

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97191699.3

[45] 授权公告日 2002 年 4 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1083509C

[22] 申请日 1997.2.12 [24] 颁证日 2002.4.24

[21] 申请号 97191699.3

[30] 优先权

[32] 1996.2.13 [33] US [31] 08/600,336

[86] 国际申请 PCT/GB97/00393 1997.2.12

[87] 国际公布 WO97/30220 英 1997.8.21

[85] 进入国家阶段日期 1998.7.14

[73] 专利权人 希巴特殊化学水处理有限公司

地址 英国西约克郡

共同专利权人 矿物技术公司

[72] 发明人 D·德帕斯奎里 B·埃文斯

[56] 参考文献

EP0499448 1992.8.19 _

EP0608986 1994.8.3 _

WO9533097 1995.12.7 _

审查员 王良荣

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 陈季壮

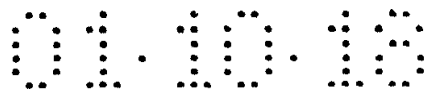
权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 加填纸的生产方法

[57] 摘要

通过下面的步骤制备加填纸,所述步骤包括:将阳离子化量的阳离子聚合物添加至沉淀碳酸钙浆液中,将该浆液混入纤维素悬浮液中并形成一稀浆,在该浆液之前或之后将阴离子颗粒材料加至悬浮液中,将聚合物助留剂混入包括有常常碳酸钙和阴离子颗粒材料的稀浆中,在成形网上使稀浆进行脱水以形成一纸页,然后对该纸页进行干燥。用于此目的的合适的浆液包括 5-70% 重量的沉淀碳酸钙和阳离子聚合物,所述阳离子聚合物选自: 0.1-1% 阳离子淀粉和 0.01-0.3%、高电荷密度、相对低分子量的阳离子聚合物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权 利 要 求 书

1. 一种加填纸的制造方法, 包括:

通过包括将沉淀碳酸钙浆液与纤维素悬浮液混合的方法, 形成包含沉淀碳酸钙的稀浆,

将聚合物助留剂混入包括有沉淀碳酸钙的稀浆中, 其中该聚合物助留剂选自分子量高于 2 百万的聚环氧乙烷或非离子、阴离子或阳离子的并具有高于 4dl/g 的特性粘度的烯属不饱和单体或单体混合物的水溶性加成聚合物,

在成形网上使该稀浆脱水形成纸页, 以及
对该纸页进行干燥, 其中:

在 PCC 浆液与纤维素悬浮液混合之前, 将阳离子化量的水溶性阳离子聚合物加入至该 PCC 浆液中, 其中该阳离子聚合物选自阳离子天然聚合物或合成聚合物, 其中合成聚合物的特性粘度低于 3dl/g 且阳离子电荷密度至少 2meq/g, 其中合成聚合物选自聚乙烯亚胺, 双氰胺, 多胺和 50-100% 阳离子单体的聚合物, 平衡量为非离子烯属不饱和单体, 并且

在添加聚合物助留剂之前, 将阴离子微粒材料添加至纤维素悬浮液中, 该微粒材料选自水不溶性阴离子聚合物颗粒的阴离子乳液, 微粒二氧化硅材料和无机溶胀粘土。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中纤维素悬浮液是至少由约 30% 的纤维素纸浆形成的悬浮液, 所述纸浆选自: 机械法制得的纸浆, 涂布的损纸浆, 脱墨浆以及过氧化物漂白的化学和机械浆。

3. 根据权利要求 1 的方法, 其中由该悬浮液所得到的白水的传导率至少为 1500 微西门子。

4. 根据权利要求 1 的方法, 其中, 纸页选自: 新闻纸, 超级压光纸, 机械压光纸, 机械压光的涂布纸, 低定量涂布纸, 漂白的纸板, 以及特殊磨木浆制成的纸。

5. 根据权利要求 1 的方法, 其中, 聚合物助留剂选自: 聚环氧乙烷, 和非离子烯属不饱和单体与至多 50% 重量离子烯属不饱和单体组成的聚合物, 并

且其特性粘度在约 4dl/g 以上。

6. 根据权利要求 1 的方法, 其中聚合物助留剂选自: 特性粘度在 4dl/g 以上且由丙烯酰胺与 0-8 摩尔%烯属不饱和羧酸单体和 0-5 摩尔%烯属不饱和阳离子单体形成的聚合物。

