优选约 10-约 30 磅/吨

(5-15kg/MT) 纸浆, 最优选约 15- 约 25 磅 / 吨 (7.5-12.5kg/MT) 纸浆的量将 OBA 加入湿部中。优选染料的加入量为约 0.01- 约 0.25 磅 / 吨 (0.005-0.125kg/MT) 纸浆, 更优选约 0.02- 约 0.2 磅 / 吨 (0.01-0.1kg/MT) 纸浆, 最优选约 0.05- 约 0.15 磅 / 吨 (0.025-0.075kg/MT) 纸浆。优选 PCC 的加入量为约 100- 约 600 磅 / 吨 (50-300kg/MT) 纸浆, 更优选约 300- 约 500 磅 / 吨 (150-250kg/MT) 纸浆, 最优选约 350- 约 450 磅 / 吨 (175-225kg/MT) 纸浆。

[0022] 优选 ASA 的加入量为约 0.5- 约 4 磅 / 吨 (0.25-4kg/MT) 纸浆, 更优选约 1- 约 3 磅 / 吨 (0.5-1.5kg/MT) 纸浆, 最优选约 1.5- 约 2.5 磅 / 吨 (0.75-1.25kg/MT) 纸浆。在其中将 ASA 与淀粉预混合的实施方案中, 优选 ASA/ 淀粉混合物的加入量为约 2- 约 14 磅 / 吨 (1-7kg/MT) 纸浆, 更优选约 4- 约 12 磅 / 吨 (2-6kg/MT) 纸浆, 最优选约 6- 约 10 磅 / 吨 (3-5kg/MT) 纸浆。

[0023] 在其中将 PL 和 / 或 NP 加入到湿部的实施方案中, 优选 PL 的加入量为约 0.1- 约 2.5 磅 / 吨 (0.05-1.25kg/MT) 纸浆, 更优选约 0.3- 约 2 磅 / 吨 (0.15-1kg/MT) 纸浆, 最优选约 0.5- 约 1.5 磅 / 吨 (0.25-0.75kg/MT) 纸浆。优选 NP 的加入量为约 0.1- 约 2.5 磅 / 吨 (0.05-1.25kg/MT) 纸浆, 更优选约 0.3- 约 2 磅 / 吨 (0.15-1kg/MT) 纸浆, 最优选约 0.5- 约 1.5 磅 / 吨 (0.25-0.75kg/MT) 纸浆。

[0024] 在优选的实施方案中, 除加入上述 OBA 和湿部添加剂外, 所述方法还包括上述在施胶压榨中以足以提高最终的纸的亮度和 / 或白度的量向纸表面加入 OBA 和 PVOH 的组合的步骤。

[0025] 通过考察以下描述, 其它目的、优点和新特性对于本领域技术人员是显而易见的。

[0026] 附图简述

[0027] 图 1 是第一代纳米颗粒 BMA-0 的示意图。

[0028] 图 2 是第三代纳米颗粒 NP 的示意图。

[0029] 图 3 是示出了精磨对针叶木浆和纸亮度的影响的图。

[0030] 图 4 是示出了精磨对阔叶木浆和纸亮度的影响的图

[0031] 图 5 是示出了精磨对针叶木浆和纸亮度的影响的图。

[0032] 图 6 是示出了精磨、OBA 加入和阔叶木浆比例对纸亮度的影响的图。

[0033] 图 7 是示出了精磨、OBA 加入和阔叶木浆比例对纸白度的影响的图。

[0034] 图 8 是示出了纸浆 pH 对亮度和白度的影响的图。

[0035] 图 9 是示出了对用 OBA 处理过的表面而言精磨对纸亮度的影响的图。

[0036] 图 10 是示出了对用 OBA 处理过的表面而言精磨对纸白度的影响的图。

[0037] 图 11 是示出了各种化学品对纸亮度的影响的图。

[0038] 图 12 是示出了各种化学品组合 (2 种化学品的体系) 对纸亮度的影响的图。

[0039] 图 13 是示出了各种化学品组合 (3 种化学品的体系) 对纸亮度的影响的图。

[0040] 图 14 是示出了湿部和表面 OBA 加入对纸亮度的影响的图。

[0041] 图 15 是示出了各种化学品组合 (4 种化学品的体系) 对纸亮度的影响的图。

[0042] 图 16 是示出了各种化学品组合 (4 种化学品的体系) 对纸白度的影响的图。

[0043] 图 17 是示出了各种化学品组合 (5 种化学品的体系) 对纸亮度的影响的图。

[0044] 图 18 是示出了各种化学品组合 (5 种化学品的体系) 对纸白度的影响的图。

- [0045] 图 19 是示出了各种化学品组合 (6 种化学品的体系) 对纸亮度的影响的图。
- [0046] 图 20 是示出了湿部化学品与湿部和表面 OBA 的组合对纸亮度的影响的图。
- [0047] 图 21 是示出了不同湿部化学品与湿部和表面 OBA 的组合对纸亮度的影响的图。
- [0048] 图 22 是示出了不同湿部化学品与湿部和表面 OBA 的组合对纸白度的影响的图。
- [0049] 图 23 是示出了 OBA 用量对亮度的影响的图。
- [0050] 图 24 是示出了 OBA 种类对亮度和白度的影响的图。
- [0051] 图 25 是示出了 PVOH 固体对亮度的影响的图。
- [0052] 图 26 是示出了 PVOH 种类 / 量对纸亮度的影响的图。
- [0053] 图 27 是示出了 PVOH 24-203 固体百分数对纸亮度的影响的图。
- [0054] 图 28 是示出了 PVOH 24-203 固体百分数对纸白度的影响的图。
- [0055] 图 29 是示出了两种 OBA 对纸亮度的影响之间的性能对比的图。
- [0056] 图 30 是示出了 OBA 和 PVOH 表面加入比例对纸亮度的影响的图。
- [0057] 图 31 是示出了 OBA 和 PVOH 表面加入比例对纸白度的影响的图。
- [0058] 图 32 是示出了对纸亮度而言纸浆 pH 对不同 OBA 的影响的图。
- [0059] 图 33 是示出了对纸白度而言纸浆 pH 对不同 OBA 的影响的图。
- [0060] 图 34 是示出了对不同游离度水平而言 OBA 和 PVOH 对纸亮度的影响的图。
- [0061] 发明详述
- [0062] 本发明涉及利用加强的精磨有效维持和优选提高纸的亮度和白度的方法。
- [0063] 本发明一方面包括在精磨步骤过程中或之后在加入任何其它湿部化学品之前使纸浆中的纤维素纤维与至少一种荧光增白剂 (OBA) 接触。在一个实施方案中, 在精磨步骤之后和在湿部中使 OBA 与纤维接触。
- [0064] 用于本发明方法的 OBA 可变动较大, 所用任何常规的 OBA 或可用于使机械浆或硫酸盐法纸浆增亮的 OBA 均可使用时实施本发明方法。荧光增白剂是染料类的荧光化合物, 其吸收人眼不能看见的短波紫外光并以长波蓝光将其发出, 结果人眼感觉到更高的白度, 并由此提高白度。这提供了增加的亮度, 并能抵消基底如纸的天然泛黄。用于本发明的荧光增白剂可变动较大, 可使用任何合适的荧光增白剂。此类增亮剂的综述可见例如 Ullmann 工业化学百科全书 (Ullmann' s Encyclopedia of Industrial Chemistry), 第 6 版, 2000 年电子版, 荧光增白剂 - 工业产品化学 (OPTICAL BRIGHTENERS--Chemistry of Technical Products), 在此通过引用将其作为整体结合到本文中。其它有用的荧光增白剂描述于美国专利第 5,902,454 ; 6,723,846 ; 6,890,454 ; 5,482,514 ; 6,893,473 ; 6,723,846 ; 6,890,454 ; 6,426,382 ; 4,169,810 和 5,902,454 号及其中引用的参考文献中, 通过引用将其全部结合到本文中。其它有用的化学增亮剂描述于美国专利申请公开第 US 2004/014910 和 US 2003/0013628 号以及 WO 96/00221 和其中引用的参考文献中, 通过引用将其全部结合到本文中。有用的荧光增白剂的示例是 4,4' - 双 - (三嗪基氨基) - 芪 - 2,2' - 二磺酸、4,4' - 双 - (三唑 - 2- 基) 芪 - 2,2' - 二磺酸、4,4' - 二苯并呋喃基 - 联苯、4,4' - (二苯基) - 芪、4,4' - 二苯乙烯基 - 联苯、4- 苯基 - 4' - 苯并噁唑基 - 芪、芪基 - 萘三唑、4- 苯乙烯基 - 芪、双 - (苯并噁唑 - 2- 基) 衍生物、双 - (苯并咪唑 - 2- 基) 衍生物、香豆素、吡唑啉、萘二甲酰亚胺、三嗪基 - 芪、2- 苯乙烯基 - 苯并噁唑或 2- 苯乙烯基 - 萘噁唑、苯并咪唑 - 苯并呋喃或 N, N' - 草酰二苯胺。

[0065] 大部分市售的荧光增白剂均基于芪、香豆素和吡唑啉化学,优选将这些增亮剂用于实施本发明。更优选用于实施本发明的荧光增白剂是常用于造纸工业的基于芪化学的荧光增白剂,例如 4,4' - 二氨基芪 -2,2' - 二磺酸的 1,3,5- 三嗪基衍生物及其盐,其可例如在 2,4 和 / 或 6 位带有另外的磺基。最优选为市售的芪衍生物,例如从 Ciba Geigy 以商品名“Tinopal”、从 Clariant 以商品名“Leucophor”、从 Lanxess 以商品名“Blankophor”和从 3V 以商品名为“Optiblanc”市售的那些,例如基于二磺化、四磺化和六磺化芪的荧光增白剂。在这些最优选的商品化荧光增白剂中,更优选市售的基于二磺化和四磺化芪的荧光增白剂,最优选市售的基于二磺化芪的荧光增白剂。虽然本发明优选使用上述 OBA 的方法和纤维 -OBA 配合物,但本发明决不局限于这些示例的实施方案,且可使用任何 OBA。

[0066] 在另一个实施方案中,所述方法包括在 OBA 之后和在任何其它湿部化学品之前在湿部加入填料和 / 或染料。可将常规种类的合适矿物填料加入根据本发明的含水纤维素悬浮液中。合适填料的实例包括高岭土、瓷土、二氧化钛、石膏、滑石以及天然和合成的碳酸钙如白垩、研碎的大理石和沉淀的碳酸钙 (PCC)。优选的填料是 PCC。可使用在造纸中常用于湿部化学的任何染料。在一个优选的实施方案中,可使用从 Royal Pigments 市售的染料 Premier Blue 2GS-MT。

[0067] 在另一个实施方案中,在加入 PCC 和 / 或染料之后向湿部加入保留体系,其中所述保留体系包含阴离子聚合物和微凝胶或者至少部分聚结的纳米颗粒阴离子硅溶胶。取决于电荷和平衡纸浆电荷的需要,可能合理的是在加入保留体系之前加入阳离子聚合物和 / 或施胶剂。在一个实施方案中,在加入保留体系之前加入 ASA 与阳离子土豆淀粉的组合。

[0068] 保留体系可包含若干种用作助滤剂和助留剂的阴离子聚合物如阴离子有机聚合物中的任一种。依据本发明可使用的阴离子有机聚合物可含有一个或多个带负电荷的 (阴离子) 基团。可存在于聚合物以及用于制备聚合物的单体中的基团的实例包括带有阴离子电荷的基团和当溶解或分散在水中时带有阴离子电荷的酸基团,本文将所述基团统称为阴离子基团,例如磷酸根、膦酸根、硫酸根、磺酸、磺酸根、羧酸、羧酸根、醇根和酚根基团即羟基取代的苯基和萘基。带有阴离子电荷的基团通常是碱金属、碱土金属或氨的盐。

[0069] 依据本发明可使用的阴离子有机颗粒包括交联的阴离子乙烯基加聚物,含有通常与非离子单体如 (甲基) 丙烯酰胺、(甲基) - 丙烯酸烷基酯等共聚的阴离子单体如丙烯酸、甲基丙烯酸以及磺化或膦酸化的乙烯基加成单体的合适共聚物。有用的阴离子有机颗粒还包括阴离子缩聚物,例如三聚氰胺磺酸溶胶。

[0070] 可形成滤水和保留体系的一部分的其它阴离子聚合物包括含有通常与非离子单体如丙烯酰胺、丙烯酸烷基酯等共聚的阴离子单体和磺化的乙烯基加成单体如磺化的苯乙烯的乙烯基加聚物,其中所述阴离子单体具有羧酸根基团,例如丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸和前述酸中任一种的盐、二元酸的酸酐,例如美国专利第 5,098,520 和 5,185,062 号公开的那些,在此通过引用将其教导结合到本文中。合适的是阴离子乙烯基加聚物的重均分子量为约 50,000- 约 5,000,000,通常为约 75,000-1,250,000。

[0071] 合适阴离子有机聚合物的实例还包括逐步增长聚合物、链增长聚合物、多糖、天然的芳族聚合物及其改性形式。本文使用的术语“逐步增长聚合物”指通过逐步增长聚合获得的聚合物,也分别将其称作逐步反应聚合物和逐步反应聚合。阴离子有机聚合物可以是线性、支化或交联的。优选阴离子聚合物是水溶性或可水分散的。在一个实施方案中,阴离

子有机聚合物可含有一个或多个芳族基团。

[0072] 具有芳族基团的阴离子有机聚合物可包含一个或多个相同或不同种类的芳族基团。阴离子聚合物的芳族基团可存在于聚合物骨架或与聚合物骨架（主链）连接的取代基中。合适芳族基团的实例包括芳基、芳烷基和烷芳基及其衍生物，例如苯基、甲基苯基、萘基、亚苯基、亚二甲苯基、苄基、苯基乙基和这些基团的衍生物。

[0073] 合适阴离子芳族逐步增长聚合物的实例包括缩聚物，即通过逐步增长缩聚获得的聚合物，例如醛如甲醛与一种或多种含有一个或多个阴离子基团的芳族化合物以及任选的用于缩聚的其它共聚单体如脲和三聚氰胺的缩合物。含有阴离子基团的合适芳族化合物的实例包括含有阴离子基团的基于苯和萘的化合物，例如苯酚类和萘酚类化合物如苯酚、萘酚、间苯二酚及其衍生物，芳族酸及其盐如苯酚、酚酸、萘酚、萘甲酸和盐，通常为磺酸和磺酸盐如苯磺酸和苯磺酸盐、二甲苯磺酸和二甲苯磺酸盐、萘磺酸和萘磺酸盐、苯酚磺酸和苯酚磺酸盐。根据本发明的合适阴离子逐步增长聚合物的实例包括阴离子基于苯和基于萘的缩聚物，优选基于萘磺酸和基于萘磺酸盐的缩聚物。

[0074] 具有芳族基团的其它合适阴离子逐步增长聚合物的实例包括加聚物即通过逐步增长加聚获得的聚合物，例如可由包含芳族异氰酸酯和 / 或芳族醇的单体混合物制备的阴离子聚氨酯。合适芳族异氰酸酯的实例包括二异氰酸酯，例如甲苯-2,4-和2,6-二异氰酸酯以及二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯。合适芳族醇的实例包括二羟基醇即二元醇，例如双酚 A、苯基二乙醇胺、甘油单对苯二甲酸酯和三羟甲基丙烷单对苯二甲酸酯。也可使用单羟基芳族醇如苯酚及其衍生物。单体混合物也可包含非芳族异氰酸酯和 / 或醇，通常是二异氰酸酯和二元醇，例如已知用于制备聚氨酯的那些中的任一种。含有阴离子基团的合适单体的实例包括三元醇如三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷和甘油与二羧酸或其酸酐如丁二酸和丁二酸酐、对苯二甲酸和对苯二甲酸酐的单酯反应产物，例如甘油单丁二酸酯、甘油单对苯二甲酸酯、三羟甲基丙烷单丁二酸酯、三羟甲基丙烷单对苯二甲酸酯、N,N-双（羟乙基）-甘氨酸、二（羟甲基）丙酸和 N,N-双-（羟乙基）-2-氨基乙磺酸等，任选和通常与同碱的反应相结合，例如碱金属和碱土金属氢氧化物如氢氧化钠、氨或胺如三乙胺，由此形成碱金属、碱土金属或铵抗衡离子。

[0075] 具有芳族基团的合适阴离子链增长聚合物的实例包括由包含通常与非离子单体如基于丙烯酸酯和丙烯酰胺的单体共聚的至少一种具有芳族基团的单体和至少一种具有阴离子基团的单体的乙烯或烯属不饱和单体的混合物获得的阴离子乙烯基加聚物。合适阴离子单体的实例包括（甲基）丙烯酸和对乙烯基苯酚（羟基苯乙烯）。

[0076] 具有芳族基团的合适阴离子多糖的实例包括淀粉、瓜耳胶、纤维素、甲壳质、脱乙酰壳多糖、聚糖、半乳聚糖、葡聚糖、黄原酸胶、果胶、甘露聚糖、糊精，优选淀粉、瓜耳胶和纤维素衍生物，合适的淀粉包括土豆、玉米、小麦、木薯、大米、蜡质玉米和大麦，优选土豆。多糖中的阴离子基团可为本身具有的和 / 或通过化学处理引入。多糖中的芳族基团可通过本领域已知的化学方法引入。

[0077] 根据本发明的天然的芳族阴离子聚合物及其改性形式即改性的天然芳族阴离子聚合物包括存在于木材或某些材种树皮的有机提取物中的天然多酚物质及其化学改性形式，通常为其磺化改性形式。改性的聚合物可通过化学方法如亚硫酸盐法制浆和硫酸盐法制浆获得。这种合适阴离子聚合物的实例包括基于木素的聚合物，优选磺化的木素，例如木

素-磺酸盐、硫酸盐浆木素、磺化的硫酸盐浆木素和单宁提取物。

[0078] 尤其依据所用聚合物的种类具有芳族基团的阴离子聚合物的重均分子量可在较宽的限度内变动,其通常为至少约 500,合适的是约 2,000 以上,优选约 5,000 以上。上限不关键;其可为约 200,000,000,通常为约 150,000,000,合适的是约 100,000,000,优选约 10,000,000。

[0079] 尤其依据所用聚合物的种类具有芳族基团的阴离子聚合物可具有在较宽范围内变动的阴离子取代度 (DS_A); DS_A 通常为 0.01-2.0,合适的是 0.02-1.8,优选 0.025-1.5;芳族取代度 (DS_Q) 可为 0.001-1.0,通常为 0.01-0.8,合适的是 0.02-0.7,优选为 0.025-0.5。在阴离子聚合物含有阳离子基团的情况下,阳离子取代度 (DS_C) 可例如为 0-0.2,合适的是 0-0.1,优选 0-0.05,其中所述阴离子聚合物具有总阴离子电荷。阴离子聚合物的阴离子电荷密度通常为 0.1-6.0 meqv/g 干聚合物,合适的是 0.5-5.0,优选 1.0-4.0。

[0080] 根据本发明可使用的合适芳族阴离子有机聚合物的实例包括在美国专利第 4,070,236 和 5,755,930 号以及国际专利申请公开第 WO 95/21295、WO95/21296、WO 99/67310、WO 00/49227 和 WO 02/12626 号中描述的那些,在此通过引用将其结合到本文中。

[0081] 除上述阳离子和阴离子助滤剂和助留剂外,也可将低分子量的阳离子有机聚合物和/或无机铝化合物用作助滤剂和助留剂。

[0082] 可用于与脱水助剂和助留剂结合的低分子量(下文称作 LMW)阳离子有机聚合物包括一般称作和用作阴离子垃圾捕集剂(ATC)的那些。ATC 作为存在于原料中的干扰/有害阴离子物质的中和剂和/或固定剂及其与助滤剂和助留剂结合通常提供进一步改善的滤水和/或保留能力的用途而为本领域所知。LMW 阳离子有机聚合物可衍生自天然源或合成源,其优选是 LMW 合成聚合物。合适的这种有机聚合物包括 LMW 多电荷的阳离子有机聚合物,例如聚胺,聚酰胺基胺,聚乙烯亚胺,基于氯化二烯丙基二甲基铵、(甲基)丙烯酸胺和(甲基)丙烯酸酯的均聚物和共聚物,基于乙烯基酰胺和多糖。就保留和脱水聚合物的分子量而言,LMW 阳离子有机聚合物的重均分子量优选较低;其合适地为至少约 2,000,优选为至少约 10,000。分子量的上限通常为约 2,000,000-约 3,000,000。合适的 LMW 聚合物的重均分子量可为约 2,000-约 2,000,000。

[0083] 根据本发明可用作 ATC 的铝化合物包括明矾,铝酸盐,氯化铝,硝酸铝和聚铝化合物如聚氯化铝、聚硫酸铝、含有氯离子和硫酸根离子的聚铝化合物、聚硅酸铝-硫酸铝及其混合物。聚铝化合物也可含有除氯离子外的其它阴离子,例如来自硫酸、磷酸以及有机酸如柠檬酸和草酸的阴离子。

[0084] 优选的阴离子聚合物包括以 PL 牌号从 Eka Chemicals 市售的阴离子聚合物,例如 PL 1610、PL 1710 和 PL8430。另外,来自 Eka Chemicals 的阳离子聚合物如 PL 2510 也可用于本发明。

[0085] 在一个优选的实施方案中,保留体系含有阴离子基于二氧化硅的颗粒。合适阴离子基于二氧化硅的颗粒的实例包括平均粒度低于约 100nm 如低于约 20nm 或为约 1-约 10nm 的那些。优选平均粒度为约 1-约 5nm。作为二氧化硅化学中的惯例,粒度是指可以是聚结或非聚结的初级颗粒的平均尺寸。依据一个实施方案,阴离子基于二氧化硅的颗粒是聚结的阴离子基于二氧化硅的颗粒。基于二氧化硅的颗粒的比表面积合适地为至少 50m²/g 如至少

100m²/g。一般而言,比表面积可为至多约 1700m²/g,合适的是至多约 1000m²/g。在适当去除或调节存在于样品中的可干扰滴定的任何化合物如铝类物质和硼类物质后,如 G. W. Sears 在 *Analytical Chemistry* 28(1956):12,1981-1983 中和美国专利第 5,176,891 号所述通过用 NaOH 滴定测定比表面积。给出的面积因此代表颗粒的平均比表面积。

[0086] 在本发明的一个实施方案中,阴离子基于二氧化硅的颗粒的比表面积为 50-1000m²/g 如 100-950m²/g。基于二氧化硅的颗粒可存在于溶胶中,其 S 值为 8-50% 如 10-40%,包含比表面积为 300-1000m²/g,合适地为 500-950m²/g,例如 750-950m²/g 的基于二氧化硅的颗粒,可如上所述改性所述溶胶。如 Iler 和 Dalton 在 *J. Phys. Chem.* 60(1956), 955-957 中所述测量和计算 S 值。S 值表明聚结或微凝胶形成程度,低 S 值表明较高的聚结程度。

[0087] 在本发明另一个实施方案中,基于二氧化硅的颗粒具有高比表面积,合适的是约 1000m²/g 以上。比表面积可为 1000-1700m²/g 如 1050-1600m²/g。

[0088] 可用于本发明本方法的优选基于二氧化硅的颗粒包括以 NP 牌号来自 Eka Chemicals 的基于二氧化硅的颗粒,例如 NP 320 和 NP 442。

实施例

[0089] 下文描述用于实施例的材料、设备以及测试方法和材料。

[0090] 材料

[0091] 从 Southern U. S. 纸厂获得硫酸盐法纸浆。所述纸浆来自 D1 和 D2 漂白段。通过增加过氧化物 (P) 段 (D0-Eop-D1-D2-P) 将 D2 段阔叶木 (HW) 和针叶木 (SW) 纸浆样品漂白至较高的亮度水平。在 Valley 打浆机中单独精磨所述纸浆。纸浆精磨游离度水平 (CSF) 以及 60% 阔叶木浆 / 40% 针叶木浆混合物在精磨后的游离度见表 1。

[0092] 表 1:三个漂白段和 60% HW/40% SW 比例在精磨前后的纸浆游离度

[0093]

精磨之前的纸浆 ISO 亮度	
样品编号	游离度(CSF)
HW D1	625
HW D2	550
HW P	625
精磨之后的纸浆 ISO 亮度	
样品编号	游离度(CSF)
HW D1	300
HW D2	310
HW P	295
精磨和混合之后的纸浆 ISO 亮度	
样品编号	游离度(CSF)
D1 60% HW	345
D2 60% HW	350
P 60% HW	350

[0094] 用于制备不同组手工纸的化学品包括填料、胶料、阳离子淀粉、硅溶胶助留剂、离子聚合物、荧光增白剂、载体和染料。

[0095] 设备和测试方法

[0096] 用于制备手工纸和测定所需性能的仪器、设备和测试方法如下：

[0097] 所用设备是：1) Valley 打浆机以精磨纸浆，2) 手工纸圆网以制备手工纸，3) 湿压榨和圆筒干燥器以干燥手工纸，4) 自动引纸台以涂覆手工纸，5) Technidyne 亮度仪以测试亮度、白度、散射和吸收系数，6) DDA 测试仪以测量混浊度和滤水。

[0098] 利用 Technidyne 根据 ISO 2470 :1999 进行亮度 D65 测试法。ISO11475 :2002 中描述了 UV 含量的校正，根据 ISO 1475 :2002 测试白度 CIE/10°。

[0099] 用于测量精磨和没有精磨的纸浆的游离度的测试方法是游离度测试加拿大标准 (Canadian Standard of Freeness Test) (TAPPI 法 T227)。

[0100] 纳米技术

[0101] 使用两种纳米颗粒技术。一种由 Eka Chemicals (NP) 制造的第三代阴离子胶体硅溶胶构成，另一种是现有的第一代技术 (BMA-0)。NP 纳米颗粒尺寸较小，具有适于酸或碱体系的改性表面，并且能够形成至多约 25nm 的长链。初级二氧化硅颗粒不是多孔的且为球形，它们的表面积为 500-3,000m²/g，而溶胀木纤维的表面积为约 200m²/g。二氧化硅的表面呈酸性，且质子从硅烷醇基团上解离。在图 1 和图 2 中描述了 BMA-0 和 NP 颗粒之间的差异。

[0102] 对比实施例 1

[0103] 进行实验以评价精磨对某些纸性能的影响。从造纸厂的 D2 漂白段（即第二 ClO₂ 漂白段）分别收集阔叶木浆和针叶木浆。不对部分纸浆进行精磨，在 Valley 打浆机中将部分纸浆精磨至不同游离度。分别将阔叶木浆和针叶木浆精磨至 380CSF 和 340CSF。用没有精磨和精磨的纸浆制备亮度片 (5gm)，并利用 Technidyne Color Lab 进行测量，类似地用两种纸浆制备手工纸 (1.6gm) 以评估由精磨引起的亮度损失。

[0104] 图 3 和图 4 示出了精磨对纸浆和纸亮度的影响。在图 3 中，针叶木浆精磨后其亮度降低 9%，但纸亮度降低更为明显，为 25%。在图 4 中，阔叶木浆亮度降低 3.4%，而纸在精磨后其亮度降低 17%。这两幅图说明不仅在阔叶木浆和针叶木浆之间存在损失差异，而且最重要的是其表明纸由于精磨纸浆而损失更大亮度。白度遵循与亮度类似的趋势，即也观察到由精磨引起的白度降低。来自 D1 漂白段（即第一 ClO₂ 漂白段）的纸浆表现出相同的趋势，这可在图 5 中看到。

[0105] 实施例 1

[0106] 进行实验以确定纸浆比例 (HW 与 SW)、荧光增白剂、纸浆 pH 和精磨对亮度和 / 或白度具有的影响。将来自 D1 漂白段的纸浆精磨至 5 种不同的精磨游离度水平以评价精磨对亮度具有的影响。评价 3 种不同的纸浆比例：100% 阔叶木浆 (100% HW)、混有 40% 针叶木浆的 60% 阔叶木浆 (60% HW) 和 100% 针叶木浆 (0% HW)。测试两种 pH 水平，并将精磨纸浆的 pH 调为 5.5 和 7。所用荧光增白剂 (OBA) 为来自 3V 的 Optiblanc 二磺酸盐。将用于表面的 OBA 与稀释至 8.3% 固体的 PVOH Celvol 24-203 混合以用作功能性载体。一些条件没有 OBA，一些在湿部 (WE) 具有 20#/吨，其它在施胶压榨 (SP) 具有 10#/吨，一些具有湿部和表面 OBA 的组合 (WE&SP)。

[0107] 对这些实验而言，没有精磨的阔叶木浆的游离度为 625CSF，针叶木浆为 730CSF。

以 1.5% 的稠度将阔叶木浆精磨至 510、425、355 和 250CSF, 将针叶木浆精磨至 570、490、410、300CSF。将精磨的纸浆混合成 60% 阔叶木浆与 40% 针叶木浆。由所述纸浆制备手工纸, 并在湿部或施胶压榨加入 OBA。不向手工纸加入其它化学品以观察 OBA 与纤维的相互作用。考察图 5 和图 6 表明在没有任何 OBA 下 (原纸) 精磨对纸浆的影响。对用 20 磅 / 吨 (10kg/MT) 的 OBA 制备的手工纸而言, 在制备手工纸之前直接加入到精磨纸浆中以模拟 OBA 的湿部加入。对用 10# / 吨 (5kg/MT) 的 OBA 制备的手工纸而言, 用自动引纸台将 OBA 加入到表面上以模拟施胶压榨加入。还利用 OBA 的湿部和施胶压榨加入来制备手工纸。

[0108] 图 6 和图 7 示出了精磨、OBA 加入和纸浆比例对亮度和白度具有的影响的结果。考察图 6 表明如下结果:

[0109] 6. 对所有条件而言, 无论它们是否具有 OBA, 精磨都降低纸的亮度。随着 CSF 从没有精磨的样品到高度精磨的样品减小, 亮度明显降低。

[0110] 7. 由 100% 针叶木浆制备的手工纸的亮度损失更大。

[0111] 8. 当与原纸比较时, 10 磅 / 吨的表面 OBA 显著提高了亮度。

[0112] 9. 与当向施胶压榨加入另外 10 磅 / 吨 (5kg/MT) 时相比, 20# / 吨 (10kg/MT) 的湿部 OBA 具有相近亮度。

[0113] 10. 与阔叶木浆相比针叶木浆由精磨引起的白度损失也更大。

[0114] 图 7 就白度示出了与亮度类似的趋势, 其中差异在于 10 磅 / 吨 (5kg/MT) 的表面 OBA 产生与 20 磅 / 吨 (10kg/MT) 湿部 OBA 和 30 磅 / 吨 (15kg/MT) 组合 OBA 相近的白度。

[0115] 考察图 8 表明 pH 似乎对纸的亮度或白度没有任何影响。

[0116] 向纸的表面加入 10 磅 / 吨 (5kg/MT) 的 OBA 与 PVOH 的混合物产生不寻常的亮度和白度峰, 这可在图 9 和图 10 中看到。对阔叶木浆、针叶木浆和二者的组合而言, 所述峰似乎在纤维脱层点附近。对 100% 阔叶木浆纤维而言, 亮度和白度峰在约 355CSF; 对 100% 针叶木浆 (0% HW) 而言, 亮度和白度峰在约 410CSF; 对组合的 60% 阔叶木浆和 40% 针叶木浆而言, 所述峰在约 409CSF。所述出乎意料的亮度提高意味着可精磨至较低的游离度 (以改善纸的成形和平滑度, 进而改善纸的适印性) 并仍有可能具有类似亮度, 似乎是对 100% HW 而言精磨至 510, 对 100% 针叶木浆 (0% HW) 而言为 570CSF, 对 60/40HW/SW 混合物而言为 534CSF。所述图还表明进一步精磨超出峰值导致亮度和白度降低。

[0117] 图 6 和图 7 表明对“无 OBA”的样品而言, 对照曲线具有相当小的峰, 但当将混有 PVOH 载体的 OBA 加入到纸的表面时, 存在着纸的亮度和白度的尖峰 (如图 9 和 10 所示)。

[0118] 由这组实验看来随着精磨加强, 纸的亮度和白度降低, 但在精磨中存在其中亮度和白度提高的点。这些观察到的峰似乎在纤维脱层点附近的精磨水平出现。

[0119] 对比实施例 2

[0120] 就亮度和白度对超过 800 个市售的未涂覆白色纸种进行测试以确定其工业排名和评价工业亮度和白度水平。评价结果表明未涂覆的不含磨木浆的纸种具有最高的亮度和白度。下文表 1 和表 2 中归纳了亮度和白度最高的前 10 个纸种。表 2 和表 3 示出了就亮度和白度基准 (排除封面、涂覆的和 LWC) 测试过的所有纸种中亮度和白度最高的前 10 个未涂覆纸种。对这些数据进行评价以用作化学品加入顺序实验的目标。

[0121]

表 2: 亮度为前 10 的纸种

排名	来源	目的/等级名称	亮度(D65)
1	Xerox	Premium Laser	116.84
2	Weyerhaeuser	Cougar Text Vellum	116.21
3	Weyerhaeuser	Cougar Text Vellum	116.21
4	Weyerhaeuser	Cougar Text Vellum	116.00
5	Mohawk	Neon White	115.70
6	Weyerhaeuser	Cougar Text Smooth	115.59
7	Mohawk	Ultrawhite Smooth Text	115.36
8	Weyerhaeuser	Cougar Text Smooth	115.29
9	Kodak	Bright White	115.08
10	Mohawk	Ultrawhite Eggshell Text	114.97

表 3: 白度为前 10 的纸种

[0122]

排名	来源	目的/等级名称	CIE 白度
1	Xerox	Premium Laser	170.64
2	Data	M-real Data Copy	164.69
3	Kodak	Bright White	163.71
4	Epson	Bright White	160.67
5	Staples	Multiuse Paper Bright White	159.71
6	HP	Bright White Inkjet	158.7
7	Weyerhaeuser	Cougar Text Vellum	158.21
8	Weyerhaeuser	Cougar Text Vellum	158.18
9	Weyerhaeuser	Cougar Text Smooth	158.14
10	Weyerhaeuser	Cougar Text Smooth	157.9

[0123] 针对该基准选择的 223 个未涂覆商品化白色纸种的最低亮度水平到最高亮度水平为 103.48-116.84 (D65 亮度)。类似地, CIE 白度范围为 90.54-170.64 单位。

[0124] 实施例 2

[0125] 化学品加入顺序实验: 进行若干组实验以尝试优化未涂覆漂白纸的亮度和白度。认为影响亮度和白度的主要参数如下:

[0126] 1. 纸浆亮度,

[0127] 2. 所选化学品 (漂白, 湿部和表面),

[0128] 3. 优化的化学品用量和化学品顺序以提高纸的亮度和白度。

[0129] 从造纸厂的 D2 漂白段获得阔叶木浆和针叶木浆样品。通过增加过氧化物 (P) 段 (D0-Eop-D1-D2-P) 将来自 D2 段纸浆样品的阔叶木浆 (HW) 和针叶木浆 (SW) 漂白至较高亮度水平。对从纸厂获得的纸浆进行初始 ClO₂ 段、提取段 (包括碱、加压 O₂ 和过氧化物处理) 以及第一和第二 ClO₂ 段处理。然后通过加入过氧化氢将所述纸浆进一步漂白。表 4 和 5 分别示出了纸浆亮度和精磨游离度 (CSF)。将 SW-P 纸浆用于 1 种化学品至 3 种化学品加入顺序的实验。将 SW-D2 纸浆用于 4 种化学品至所有化学品顺序。SW-P 的 pH 为 7.07, SW-D2 的 pH 为 5.63。