7. 根据权利要求 1 的方法, 其中, 阳离子聚合物选自: 0.05-1% 的阳离子淀粉和 0.005-0.2% 的合成阳离子聚合物; 所述聚合物的阳离子电荷密度至少为 4meq/g, 特性粘度低于 3dl/g。

8. 根据权利要求 1 的方法, 其中, 阳离子聚合物选自: 阳离子淀粉, 聚乙烯亚胺, 双氰胺, 多胺, 和二烷基氨基烷基(甲基)-丙烯酸酯或-丙烯酰胺的聚合物, 以及二烷基二烯丙基季铵单体的聚合物。

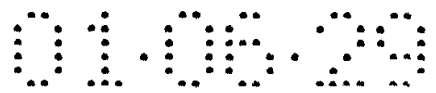
9. 根据权利要求 1 的方法, 其中, 阳离子聚合物是, 与或不与丙烯酰胺进行共聚的二烯丙基二甲基氯化铵聚合物。

10. 根据权利要求 1 的方法, 其中, 阴离子颗粒材料选自: 溶胀粘土, 沸石和合成的颗粒二氧化硅化合物。

11. 根据权利要求 1 的方法, 其中阴离子颗粒材料是膨润土。

12. 根据权利要求 1 的方法, 其中 PCC 基本上是仅有的填料, 并且悬浮液中的填料总量从 3-60% 重量。

13. 根据权利要求 1 的方法, 其中, 助留剂是特性粘度大于 4 小于 8dl/g 的水溶性聚合物。



说 明 书

加填纸的生产方法

本发明涉及加填纸的生产方法及其所用的填料组合物。更准确地说,本发明涉及沉淀碳酸钙(PCC)的加填纸以及PCC浆液。

制备加填纸的通常的做法是:将填料与纤维素悬浮液混合并形成一稀浆液,再将聚合物助留剂加入该稀浆液中,在成形网上使稀浆液脱水,以形成纸页,然后对纸页进行干燥。

最终纸张的质量部分取决于原始纤维素悬浮液的性质以及填料和其它添加剂的用量和性质。高级纸张可以进行充分的加填和施胶,并且由相当纯的悬浮液制得。其它的纸张如新闻纸由通常指的是“含杂质的”纤维素悬浮液或包含“阴离子废料”的纤维素悬浮液制得。所述的悬浮液通常包含大量磨木浆或其它机械法制得的纸浆,或脱墨浆或损纸。

初始纸张如新闻纸通常基本不进行加填,而高级纸张是进行加填的,但现在对纸张如新闻纸有这样一种需求,那就是包括某些填料。

聚合物助留剂的用途是促进纸张中细小纤维,以及填料(如果有的话)的留着率。可以使用单一的聚合物,或聚合物材料的混合物,为了获得最佳效果,必须根据悬浮液的性质对留着体系的性质进行选择。取得填料和细小纤维可能的最大留着率这是所希望的,而这与填料的性质无关。

在文献中有一些建议,其中提出了在将聚合物助留剂加入到稀浆液之前,通过用例如相对低分子量的阳离子聚合物进行处理而改善某些填料的留着率的特定的方法。

例如,在EP-A-608,986中建议,通过将阳离子凝结剂添加至进料悬浮液中并由此形成一稀浆,将膨润土添加至该稀浆中或添加至在转化成稀浆液之前的浓浆中,然后将聚合物助留剂添加至该稀浆液中并由该稀浆液形成纸张;而使浓浆进料悬浮液中的填料凝结。该方法主要是用于含杂质的悬浮液。所涉及的填料是陶土,碳酸钙和高岭土。然而,所有实验数据只涉及使用煅烧粘土,并且表明,在添加至浓浆液之前,用阳离子凝结剂对

煅烧粘土进行处理，其效果比将凝结剂添加至预成形的纤维素悬浮液和粘土的混合物中的效果要差得多。事实上，这些数据表明，通过用阳离子凝结剂对粘土进行预处理，粘土的留着率没有得到改善。

US4, 874, 466, US5, 126, 010, US5, 126, 014 和 GB2, 251, 254 披露了打算改善填料留着率而添加阳离子凝结剂其它的方法。

当填料为沉淀碳酸钙(PCC)时，要获得良好的留着率是很困难的并将会产生一个特殊的问题，即例如在各制造厂留着性能易于不可预见地发生某些改变。因此，迫切需要获得相当稳定且良好的 PCC 留着率。尤其当使用“含杂质的”纤维素悬浮液时，PCC 留着率差且易变的这个问题特别突出。

PCC 通常是在造纸厂中通过将二氧化碳注入石灰水溶液中形成通常 PCC 含量在 13-20% 的浆液而制得的。

业已建议，提供阳离子表面电荷以便改善 PCC 和其它填料留着率这将是令人希望的，例如可参见 Tappi1990 摘要，中性/碱性造纸，Tappi Short Course Notes, 第 92-97 页(Gill)，在该文中作者指出，填料的 zeta 电位对于留着率是相当重要的。有关填料留着率的其它文献是在所述论文中列出的参考文献。

US5, 147, 507(Gill) 涉及由净化纸浆制造施胶纸。作者描述了用乙烯酮二聚体施胶剂对 PCC 进行处理，所述施胶剂通过用聚氨基-酰胺或聚酰胺聚合物对该二聚体进行处理已变成阳离子的，所述聚合物是与环氧化卤化醇化合物反应过的。据说，使用 0.25-2% 的这种阳离子聚合施胶材料将产生具有降低施胶要求的填料。另外还已知的是，在填料留着率方面能取得小的改善。例如，在一种高级纸张的例子中表明，通过对 PCC 进行所述的处理，填料留着率可从 72% 增加至 77.4%。

我们所讨论的在含杂质纸浆中 PCC 的留着率总是很低，并通常在 0-15% 范围内。最终的纸张通常是未施胶的。用阳离子聚合物进行预处理可增加留着率，但留着率仍然低得让人难以接受。

本发明的一个目的是提供一种造纸方法，该方法使用 PCC 并将明显地改善 PCC 的留着率。

本发明的另一个目的是，当纤维素悬浮液是磨木浆或其它“含杂质的”



悬浮液时仍能取得明显改善的 PCC 留着率。

本发明的再一个目的是，当纸张为新闻纸，超级压光纸，机械压光纸，机械压光过的涂布纸或低定量涂布纸等材料时，仍能取得明显改善的 PCC 留着率，其中所述的纸张通常是未施胶的。

本发明的又一个目的是，制备加填了 PCC 并且具有改善性能如成形和掉毛性能的纸张。

本发明的另一个目的是，提供能得到良好留着率的 PCC 浆液。

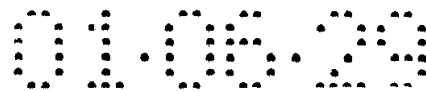
通过下述方法形成含 PCC 的稀浆来制备加填料，所述方法包括

将 PCC 浆液与纤维素悬浮液混合；将聚合物助留剂混入含 PCC 的稀浆中；然后在成形网上使该稀浆进行脱水，形成纸页并对该纸页进行干燥。在该方法中，在浆液与纤维素悬浮液混合之前将阳离子化量的水溶性阳离子聚合物加至该浆液中，并且在添加聚合物助留剂之前将阴离子微粒材料添加至纤维素悬浮液中。

因此，在本发明中，将阳离子化 PCC 浆液添加至纤维素悬浮液中，在添加阳离子 PCC 之前或之后，将膨润土或其它阴离子微粒材料添加至该悬浮液中，然后用常规的方式，将聚合留着剂添加至包含 PCC、膨润土或其它阴离子微粒材料的稀浆中。

我们已发现，通过所述的组合，即在将 PCC 与纤维素悬浮液混合之前使之阳离子化，并且在添加聚合物助留剂之前添加膨润土或其它阴离子微粒材料，PCC 留着率，尤其是在含杂质的悬浮液的场合，将得到令人意想不到的大的、很有价值的改进。这种令人惊奇的结果与如果按照 EP-A-608986 实施例中所使用的粘土相类似的方式添加所预期的结果相反。这种留着率的大大改进与 US5, 147, 507 中施胶的高级纸张所显示出的小小的改进形成鲜明的对照。