[0130] 表 4 :通过漂白获得的亮度水平

[0131]	样品编号		ISO 亮度
	来自纸厂的 D2 段纸浆, D0/Eop/D1/D2	HW	90.52
		SW	89.95
	漂白的 D2 段纸浆, D0/Eop/D1/D2/P	HW	92.73
		SW	92.31

[0132] 表 5 :精磨前后的纸浆游离度值

[0133]	样品编号		精磨前的 CSF	精磨后的 CSF
	D2	HW	550	355
		SW	730	490
	P	HW	625	330
		SW	730	470

[0134] 下表 6 示出了所用化学品及其加入量。所述实验包括同时加入湿部化学品以观察这些化学品对纤维具有的影响。表 7 给出了用于这组实验的 OBA、染料和 PVOH 的描述。

[0135] 表 6 :用于化学品顺序实验的化学品

[0136]

	1 种化学品至 3 种化学品的实验
化学品	描述
OBA 二	Optiblanc
OBA 四	Optiblanc
染料	
ASA	
PL(聚合物)	8430
NP(二氧化硅)	442
ATC	5432
PCC	

[0137] 表 7 :用于该研究的 OBA、染料和 PVOH 的描述

[0138]

化学品	产品名称	公司	日期 / 货号 #
OBA (湿部)	OPTIBLANC NL	3V Inc.	1505F36T
OBA (表面)	OPTIBLANC NF 2000	3V Inc.	1505N240T
染料	PREMIER BLUE 2GS-MT	Royal Pigments 和 Chemicals Inc.	06/12/06
PVOH	Cevol 24203, 聚乙烯醇 溶液	Celanese Chemicals	W040416639

[0139] 同时向纤维加入表 6 中的化学品以模拟造纸机的湿部。在干燥手工纸之后向表面加入其它化学品。以每 15ml 8.3% 固体的 PVOH 0.1ml-1ml OBA 的比例将表面 OBA 和 PVOH (表 7) 加入到手工纸的表面上。

[0140] 图 11 表明在加入到手工纸的化学品中, 当与仅提高 2 点的 PCC (第二大的亮度提高) 相比时, OBA 具有最大的亮度提高, 并因此具有对纤维的最佳亲和力, 其中亮度提高 19 点。染料对亮度没有影响, 且其它化学品的加入导致亮度损失。

[0141] 图 12 示出了在湿部将 OBA 与上述化学品组合时的手工纸亮度效果。当将 OBA 与 PCC 组合时获得最高亮度。该组合将亮度从 108 点提高到了 112 点。

[0142] 相对于两种化学品加入第三种化学品没有提高手工纸的亮度。亮度处在与将两种化学品加入纤维时 OBA 和 PCC 的最佳性能组合相同的水平。三种化学品加入顺序中的最佳性能组合是 OBA+PCC+ASA 和 OBA+PCC+染料化学品顺序。然而, 向 OBA+PCC 混合物加入 ASA 或染料并没有将亮度提高到 112 点以上, 表明对这组实验而言, 在湿部的化学品顺序已达到最高限度。

[0143] 表 8 表明某些化学品顺序比其它化学品顺序更有利地与表面 OBA 反应。在表 8 中可看出对 OBA+PCC+ASA 顺序 (其达到了 115.9 亮度点) 而言, 相同量的表面 OBA 在提高亮度方面比 OBA+PCC+PL (仅具有 110.75 亮度点) 更有效。类似地, OBA+染料+PCC 顺序是甚至更好的排列, 因为手工纸的亮度为 116.53 点。该表还表明当不存在除 OBA 外的湿部化学品时, 表面 OBA 将纸的亮度适度地提高 1.5 点。以上表明湿部化学品及其顺序对于提高纸的亮度非常重要。

[0144] 表 8 : 具有湿部和表面 OBA 的手工纸

[0145]

化学品顺序	未涂覆的		涂覆的	
	亮度 湿部	白度 湿部	亮度 湿部和施胶 压榨	白度 湿部和施胶压 榨
空白	88.64	86.70	106.61	145.82
PCC	91.26	86.43	110.63	145.04
OBA	108.23	139.72	109.94	149.69
OBA+PCC	111.97	143.88	116.53	156.63
OBA+染料+PCC	112.49	146.54	116.96	157.67
OBA+PCC+ASA	112.44	141.46	115.9	152.61
OBA+PCC+ATC	110.45	138.54	114.9	150.79
OBA+PCC+NP	110.3	138.04	112.76	147.21
OBA+PCC+PL	111.06	137.94	110.75	141.91

[0146] 考察表 8 和图 14 表明 OBA+ 染料和 OBA+ 染料 +PCC 的顺序具有最高的亮度, OBA+PCC+PL 具有最低的亮度, 进而表明 PL 不应接着 PCC。

[0147] 在另一个实验中, 用 Stalok 土豆淀粉代替 ASA 上的淀粉, 并用 PL2510 代替聚合物 PL8430 以使所述体系带有更多阳离子 (表 9)。

[0148] 表 9 : 化学品电荷的归纳

[0149]

	实验 1 种化学品至 3 种化学品		实验 4 种化学 品至所有化 学品	
化学品	化学品 #	电荷	化学品 #	电荷
OBA 二	Optiblanc	阴离子 (1740-1750)		
OBA 四	Optiblanc	阴离子 (1444)		
染料		阴离子		
ASA		阳离子 (. 3)	w/ 土豆淀粉	

PL	8430	过粘（阴离子）	2510	阳离子 10
NP（二氧化硅）	442	阴离子（1765-1780）		
ATC	5432	阳离子（10）		
PCC		阴离子（1351）		

[0150] 将 Stalok 400 土豆淀粉和 PL 2510 用于 4 种化学品（和依次）加入顺序。

[0151] 最佳的 4 种化学品顺序“OBA+PCC+ 染料 +ASA”获得了 3 种化学品顺序 OBA+ 染料 +PCC 的涂覆亮度和白度水平，这在图 15 和图 16 中可看到。其它条件没有达到所述亮度或白度。

[0152] 从图 15 和图 16 中将最佳的 4 种化学品顺序选作对照，并向所述对照加入不同化学品以评估这些化学品在提高对照顺序的亮度和白度方面具有的影响。考察图 17 和图 18 表明“OBA+PCC+ 染料 +ASA+PL8430”是实现比对照 4 种化学品顺序更高亮度和白度的最佳 5 种化学品顺序。

[0153] 类似地，将图 17 和图 18 的最佳 5 种化学品顺序选作对照，并将其它化学品加入该顺序的化学品中。图 19 示出了具有高亮度和白度的不同化学品顺序。下表 10 中给出了 6 种化学品顺序和用量。

[0154] 表 10 :6 种化学品顺序用量（“（）”中的用量为 kg/MT）

[0155]

湿部 OBA 磅 / 吨	染料 磅 / 吨	PCC 磅 / 吨	ASA/Stalok 磅 / 吨	PL 8430 磅 / 吨	NP442 磅 / 吨	表面 OBA 磅 / 吨
20(10)	0.1(0.05)	400(200)	2(1)	1(0.5)	1(0.5)	10(5)

[0156] 这组实验表明化学品顺序与湿部和表面 OBA 之间的相互作用对获得纸的最高亮度和白度非常重要。

[0157] 实施例 3

[0158] 用于该组实验的纸浆具有低初始亮度。阔叶木浆亮度为 86.16 点，针叶木浆亮度为 87.42 点。白度分别为 71.83 和 80.31。所用湿部 OBA 是 Leucophor T-100；阔叶木浆与针叶木浆的比例为 70：30；在表 11 中给出了精磨水平。所用化学品顺序是表 10 中的那种。

[0159] 表 11：精磨游离度

[0160]

水平	R1-Unr	R2	R3	R-IP	R4	R5
SW	640	540	460	450	350	305
HW	623	573	430	330	320	240
70% HW	628	563	439	366	329	260

[0161] 该组实验表明如果加入到湿部的化学品具有正确的顺序和用量,则不存在由精磨引起的亮度损失。图 20 示出了两组不同手工纸之间的对比。两组在湿部和施胶压榨具有相同量的 OBA。一组手工纸除 OBA 外,还具有加入到湿部的化学品。在表 10 中给定了所用化学品和加入顺序。所用 OBA 是 Leucophor T-100,并用 Stalok 400 淀粉代替 ASA 中的淀粉。

[0162] 考察图 20 表明如下结果:

[0163] 4. 当仅向湿部和施胶压榨加入 OBA 时,存在由精磨引起的亮度降低。

[0164] 5. 在以图 19 中给定的顺序加入湿部化学品的情况下,实际上不存在由精磨引起的亮度损失。

[0165] 6. 对具有内部和表面 OBA(WE&SP OBA)且不含湿部化学品的手工纸而言,当将湿部 OBA 从 0 磅/吨提高至 20 磅/吨时,存在亮度的适度提高。

[0166] 然而,如图 21 所示,如果使用不同工艺和化学品顺序,则存在相当大的亮度损失。图 21 表明其它工艺和湿部化学品对亮度具有的影响。图 21 左侧的那组手工纸利用上表 10 所示的化学品、顺序和用量制备。右侧的手工纸利用基础加载有 PCC(即在加入化学品和 OBA 之前加入 PCC)的纸浆制备。表 12 中给出了顺序和用量。

[0167] 表 12:基础加载的纸浆的湿部顺序和用量(“()”中的用量为 kg/MT)

[0168]

湿部 OBA 磅/吨	染料 磅/吨	明矾 磅/吨	Amylofax 3300 磅/吨	PL 1610 磅/吨	NP320 磅/吨	BMA-0 磅/吨	表面 OBA 磅/吨
20(10)	0.1(0.05)	2(1)	10(5)	0.3(0.15)	1.25(0.625)	1.25(0.625)	10(5)

[0169] 考察图 21 表明虽然图右侧的精磨手工纸由于精磨而显著损失亮度,但左侧的手工纸即便在最低的游离度水平下仍保持亮度。

[0170] 就白度观察到类似趋势。图 22 示出了与加载有 PCC 的化学顺序(WEChem 2)相比具有图 19 中圆圈标示的化学品顺序(WE Chem1)的白度(LHS)。考察图 22 表明在 LHS 方面手工纸在任何精磨水平下均具有白度高 5 点(在 628CSF 下)至白度高 12 点(在 260CSF 下)的显著更高的总体白度。

[0171] 总之,上述实施例表明:

[0172] 9. 当将 OBA(混合在 PVOH 中)加入到纸的表面时在纤维脱层点附近的不寻常的亮度提高峰。这意味着纸厂可精磨至较低的游离度(接近或者在纤维脱层点)而不降低纸的亮度或白度。

[0173] 10. 发现使用比目前纸厂作业少的 OBA 而将纸的亮度和白度提高到最高工业标准的若干化学品顺序（图 19 中所示）及其用量（表 10）。

[0174] 11. OBA 与某些化学品加入顺序的组合和混有淀粉或 PVOH 的表面 OBA 即便在非常低的游离度下仍维持了亮度，而不会由于精磨而损失亮度（如文献所充分记载）。

[0175] 12. 类似地，白度在利用所选化学品顺序制备的手工纸中不仅得到保持，而且高于具有基础加载有 PCC 的化学品的手工纸。

[0176] 实施例 4

[0177] 进行实验以评价在施胶压榨使用的表面 OBA 对纸的亮度和白度的影响。

[0178] 下图 23 示出了 OBA 对 D65 亮度的影响。利用来自 P 段、纸浆亮度为 92.31 和纸浆 pH 为 7.07 的 100% 针叶木浆制备手工纸。所述手工纸不含在湿部加入的化学品。在施胶压榨时以不同 OBA 水平使用表面 OBAOptiblanc 3V。将 OBA 与 8.3% 固体的 PVOH 混合。该图示出了 OBA 的用量对纸的亮度具有的影响。在表 I 中给出了 OBA 和 PVOH 用量 (ml)，湿磅 / 吨见图 23。

[0179] 表 I : OBA 和 PVOH 用量

[0180]

条件 #	OBA 和 PVOH 用量	OBA 用量 (ml), 混在 15ml PVOH 中
空白 0	对照	0
空白 11	0.1ml OBA, 在 240ml PVOH 中	0.00625
空白 10	0.1ml OBA, 在 120ml PVOH 中	0.0125
空白 9	0.1ml OBA, 在 60ml PVOH 中	0.025
空白 8	0.1ml OBA, 在 30ml PVOH 中	0.05
空白 7	0.1ml OBA, 在 15ml PVOH 中	0.1
空白 6	0.25ml OBA, 在 15ml PVOH 中	0.25
空白 1	0.5ml OBA, 在 15ml PVOH 中	0.5
空白 2	1.0ml OBA, 在 15ml PVOH 中	1
空白 3	1.5ml OBA, 在 15ml PVOH 中	1.5
空白 4	2.0ml OBA, 在 15ml PVOH 中	2
空白 5	2.5ml OBA, 在 15ml PVOH 中	2.5

[0181] 图 24 示出了 OBA 的不同种类对压感复印纸的表面亮度具有的影响。将 1ml OBA

混在 15ml PV0H 中。压感复印纸的 D65/10 亮度为 85,白度为 89。该图表明 Tinopal 比其它 OBA 产品具有稍好的亮度和白度。

[0182] 表 II 示出了 OBA 产品的离子电荷和种类。所有 OBA 的固体为 40% -60%

[0183] 表 II :OBA,离子电荷和种类

[0184]

名称	离子电荷	OBA 种类
Blankophor UW 液体	-50	六
OptiBlanc XLN	-57	六
Leucophor T4	-58	四
Tinopal ABP-A	-85	四
Blankophor P150%液体	-97	四
Leucophor T100	-107	四
Leucophor CE	-132	四 w/ 载体
Tinopal PT	-1490	四
Blankophor DS	-224	二
Tinopal HW	-156	二
OptiBlanc NL	-245	二

[0185] Tinopal ABP-A 是四荧光增白剂,并因此为 Tinopal PT。可在湿部和施胶压榨使用四磺化 OBA。以不同固体百分数的与非离子 PV0H Celvol09-325 的组合对 Tinopal PT 进行研究。PV0H 的固体百分数似乎对表面处理过的纸的 D65/10 亮度具有影响。对这组实验而言,以不同固体百分数使用 PV0H Celvol 09-325 和 24-203,以不同用量水平使用 OBA Tinopal PT。将所述纸胶印且亮度为 102。观察到 Tinopal PT(四)与 9%固体的 PV0H09-325 不相容。因此,利用 PV0H Celvol 24-203 在较高固体(12%)下继续所述实验。图 25 表明随着固体百分数由 3%提高至 6%,纸的亮度也提高。

[0186] 图 26 示出了 12%固体的 PV0H Celvol 24-203 的性能。该图表明对所述 PV0H 而言,用较高用量的 OBA 可获得较高的亮度,但在较低用量(0.25ml)下,使用 09-325 时纸的亮度更好。在 0.5ml OBA 下,对应于 PV0H09-324 和 24-203 的亮度相当。

[0187] 图 27 和 28 示出了 Tinopal 根据 PV0H Celvol 24-203 的固体百分数和 OBA 的用量而影响纸的亮度和白度。图 27 表明随着 OBA 增加,在 6% PV0H 固体下亮度降低,在 12%

固体下亮度提高。图 28 表明随着 OBA 的量增加,在 6 和 12%的 PVOH 下纸的白度均降低。

[0188] 图 27 和图 28 表明为了利用 Tinopal 获得较好的亮度和白度,最佳条件是低 OBA 用量 (0.25ml,在 20ml PVOH 中) 和 6% PVOH Celvol 24-203 固体。

[0189] 因为可能存在某些与 PVOH 和 Tinopal OBA 的相容性问题以及由于 PVOH 固体和 OBA 用量方面的窄操作窗口,因此还对图 24 中接下来的 3 个最佳表现者 (Optiblanc、Blankophor 和 Leucophor 荧光增白剂) 的性能进行了研究。

[0190] 将来自三个不同漂白段 (D1、D2 和 P) 和纸浆亮度分别具为 83.9、86.6 和 89.46 的阔叶木浆和针叶木浆 (60 : 40) 用于制备手工纸。然后用 OBA 和 PVOH 的混合物涂覆所述手工纸。图 29 中的结果表明 Optiblanc 比 Blankophor 在亮度和白度方面表现得更好。

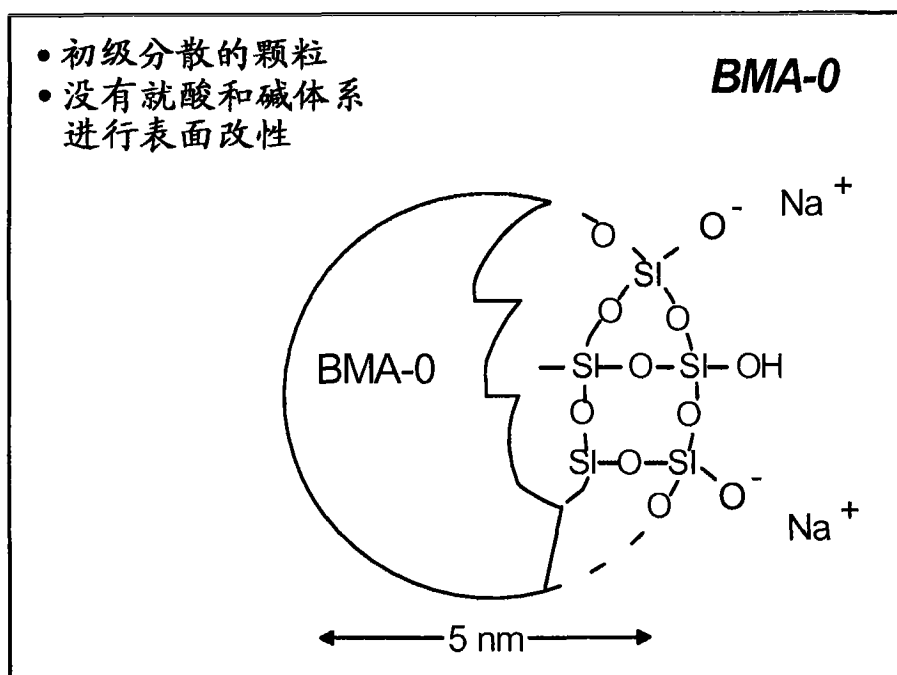
[0191] 将 50%固体的 OBA Leucophor CE 与 9.9%固体的 PVOH Celvol 310 混合。图 30 和图 31 示出了 Leucophor CE 与 PVOH 310 的比例对纸的亮度和白度具有的影响。