另外，本发明还提供适合于该方法的 PCC 浆液。该优选的浆液是 PCC (通常约 10-70%，优选 10-40% 重量的 PCC) 和阳离子聚合物的未施胶的浆液，其中所述的阳离子聚合物包括少量 (通常约 0.01-0.3%) 高电荷密度 (通常约 4meq/g 以上) 和低特性粘度 (通常约 3dl/g 以下) 的合成阳离子聚合物和大量 (通常至多 1%) 的阳离子淀粉。



PCC 浆液优选不含施胶剂。该优选的浆液是未施胶的并包含 10-70%重量的沉淀碳酸钙,另外还包含选自 (a) 约 0.1-1%阳离子淀粉和 (b) 约 0.01-0.2%合成阳离子聚合物的阳离子聚合物;其中所述的合成阳离子聚合物的阳离子电荷密度至少为 4meq/g,特性粘度低于约 3dl/g;其中所述的百分比为基于 PCC 绝干重量的聚合物的绝干重量。

用于本发明的沉淀碳酸钙可通常制备 PCC 的已知工艺进行制备。所述制备工艺通常包括:将二氧化碳通过熟石灰、氧化钙的水溶液,以形成沉淀碳酸钙的含水浆液。所述浆液的 PCC 含量至少约 5%,通常至少约 10%。PCC 含量通常不大于约 70%,常常低于 40%,并且通常低于约 30%。通常的 PCC 含量约为 20%(例如 15-25%)。另外还可以常规的方式,将分散剂和其它常规的添加剂掺入浆液中,以便促进稳定性。

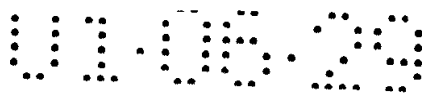
浆液的晶体结构通常为偏三角面体或菱形体的,但也可使用其它适合于造纸填料级的沉淀碳酸钙。用已知的方式改变水的质量,制备方法以及其它处理条件将影响 PCC 的晶体结构,性能和性质,例如将改变容量,亮度或光泽度。

如 US5,043,017 和 5,156,719 中所述,可以对 PCC 浆液用已知的方式进行处理,以使之能耐酸。用于造纸中的 PCC 浆液优选是,通过沉淀法一开始形成的浆液,而没有进行任何干燥和再浆化步骤。然而,如果希望的话,也可以粉末的形式从浆液中回收 PCC,然后在用于造纸过程之前使之再浆化。

在浆液中 PCC 颗粒的平均粒径(50%PSD)通常在约 0.25-3 微米的范围内。

当施加在所使用的特定的配料中将得到特别差的留着率的 PCC 时,本发明将得到一特殊的留着率值。例如,在没有阳离子预处理时,纸浆和 PCC 的混合物优选第一次通过的 PCC 留着率(通过 Britt Dynamic Drainage Retention Jar 测量)为 0-20%,经常为 0-15%,但本发明至少将增加 15 个百分点,经常是 25-60 个百分点,留着率值至少为 35%,通常从 50-70%或更高。

纤维素悬浮液可由任何合适的纤维素纤维源制得。它可通过将干燥的纸



浆进行分散而形成，但是，当应用于悬浮液是在综合制浆造纸厂制备并使用的方法中时，本发明将得到一特殊值。

尽管本发明可使用许多种纤维素悬浮液，但所述悬浮液优选是：被分成相对“含杂质的”悬浮液，或包含显著量“阴离子废料”的悬浮液。

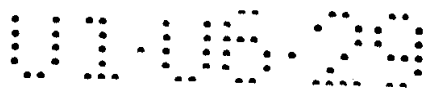
优选的悬浮液是包含显著量、通常至少 30%重量、优选至少 50%重量(以加至悬浮液中纤维素的绝干重量为准)选自一种或多种机械法得到的纸浆；它们包括热磨机械浆，化学机械浆，和磨木浆，包括由所述纸浆制成的回用纸。其它含杂质的纸浆包括：含有涂布的损纸纸浆，脱墨纸浆以及过氧化物漂白的化学机械浆。造纸方法一般包括引伸的白水循环，并且这也可对悬浮液的“含杂质”作出贡献。