[0192] 根据图 30 和图 31 中的结果,获得纸的较好亮度和白度的最佳比例是使用 10ml PVOH 与 0.25ml OBA 的比例。PVOH : OBA 的涂层重量为 4-6gsm。

[0193] 对纸浆 pH 对亮度和白度的影响进行评价。图 32 表明对 Leucophor 和 Optiblanc 二而言,pH 7.1 产生较好的亮度。对其它 OBA 而言,不存在由 pH 引起的对亮度的明显影响。类似地,图 33 表明 Optiblanc 二在 7.1 的 pH 下具有较好的白度。

[0194] 图 34 示出了表面加入 OBA Leucophor CE 和 PVOH (Celvol 310 或 325) 对亮度的影响。该图示出了利用如下化学品制备的手工纸的亮度结果 :1) 湿部化学品和 OBA,但没有表面 OBA (未涂覆),2) 湿部 OBA 和化学品以及具有 PVOH 的表面 OBA,和 3) 既不具有湿部化学品或 OBA 又不具有表面 OBA 和 PVOH 的空白手工纸。

[0195] 利用三种精磨水平 (470、324 和 250CSF) 的 70 : 30HW 与 SW 的比例制备手工纸。PVOH 与 Leucophor 的比例为 10ml 比 0.25ml。化学品顺序类似于湿部化学品 1 (上文表 10),其中将 OBA 作为第一组分应用于纤维。用 PVOH 和 Leucophor 的混合物涂覆表面,涂层重量为约 4gsm。图 34 表明当应用涂层时亮度提高非常明显。空白手工纸表明当用 PVOH/LeucophorCE 混合物涂覆表面时,纸的亮度提高更明显。就白度获得类似结果。



第一代纳米颗粒 BMA-0

图 1

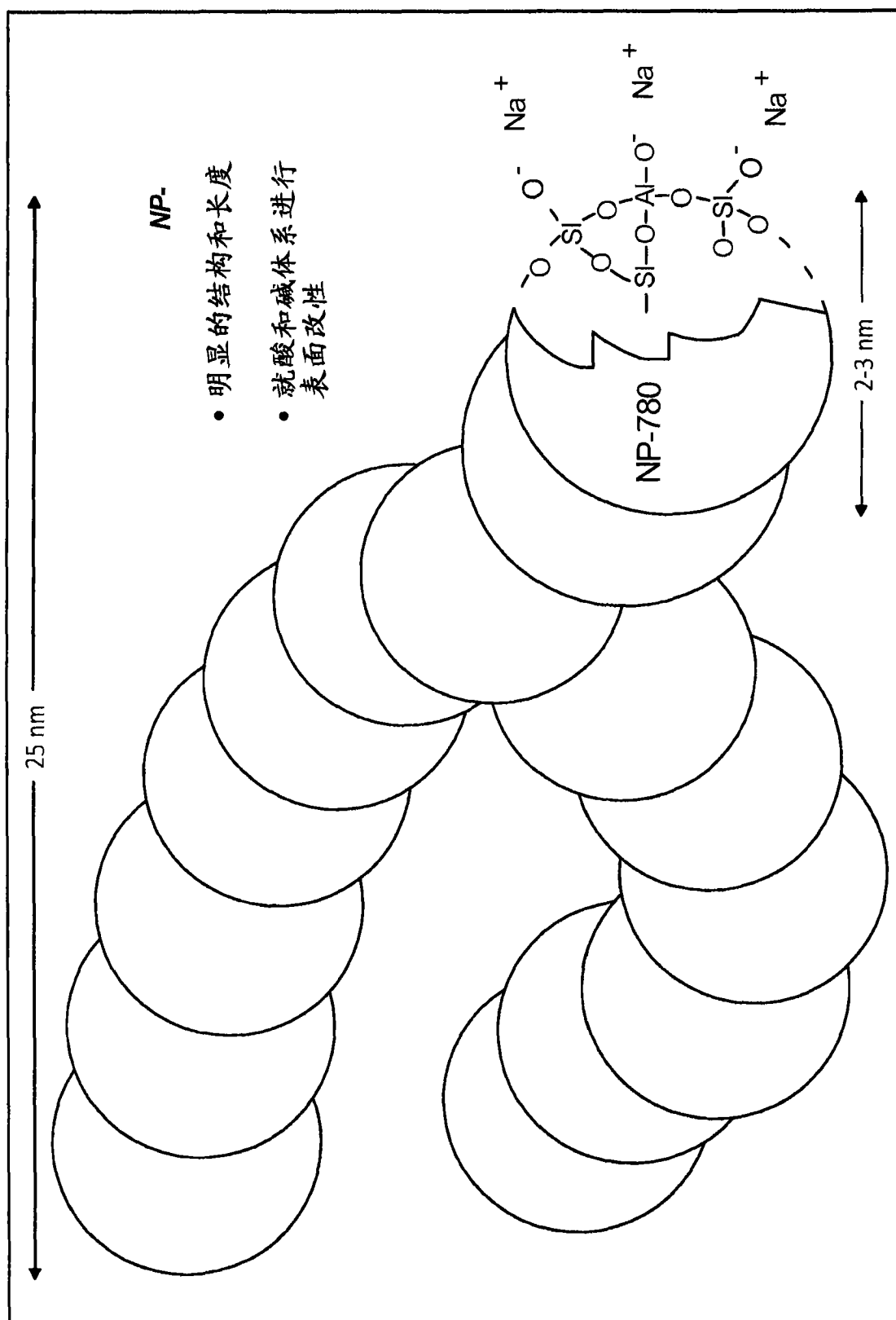
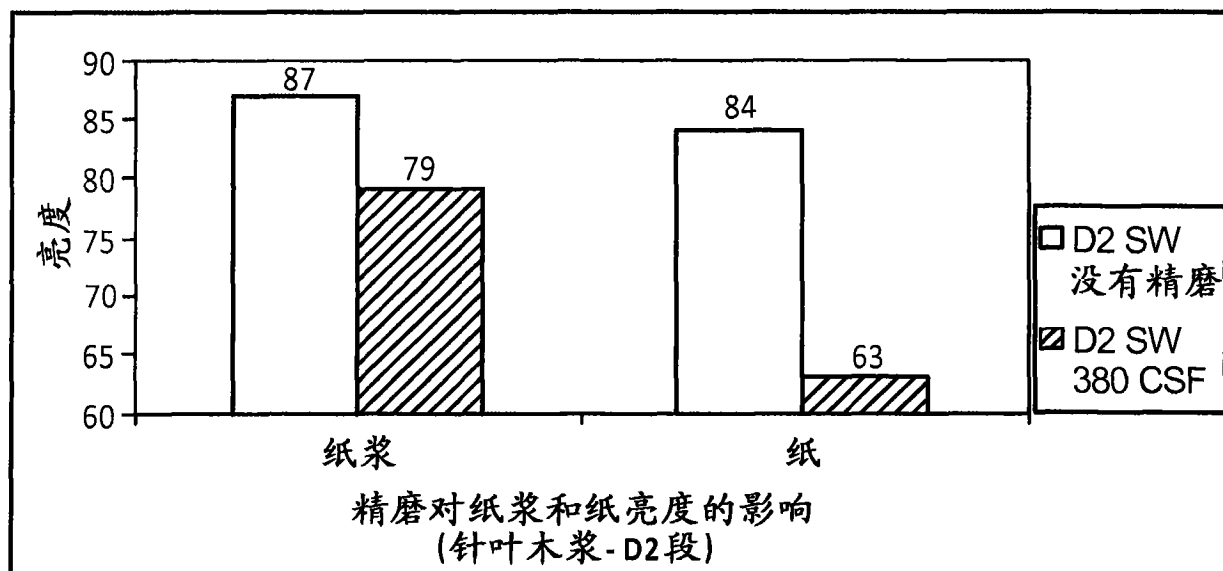
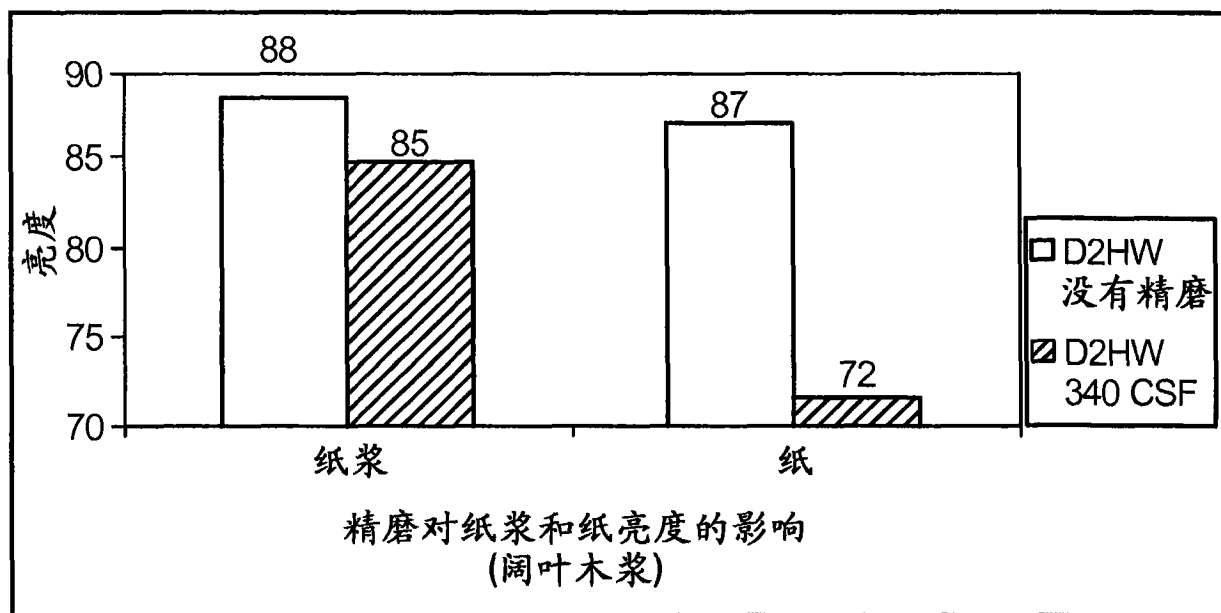


图 2



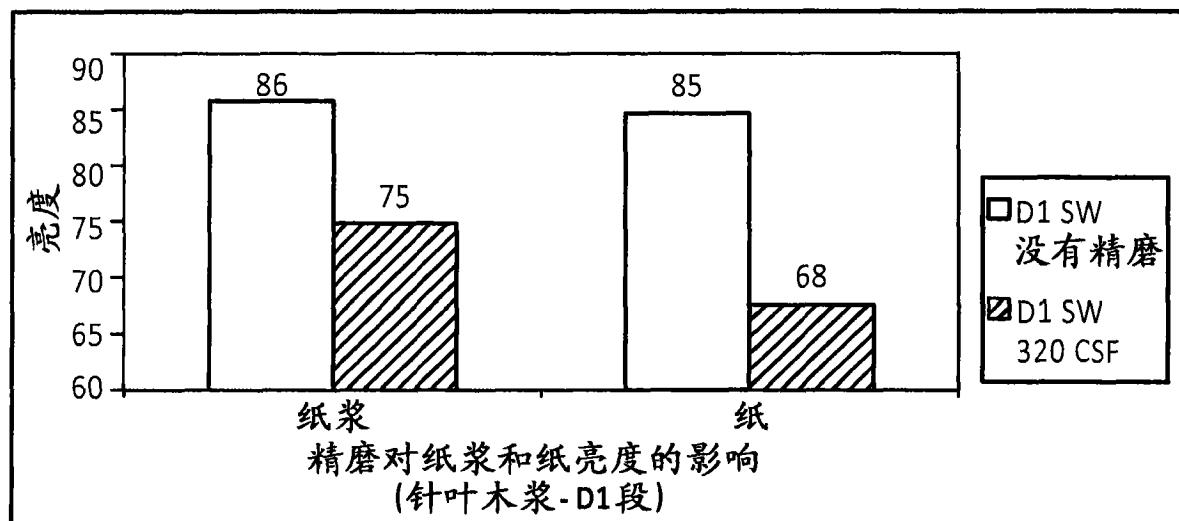
由精磨引起的针叶木浆和纸的亮度降低

图 3



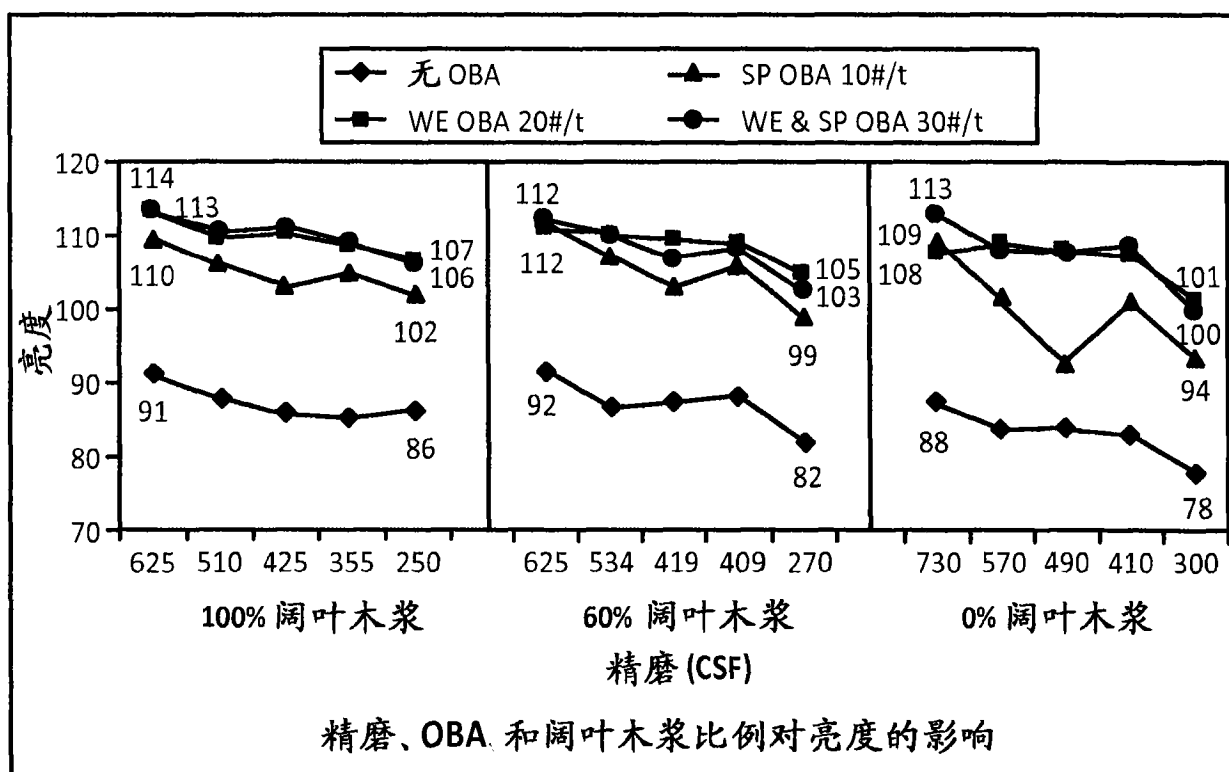
由精磨引起的阔叶木浆 (D2段) 和纸的亮度降低

图 4



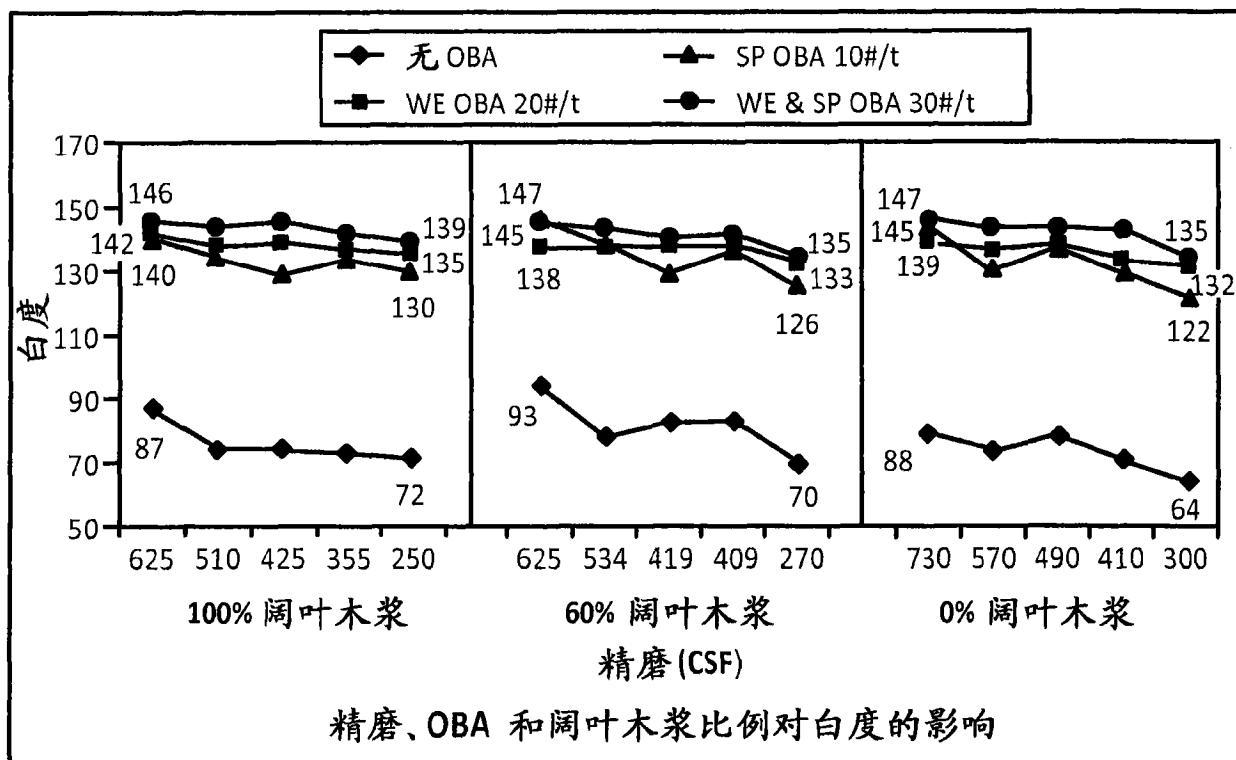
由精磨引起的阔叶木浆 (D1 段) 和纸的亮度降低

图 5



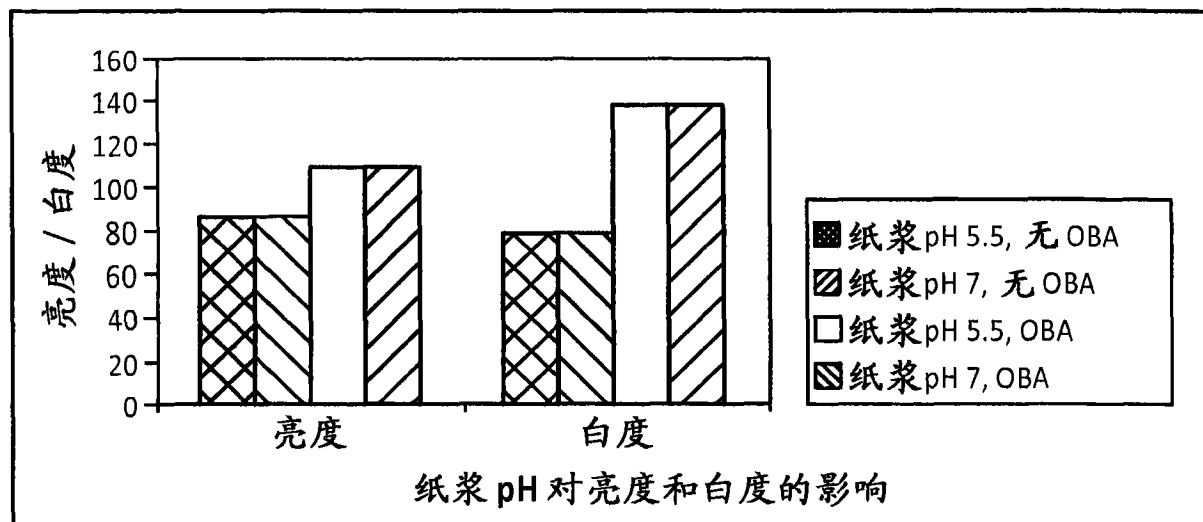
精磨降低纸的亮度

图 6



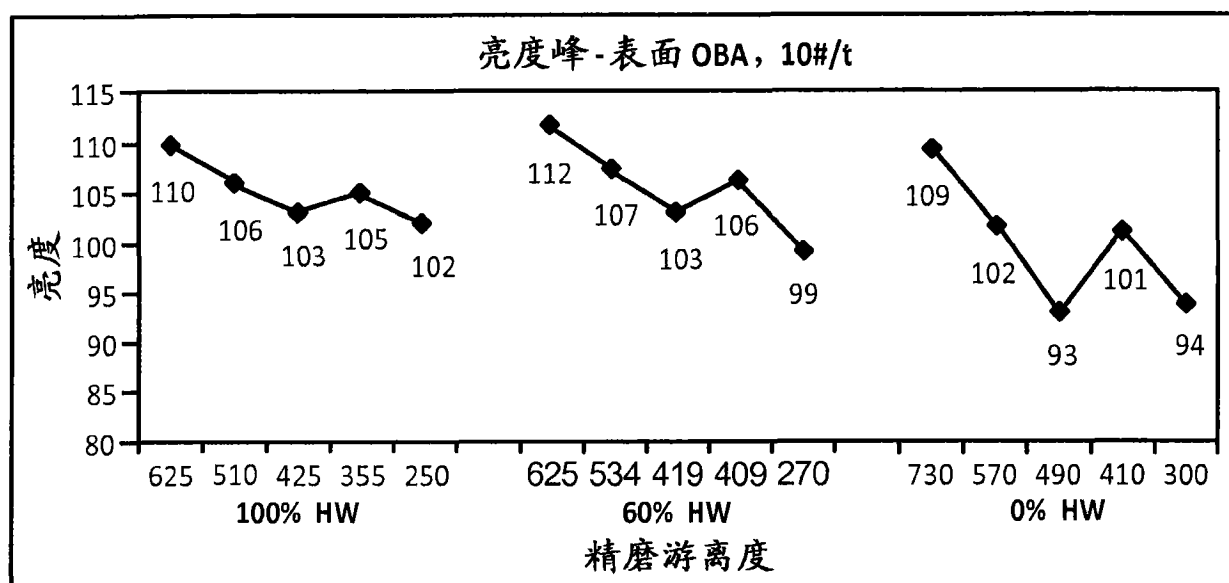
精磨降低纸的白度

图 7



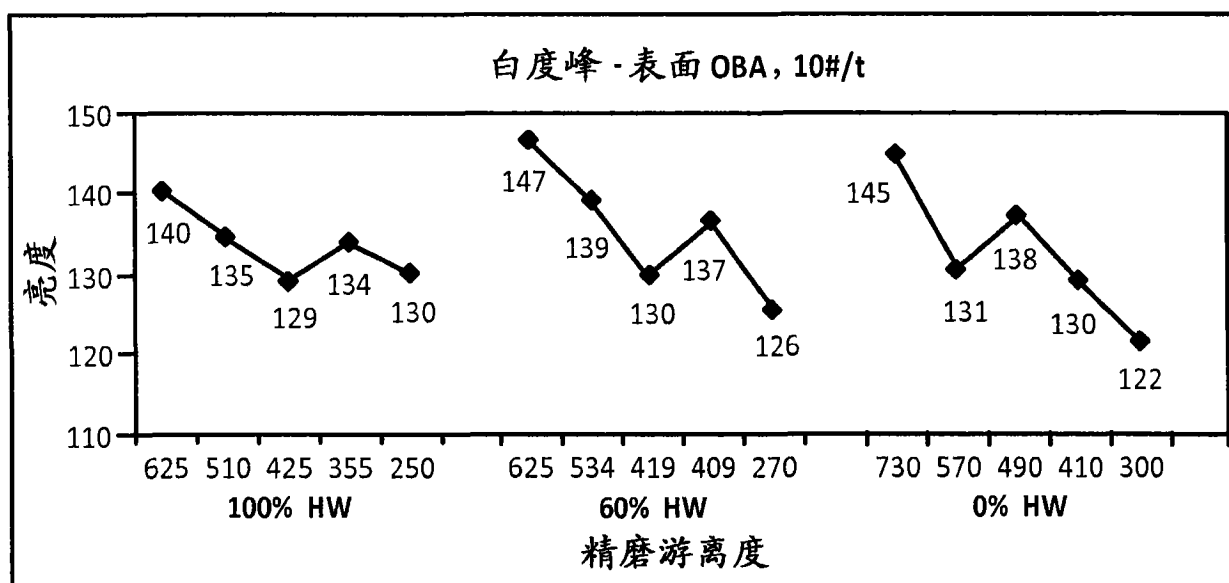
两种 pH 水平及其对亮度和白度的影响

图 8



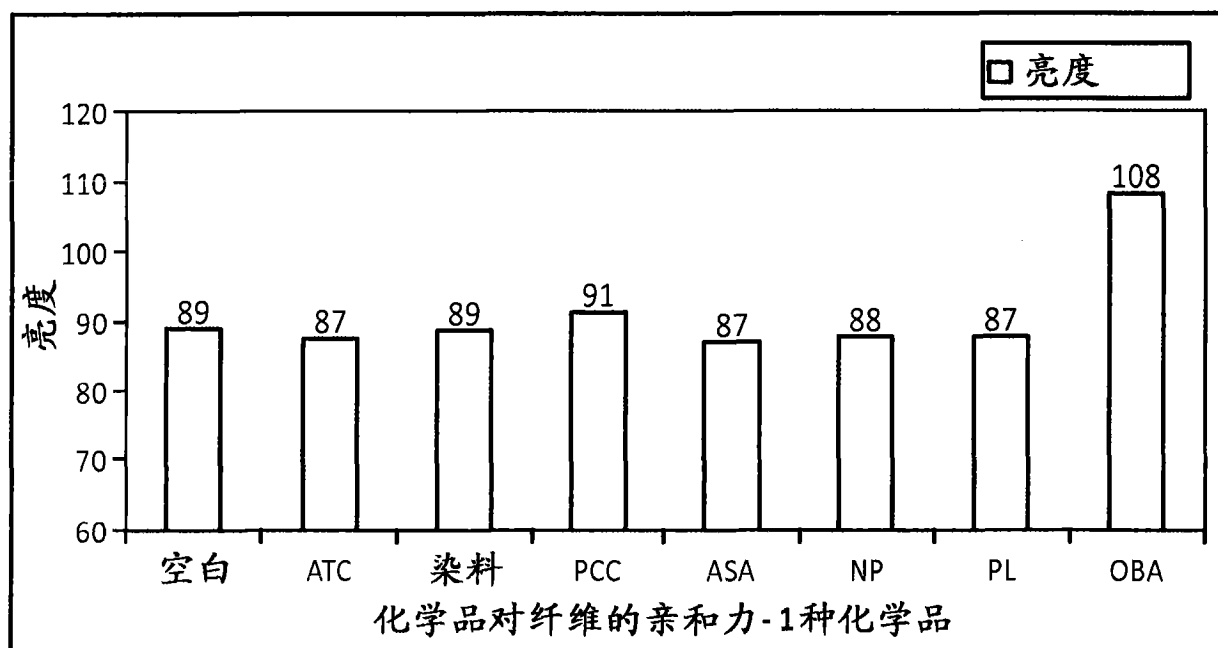
在纤维脱层点附近的不寻常的亮度峰

图 9



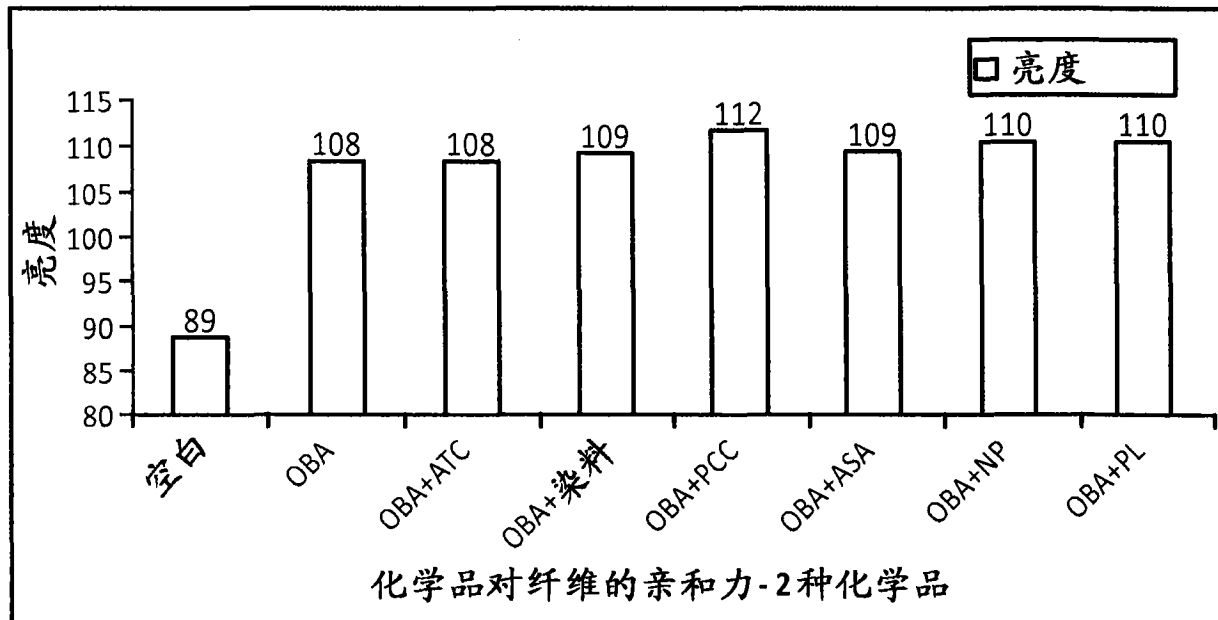
在纤维脱层点附近的不寻常的白度峰

图 10