由于所述悬浮液往往包含离子废料和其它电解质，因此，用来指示优选的(含杂质的”悬浮液的一种分析技术是测量传导率。所述电解质可能源于：起始的磨木浆(如木素化合物，抽提物和半纤维素)，或其它的来源，如由悬浮液溶解的以及在白水中循环的渐渐积累的碱金属和碱土金属。选择所述含杂质的悬浮液以白水(即当包含助留剂的加填料的悬浮液脱水制造纸页时穿过成形网所排出的水)的传导率在约 1000 以上，优选在约 1500 以上的微西门子，通常为 2000-3000 微西门子或更大为准。可通过常规的传导率测量技术来测量白水的传导率。

合适的悬浮液的阴离子废料组分通常以必须添加相当大量阳离子聚合物至该悬浮液(没有添加 PCC 或其它填料或助留剂)以便获得显著的纤维留着率为准。也就是说有“阳离子的需求”。优选稀浆的阳离子需求(没有添加本发明所限定的添加剂，即填料，阳离子聚合物，聚合物助留剂以及无机阴离子聚合材料)以必须添加至少约 0.06%，经常至少约 0.1%重量的聚乙烯亚胺(600-1,000g/t)以便获得显著的留着率改善为准。

指示优选用于本发明的含杂质的悬浮液的另一方法是，通过一牢固的滤纸过滤稀浆试样(没有添加剂)，并相对于聚二烯丙基二甲基氯化铵的标准溶液，例如利用 Mutek 颗粒电荷检测器对滤液进行滴定。滤液中阴离子电荷的浓度通常在 0.01 以上，通常在 0.05 或 0.1mmol/l 以上。

悬浮液的 pH 值可以是常规值。因此，它可以是中性或碱性的，但如果



已对填料进行处理使之耐酸的话，那么 pH 值可以是酸性的，例如 4-7，常常在 6-7。

由本发明制得的纸张是，由相对含杂质的悬浮液按常规方式制得的那些纸张。对于生产新闻纸和机械压光(MF)的纸张本发明将产生特殊的作用，另外，对于超级压光纸，机械压光的涂布纸，以用低定量涂布纸和特殊的磨木纸浆，本发明也将产生特殊的作用。纸可以是任何常规的定量，因此可以是纸板，包括漂白纸板。

虽然优选 PCC 是要添加的唯一的填料，但也可以包括另外的填料，这是由于例如在悬浮液中掺入了回用纸张或者由于准备添加如无水或煅烧粘土或特殊的颜料的结果。在要进行脱水的悬浮液中 PCC 的用量以及填料的总量通常至少为 3%或 5%(基于悬浮液绝干重量的绝干填料量)，并且通常至少为 10%。在某些例子中该用量可高达 45%甚至于 60%，但通常低于 30%。在纸张中填料量通常在 1-20%或 30%(基于绝干纸重量的绝干填料重量)。PCC 经常占悬浮液和纸张中总填料量的 50-100%。

在生产通常包含约 1-10%填料的新闻纸，通常包含约 5-40%填料的超级压光和机械压光纸，以及通常包含约 2-10%重量填料的低定量涂布纸时，本发明将产生特殊的作用。

用于本发明的纤维素悬浮液通常是以常规的方式，通过首先提供浓浆并将其稀释成稀浆而制得。浓浆的总固含量通常在约 2.5-10%，经常在约 3-6%的范围内；而稀浆的总固含量通常在约 0.25-2%，经常在约 0.5-1.5%重量的范围内。

可以将 PCC 浆液掺入到呈稀浆状态的悬浮液中，或者可以掺入到呈浓浆状态的悬浮液中，浓浆可以在 PCC 混入悬浮液的同时或之后稀释成稀浆。优选将 PCC 浆液添加至稀浆悬浮液中。

在 PCC 浆液与悬浮液混合之前，必需向 PCC 浆液中混入阳离子化量的阳离子聚合物。所使用的阳离子聚合物的用量必须足以使填料充分阳离子化，以便如果与没有阳离子聚合物的相同处理过程所得到的留着率相比时，在该处理过程中获得显著改善的留着率。所选择的用量通常是能获得最佳留着率的用量。可通过常规的试验来确定合适的用量，在所述的试验中可以在不同添加