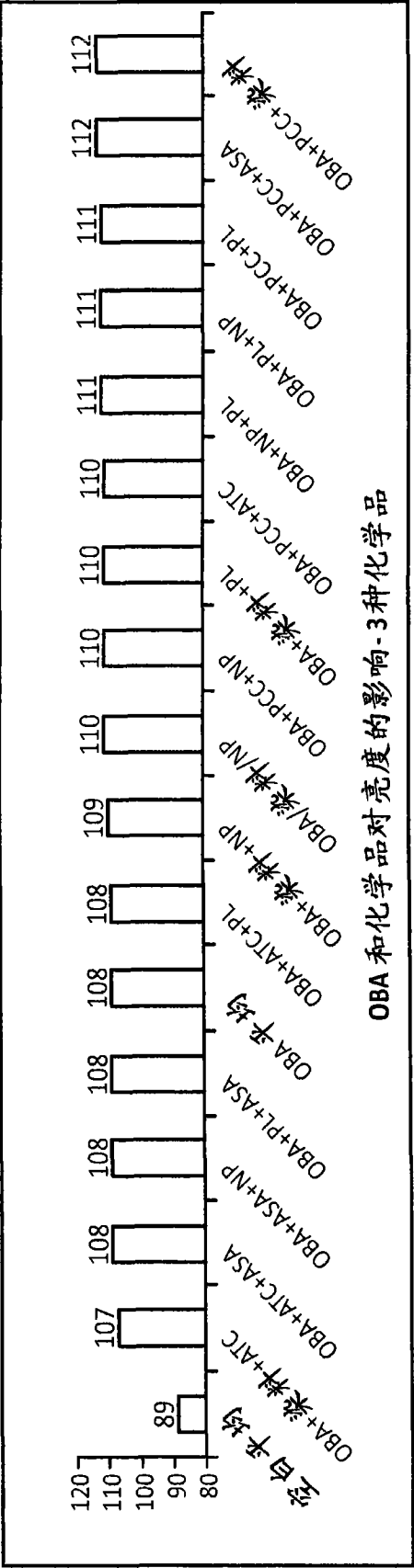
当与其它化学品相比时OBA具有更大的亮度提高

图 11



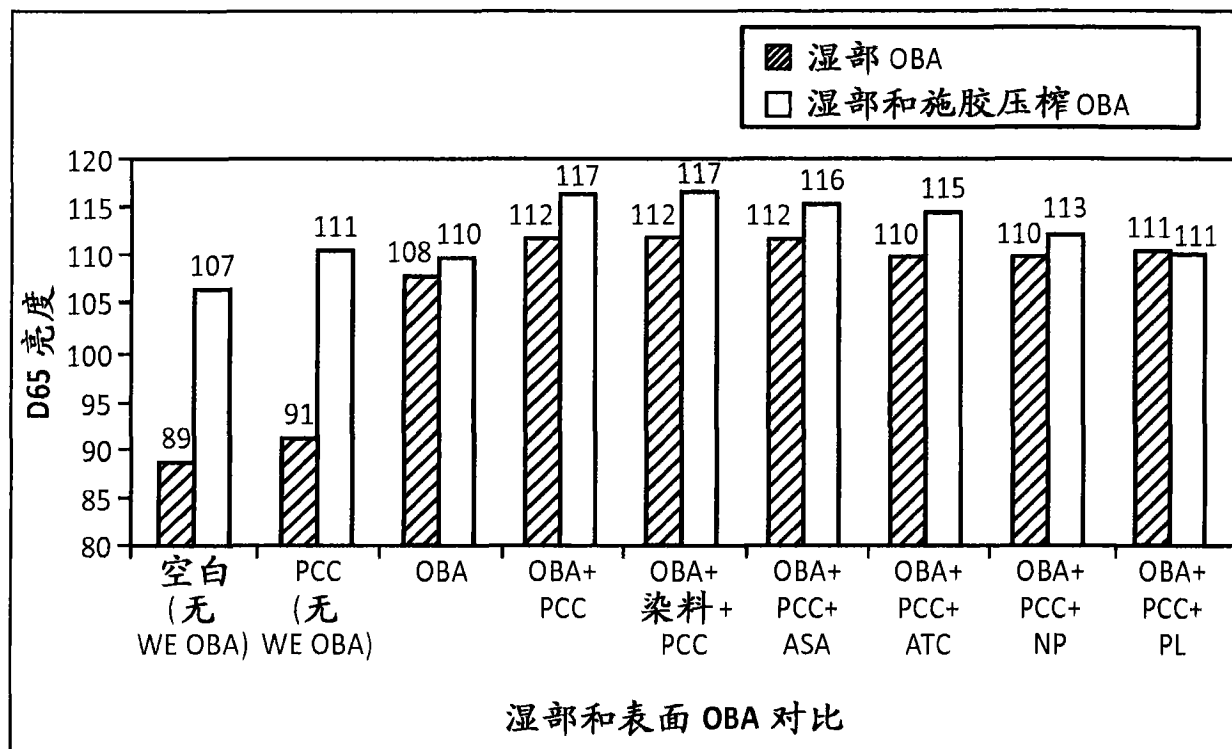
与第二种化学品组合的OBA的影响

图 12



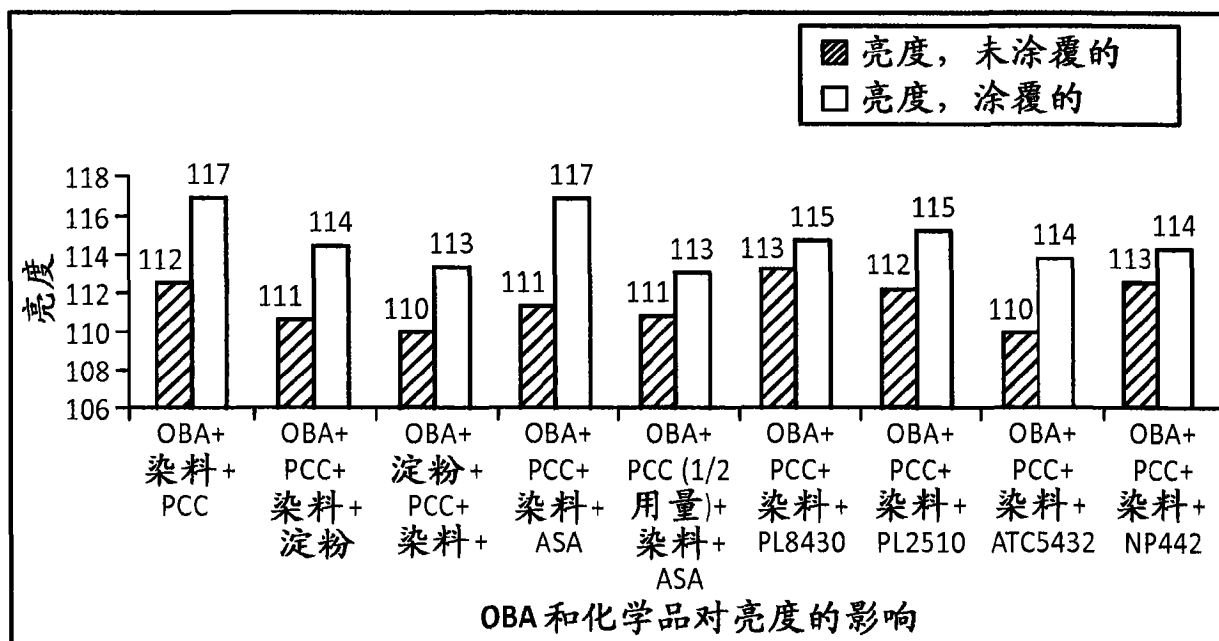
3种化学品的时间排列

图 13



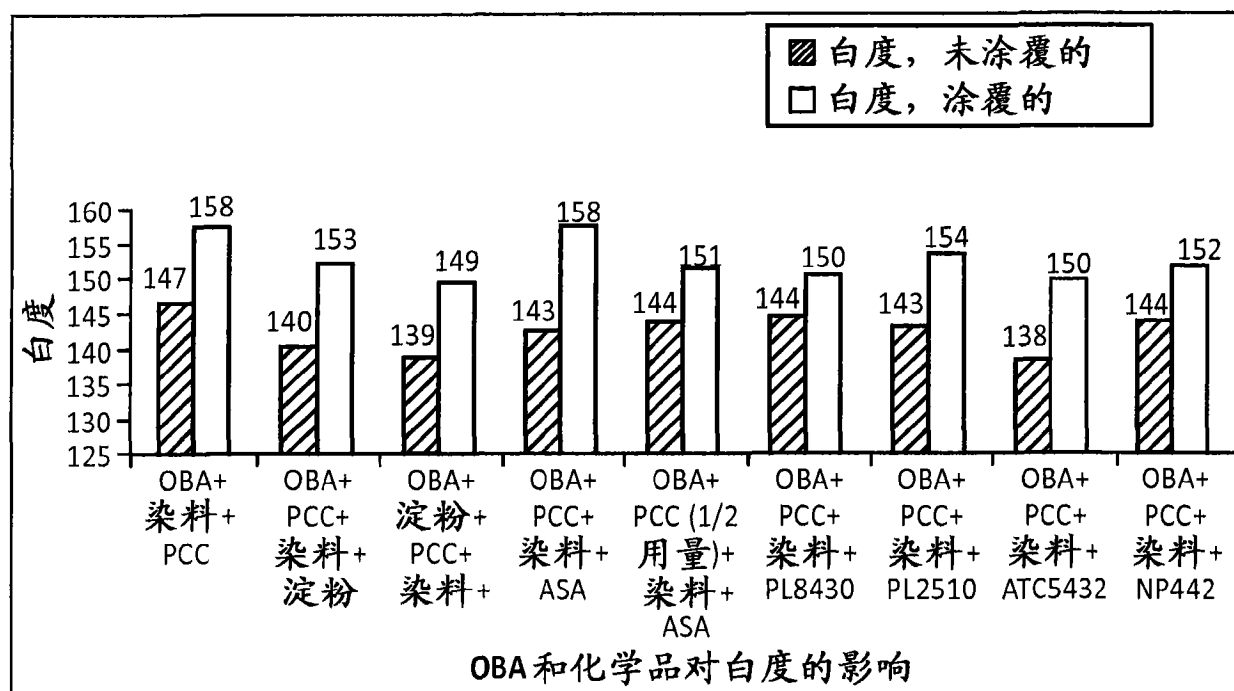
湿部和施胶压榨 OBA 对湿部化学品顺序的影响

图 14



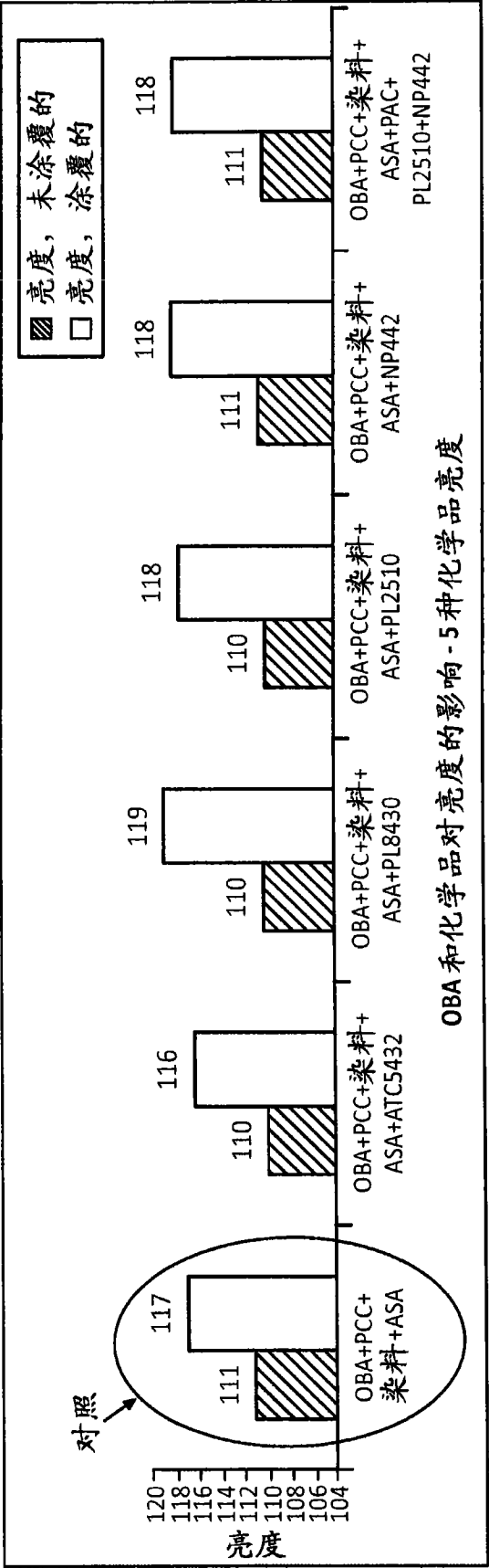
湿部和施胶压榨 OBA 加入的 4 种化学品顺序亮度对比

图 15



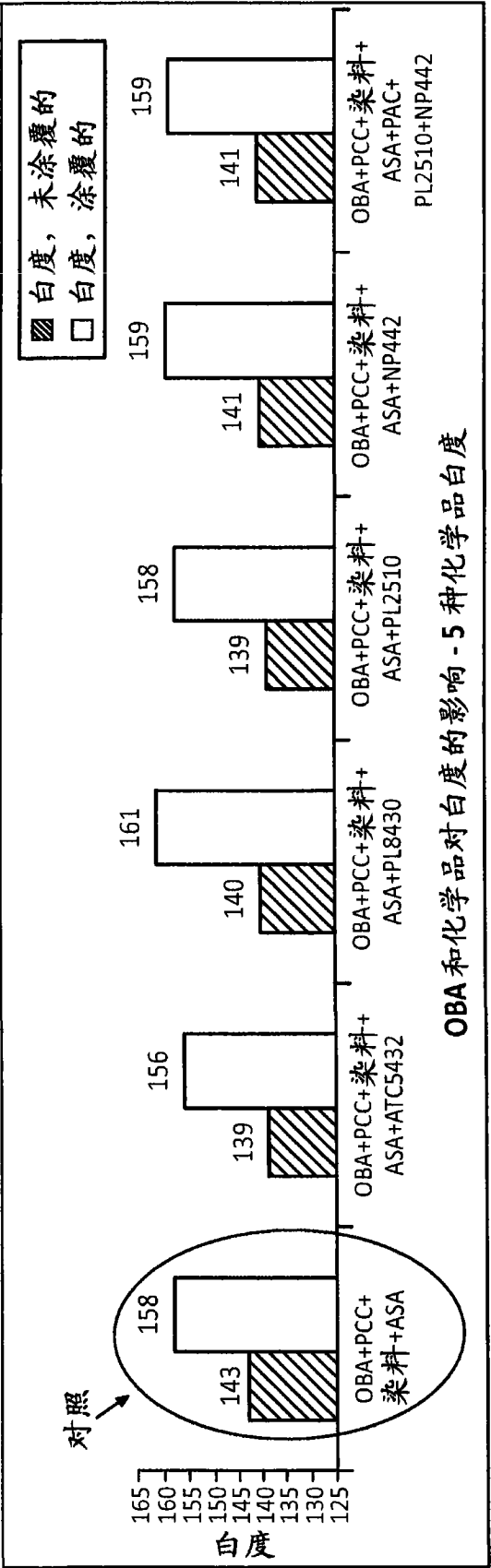
湿部和施胶压榨 OBA 加入的 4 种化学品顺序白度对比

图 16



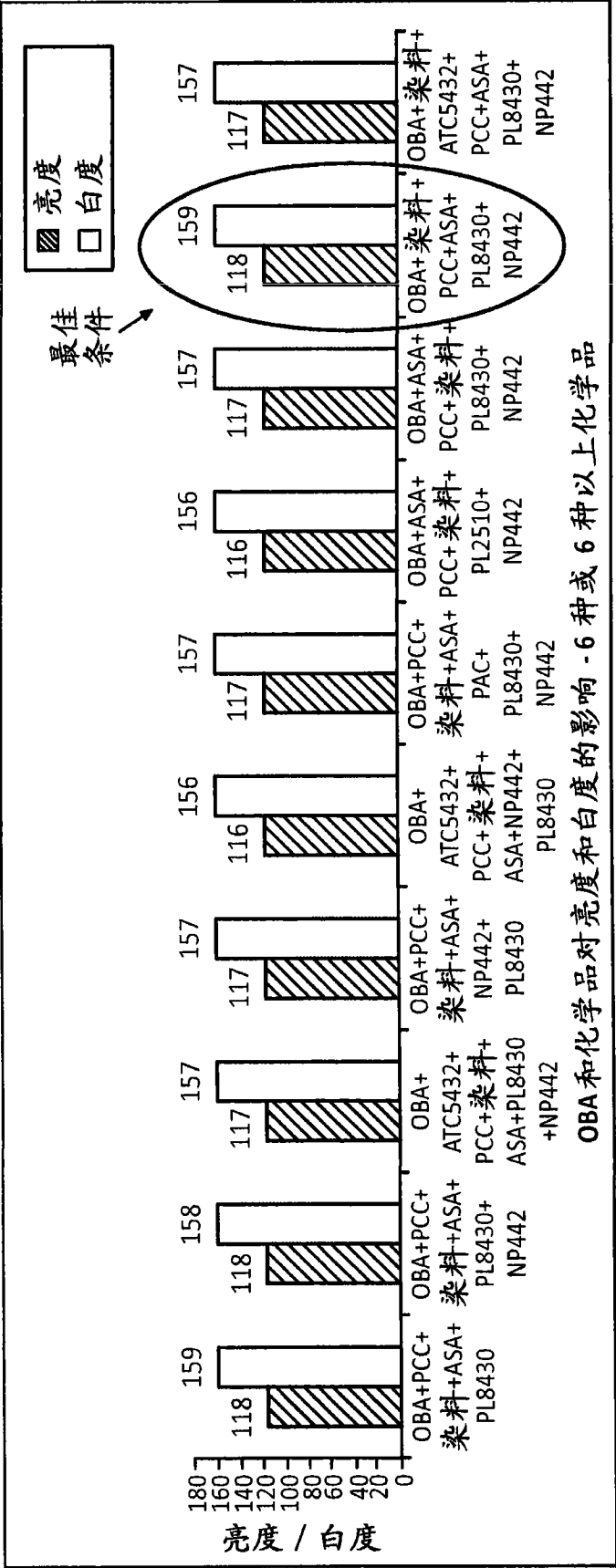
湿部和施胶压榨 OBA 加入的 5 种化学品顺序亮度对比

图 17



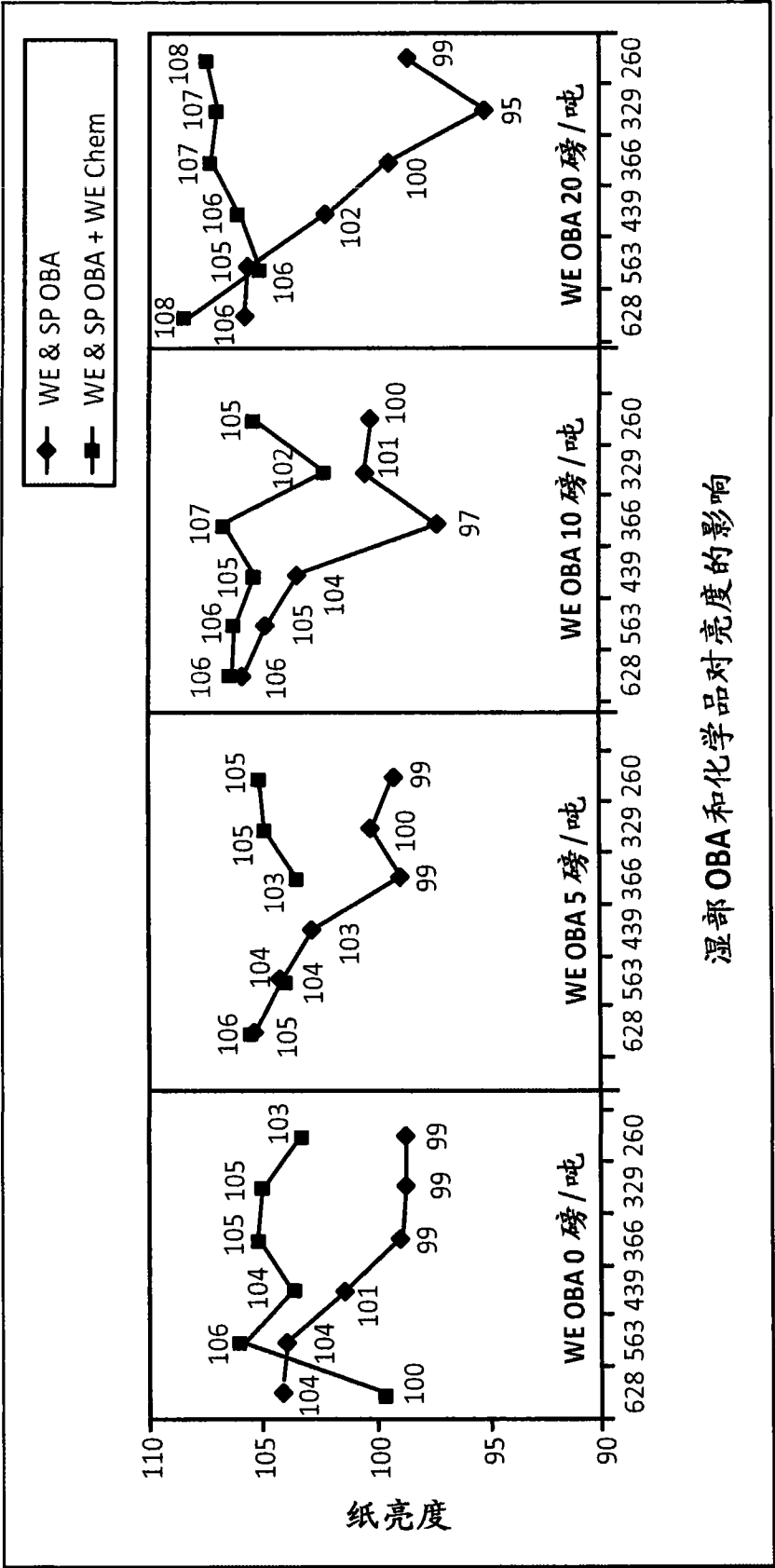
湿部和施胶压榨 OBA 加入的 5 种化学品顺序白度对比

图 18



湿部和施胶压榨 OBA 加入的 6 种或 6 种以上化学品顺序亮度 and 白度对比

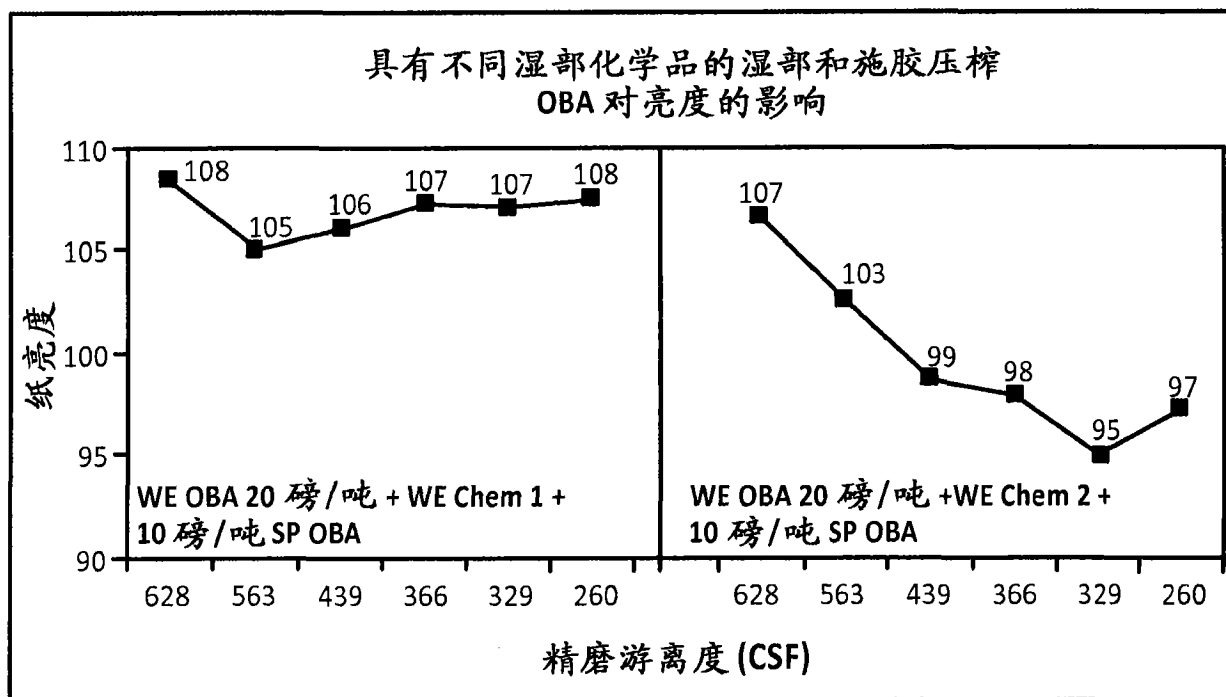
图 19



湿部 OBA 和化学品对亮度的影响

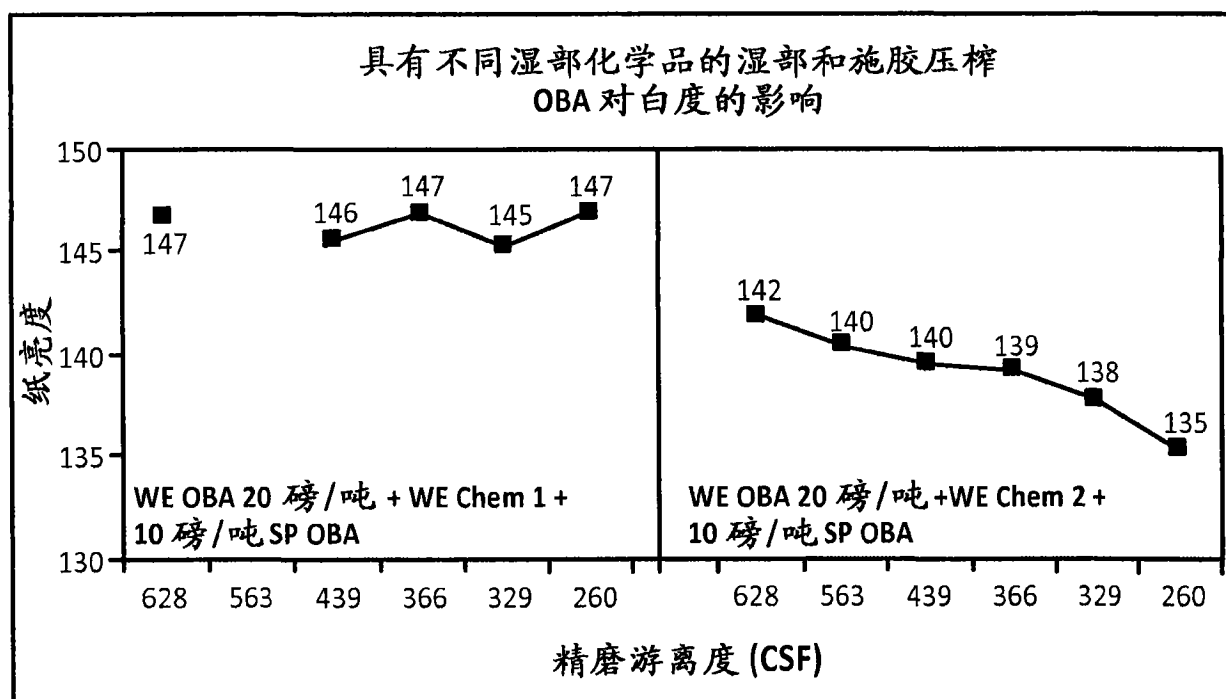
在湿部的湿部化学品对亮度的影响

图 20



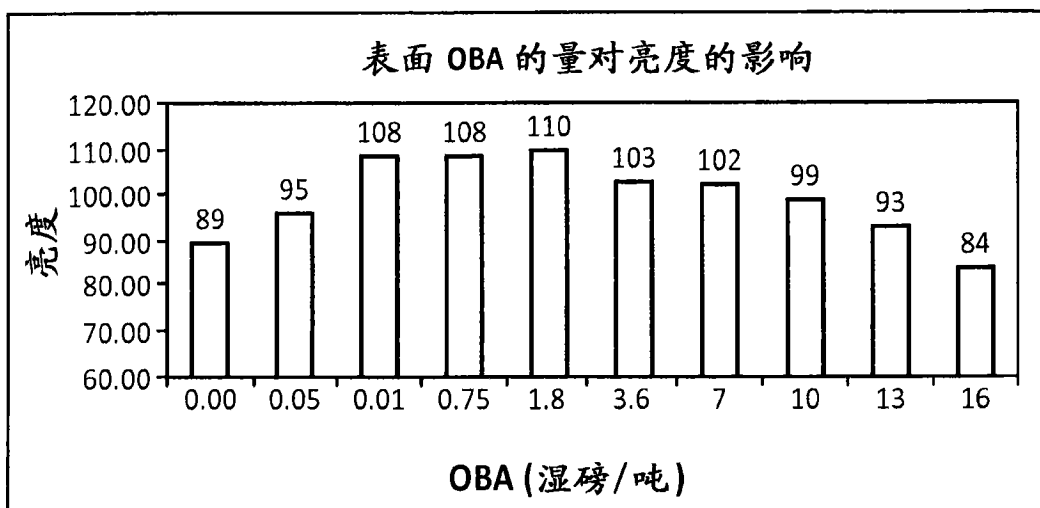
不同湿部化学品对亮度的影响

图 21



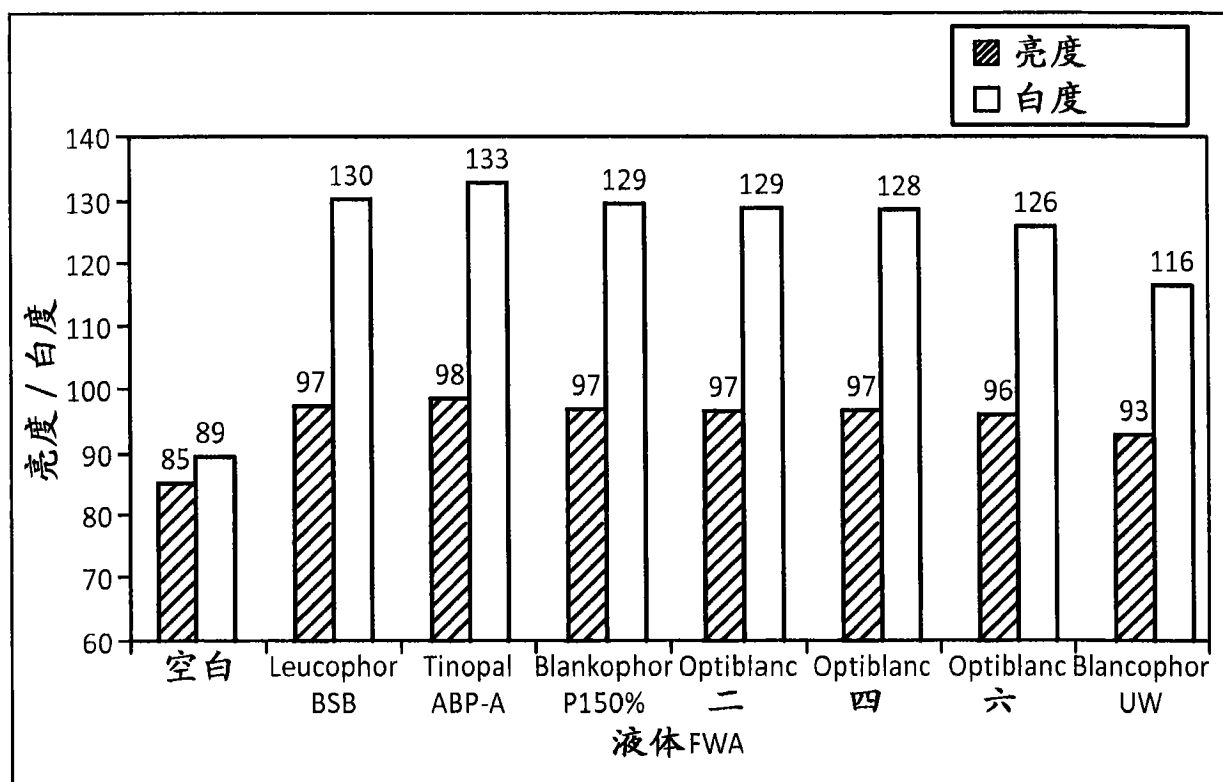
不同湿部化学品对白度的影响

图 22



OBA 用量对纸亮度的影响

图 23



OBA 对纸的亮度和白度的影响

图 24

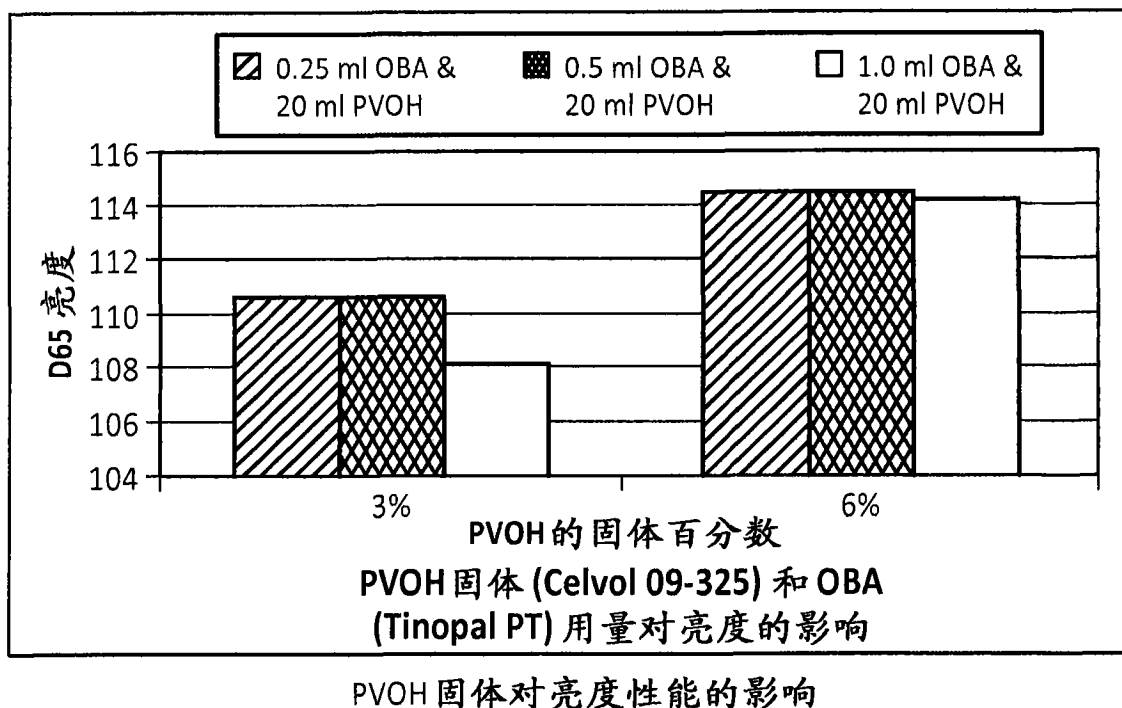


图 25

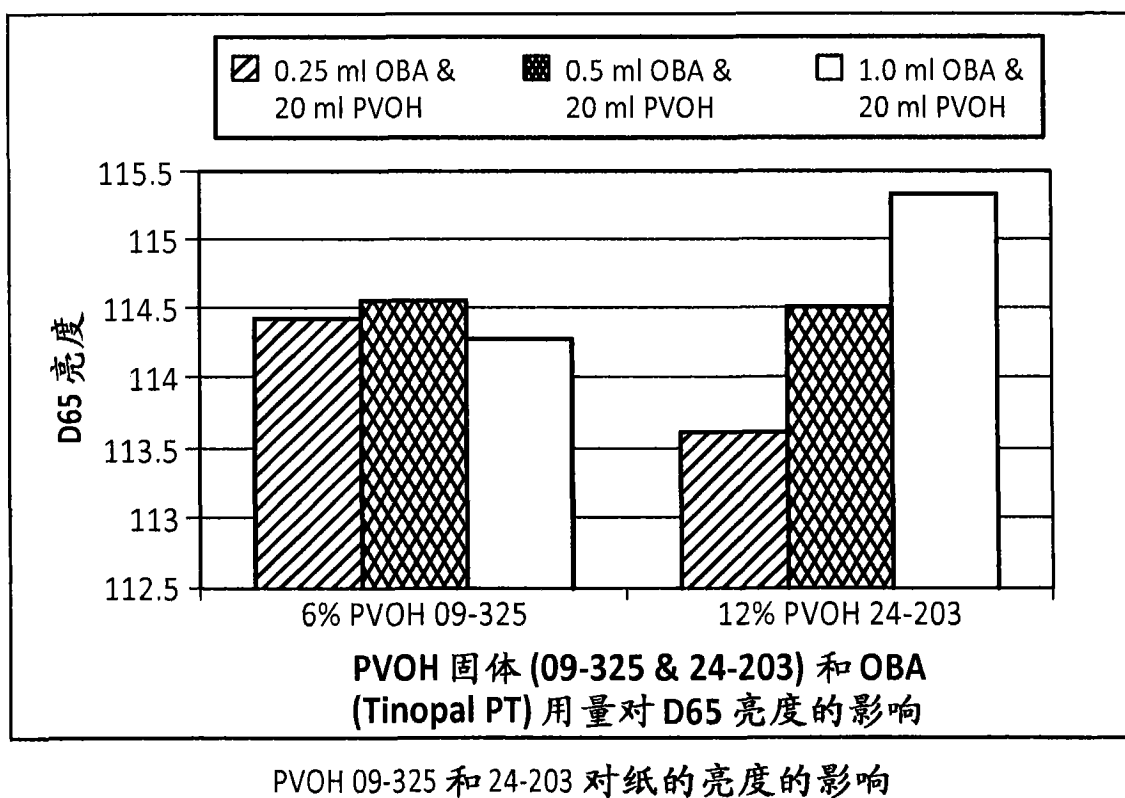
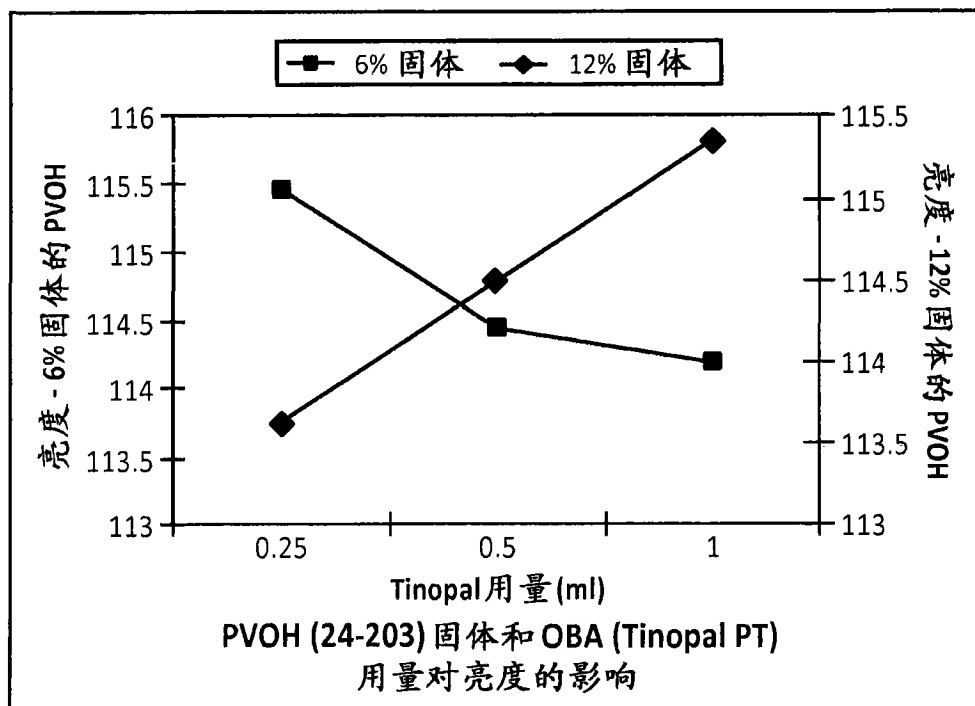
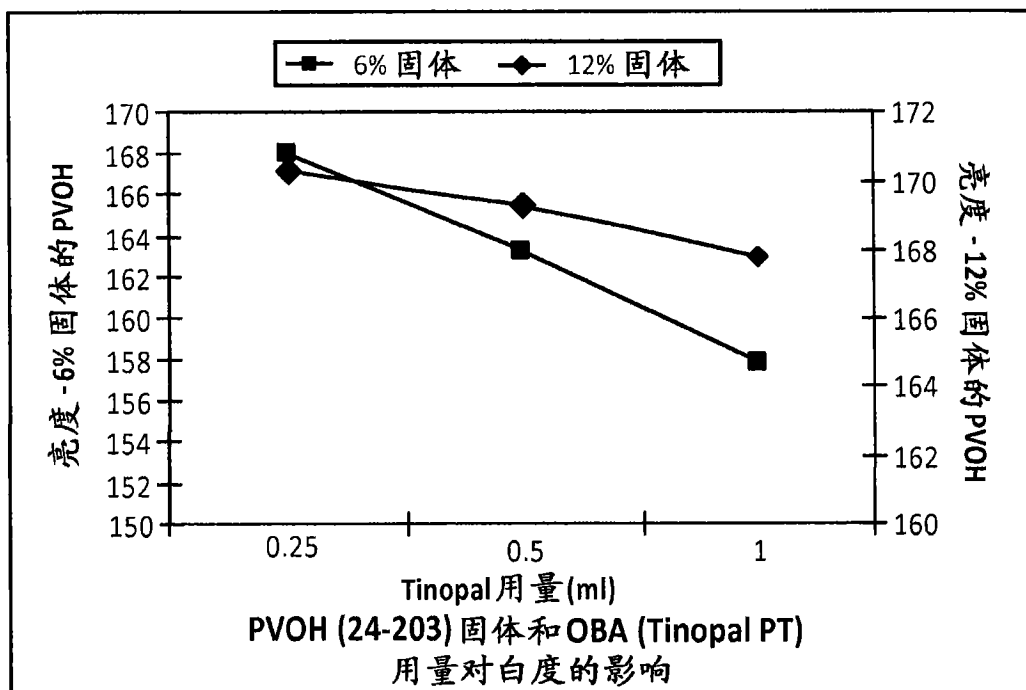