量的情况下进行 Britt Jar 或其它常规实验, 以便确定哪个值是最佳值。

基于浆液中 PCC 绝干重量的聚合物(绝干重量), 其用量通过在约 0.005% 至 2%。

该阳离子聚合物可以是天然存在的阳离子聚合物, 如阳离子淀粉。当使用改性的天然聚合物, 如阳离子淀粉时, 其用量通常至少约 0.05%, 并且通常在 0.1-1% 的范围内, 经常在 0.3-0.7% 的范围内。对阳离子淀粉用量范围的常规试验使得能选择出各种等级的合适的淀粉(淀粉的取代程度和来源)。优选土豆或其它相对低定量的淀粉。优选低取代度(DS)的淀粉。

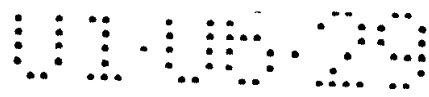
当使用合成阳离子聚合物时, 优选该聚合物具有相对低的分子量和相对高的电荷密度, 在这种场合, 合适的用量通常在约 0.005-0.2%, 经常在约 0.01-0.1%。

该合成聚合物的特性粘度通常低于约 3dl/g。特性粘度(IV)是通过气承液柱粘度计于 25℃, 在缓冲至 pH7 的一摩尔氯化钠中测量的。该特性粘度值可低于 1dl/g, 但通常优选的是在 1dl/g 以上, 例如在 1.5-2.5dl/g 或更高。某些适用的聚合物的 IV 低于 1dl/g., 某些聚合物的分子量低得不适宜于用 IV 来测量, 但如果可测量 IV, 那么, 该值通常至少约 0.1 或 0.2dl/g。如果通过凝胶渗透色谱法来测量分子量的话, 该值通常低于二百万或三百万, 经常低于一百万。该值通常在 100,000 以上, 对于某些聚合物如双氰胺可低至例如约 10,000。

该合成聚合物通常具有至少 2meq/g 的相对高的阳离子电荷密度, 并经常至少为 4meq/g, 例如为 6meq/g 或更高。

阳离子聚合物必须以其常规的、游离聚合物形式使用, 不应与稀释剂发生~~缩合~~或其它的~~缩合~~, ~~缩合~~或~~缩合~~将令人不希望地减少阳离子电荷, 或增加添加至 PCC 中阳离子材料的分子量。特别是, 该聚合物不应与如 US5,147,507 中的施胶组分~~缩合~~, 这是由于该施胶组分将令人不希望地降低处理 PCC 用的聚合物的效能。

合成阳离子聚合物可以是聚乙烯亚胺, 双氰胺或多胺(例如通过表氯醇与胺的缩合而制得), 但优选的是, 与或不与一种或多种其它烯属不饱和单体、通常是非离子单体、特别是丙烯酰胺进行共聚合的烯属不饱和阳离子单体的聚合物。合适的



阳离子单体是二烷基二烯丙基季铵单体（尤其是二烯丙基二甲基氯化铵，DADMAC）和二烷基氨基（甲基）-丙烯酰胺类，以及通常作为酸添加的（甲基）-丙烯酸酯类或季铵盐类。

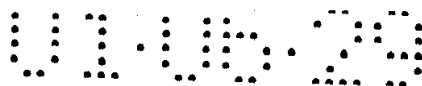
优选的阳离子聚合物是：二烯丙基二甲基氯化铵或季铵化的二甲基氨基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的聚合物，所述聚合物为均聚物，或者是与丙烯酰胺的共聚物。通常，该共聚物由 50-100%，常常是 80-100% 的阳离子单体和平衡量的丙烯酰胺或其它水溶性非离子烯属不饱和单体构成。优选 DADMAC 均聚物和共聚物含有 0-30% 重量的丙烯酰胺，IV 通常从 1-3dl/g。就对填料进行预处理而言，在本发明中还可使用 IV 大于 3dl/g 的阳离子聚合物。例如，在某些场合，可使用 IV 高达 6 或 7dl/g 的丙烯酰胺和 DADMAC（或其它阳离子烯属不饱和单体）的共聚物。

如果希望的话，PCC 浆液可包含阳离子聚合物的混合物，例如阳离子淀粉和低分子量、高电荷密度的合成阳离子聚合物的混合物。天然的阳离子聚合物在其使用浓度时应能溶于水。