图 26



PVOH 24-203 固体百分数对纸亮度的影响

图 27



PVOH 24-203 固体百分数对纸白度的影响

图 28

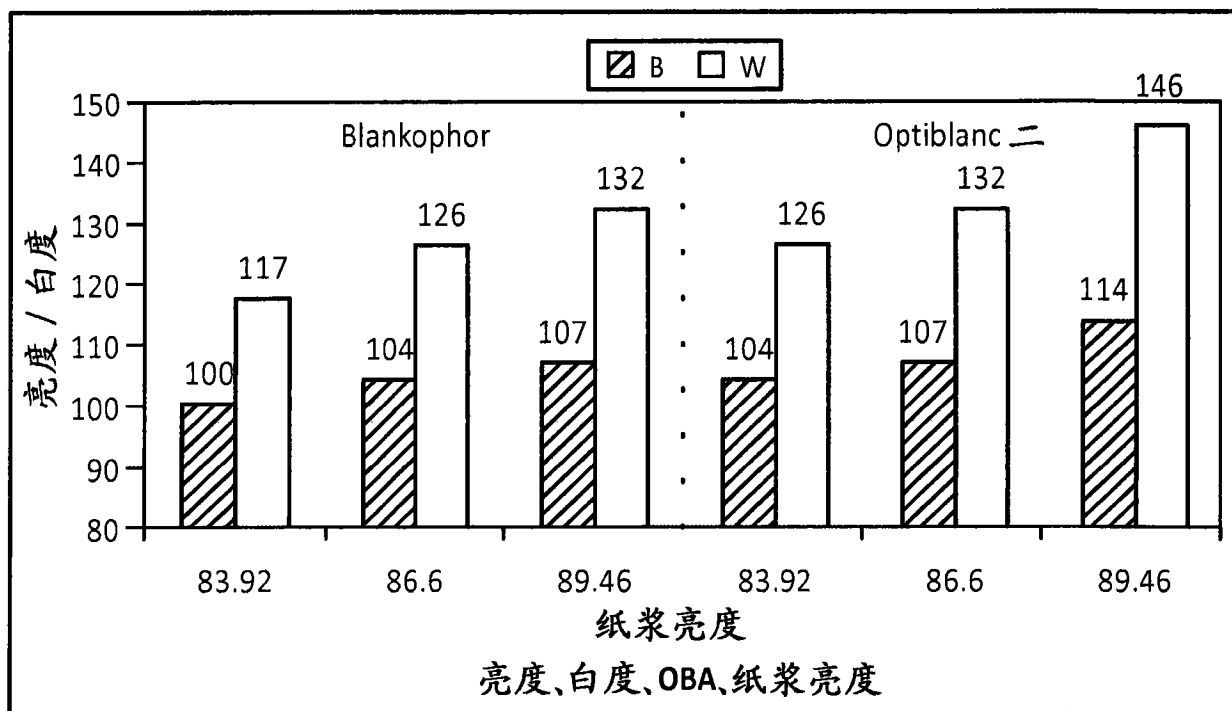
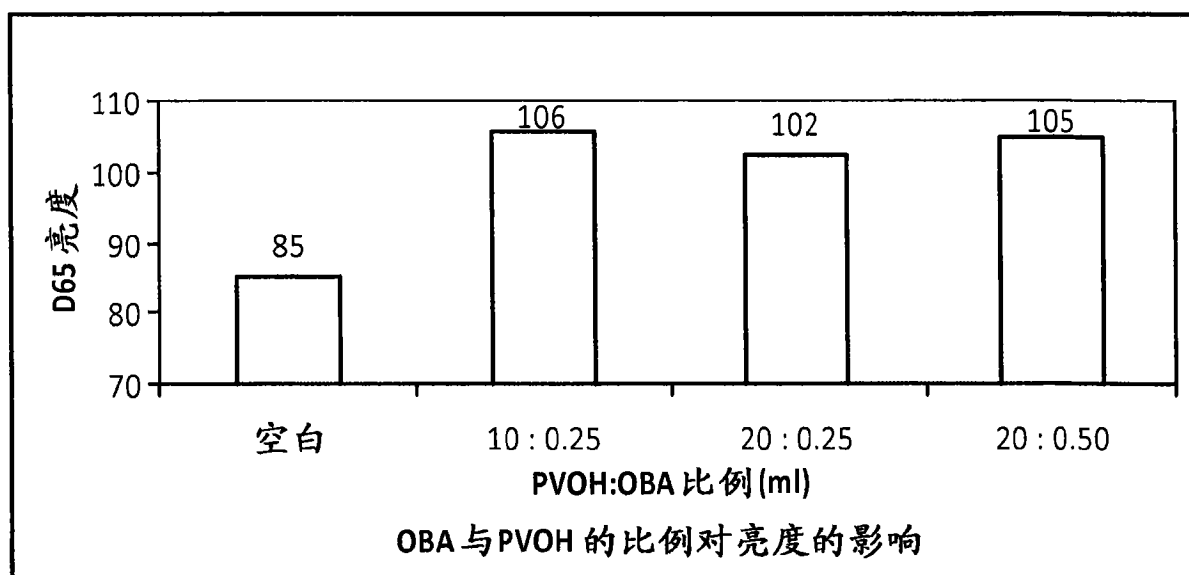
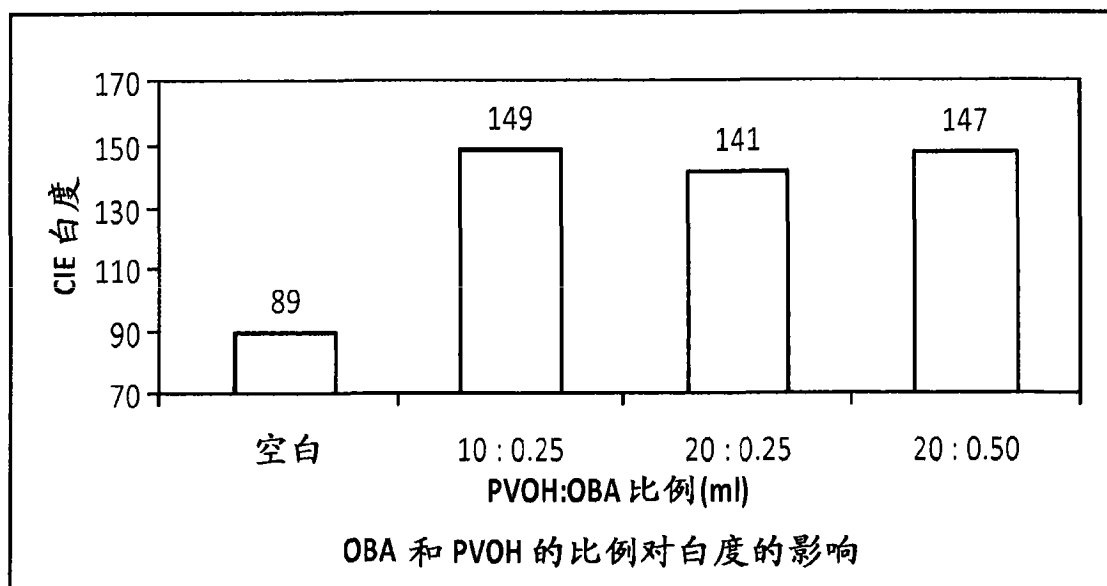


图 29



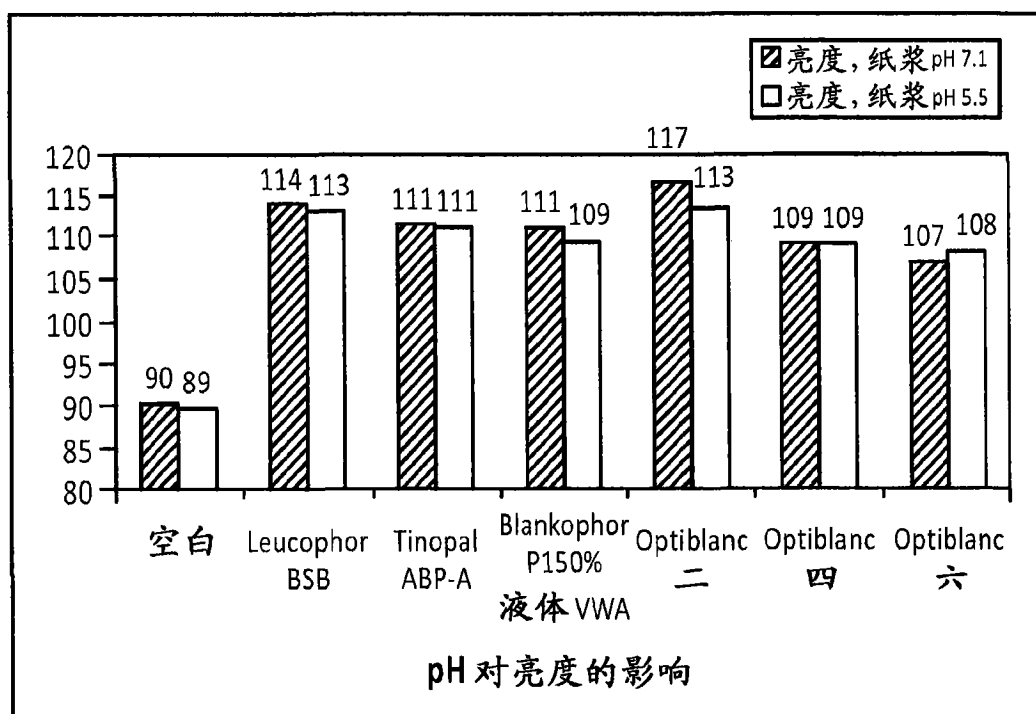
表面加入 OBA 与 PVOH 的比例对纸的亮度的影响

图 30



表面加入 OBA 和 PVOH 的比例对纸的白度的影响

图 31



纸浆 pH 对亮度的影响

图 32

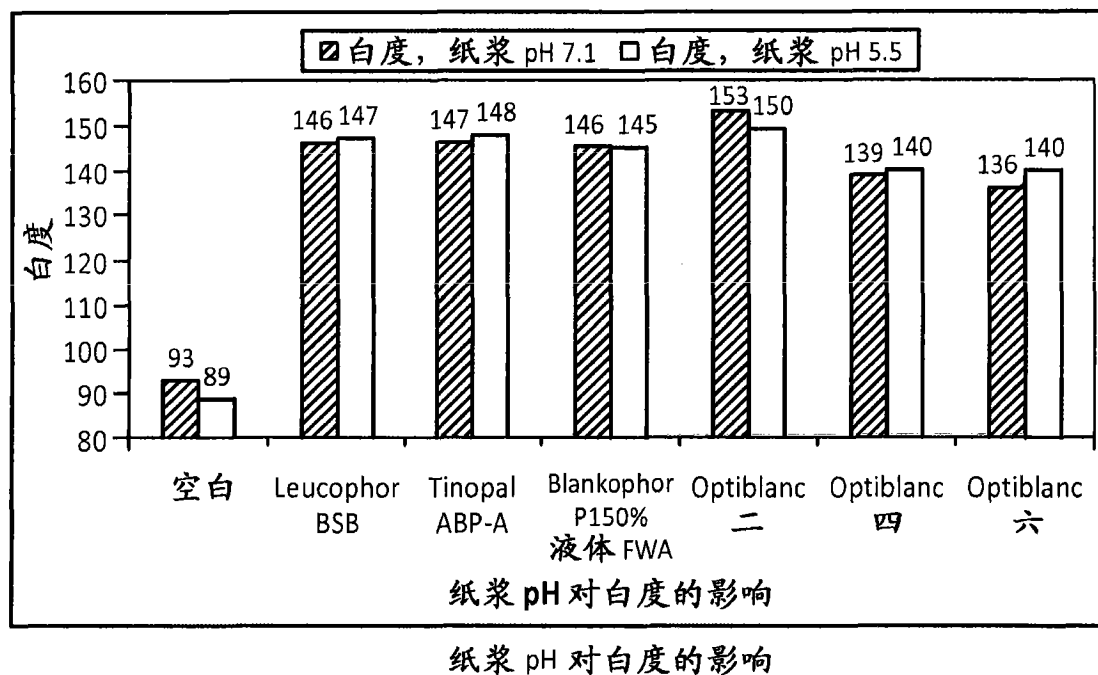
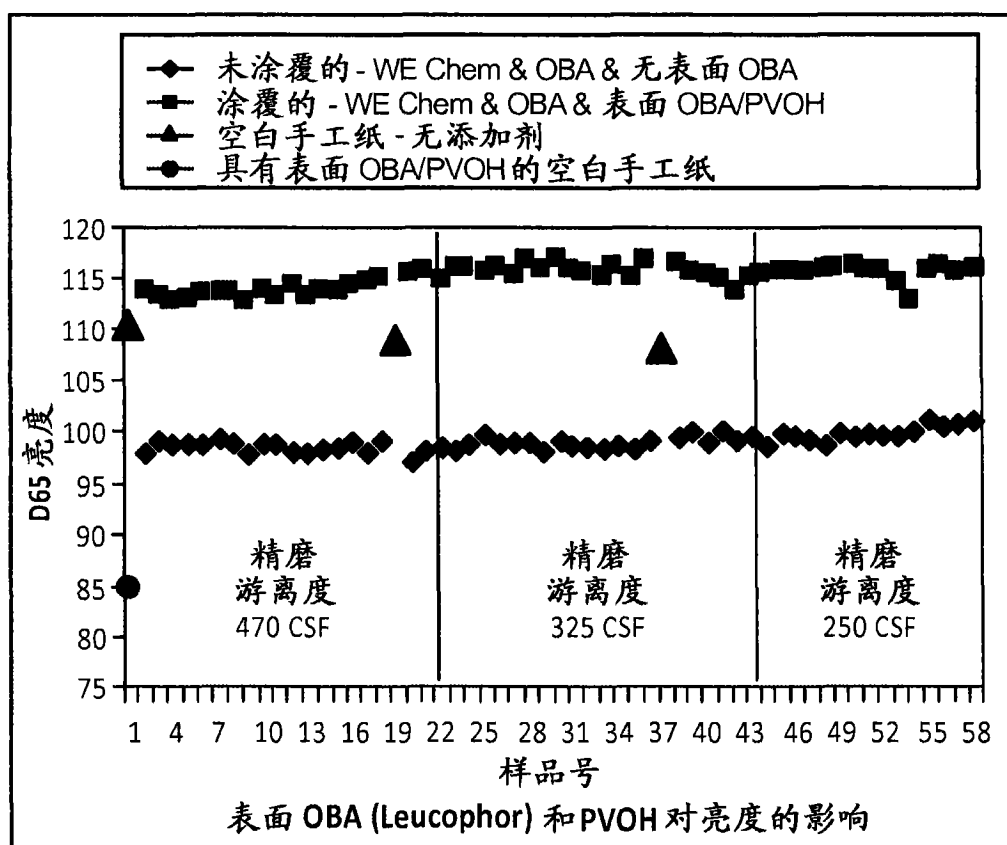


图 33



OBA 和 PVOH 对亮度的影响

图 34