当 PCC 泵送到添加至纤维素悬浮液中的位置时，通过间歇或在线添加入 PCC 中而混合阳离子聚合物，或者可以将聚合物混入在储罐中的 PCC 中。在添加至纤维素悬浮液之前，必须进行充分的混合，以便使聚合物完全均匀地分布于浆液中的 PCC 上。阳离子聚合物能以与填料混合的水溶液来提供，或者可以使用阳离子聚合物粉末或其反相形式（reverse phase form）。

在本发明中，在添加聚合物助留剂之前，在纤维素悬浮液中阳离子化的 PCC 和阴离子微粒材料之间应有相互间的作用。在添加 PCC 浆液之前，可将微粒材料包括入悬浮液中。例如，可在某一更早的步骤，通常是正好在添加 PCC 浆液之前，将微粒材料混入浓浆中。优选的是，正好在添加 PCC 浆液之后，将微粒材料添加至稀浆中。

阴离子微粒材料通常是无机材料。该材料可以是胶体二氧化硅或其它合成的微粒二氧化硅材料，如聚硅酸或合成的聚硅铝酸盐，但优选通常称之为膨润土的无机溶胀粘土。该材料通常是蒙脱石或蒙脱土或锂蒙脱石。合适的市售材料有膨润土或硅藻土。只要沸石的粒径足够小，它也可以使用。



其粒径应低于 3 微米, 优选低于 0.3 微米, 甚至低于 0.1 微米。

不使用无机阴离子微粒材料, 而可以使用有机微粒材料, 例如, 相对不溶于水的阴离子聚合物颗粒在水中或非水液体中的乳液。例如该阴离子聚合物颗粒可以是交联的、水可溶胀的阴离子聚合物, 或者可以是线性或交联的、不溶于水的聚合物。另外, 粒径必须很小, 可低于 0.3 或 0.1 微米。

所添加阴离子微粒的用量将取决于所使用的材料, 但可通过常规的实验进行选择, 以便给出合适的结果。通常其用量范围在约 0.05-1%, 经常约 0.1-0.5% (即每吨绝干重量的悬浮液为 1-5 公斤)。

业已知道, 使用作为含杂质悬浮液留着体系的材料, 如膨润土, 然后使用基本上非离子的聚合物是所希望的。在本发明中, 我们惊奇地发现, 用阳离子聚合物对 PCC 进行处理, 可使取得最佳留着率所需的阴离子颗粒材料的用量减少 50%。

在提供包含阳离子化 PCC 和膨润土或其它阴离子微粒材料 (或者直接添加加入浓浆中或者稀释浓浆) 的稀浆之后, 将该稀浆进行常规的造纸步骤。特别是, 应将聚合物助留剂添加至稀浆中。助留剂可以是非离子的, 在这种场合, 助留剂是分子量高于二百万通常约四百万至八百万的聚环氧乙烷。或者助留剂是烯属不饱和单体或者是非离子、阴离子或阳离子的单体混合物的水溶性加成聚合物。该助留剂通常是特性粘度在 4dl/g 以上常常在 6dl/g 以上的合成聚合物。

在常规造纸方法中已明确规定的是, 常常希望使用特性粘度尽可能高的助留剂, 因此常常认为, 例如 IV 为 9 的聚合物所起的作用将比由相同单体混合物组成但 IV 为 7 的聚合物所起的作用要好。令人惊奇的是, 在本发明中, 我们发现, 使用较低分子量的助留剂常常能取得改进的性能。特别是, 在获得良好留着率的同时, 能取得改进的纸张成形性能。因此, 在本发明中优选聚合物的 IV 不大于 8dl/g。然而, 如果希望的话, 也能使用很高分子量的聚合物, 例如可使用 IV 高达 12dl/g, 15dl/g 甚至更高的聚合物。

用于形成助留剂的单体或单体混合物可以是非离子, 阴离子或阳离子的。如果是离子型单体, 其用量可高达例如混合物的 50% 重量, 但优选其用量是相当少。因此, 优选的是, 该聚合物是由至少约 60 或 70 摩尔%, 常

常至少约 80 或 90 摩尔%的非离子单体和平衡量是离子单体的聚合物。例如该聚合物可包含至多约 15 摩尔%，通常至多只有约 10 摩尔%的离子类单体，并且通常可包含至多约 5 摩尔%阳离子类单体和/或至多约 8 摩尔%的阴离子类单体。优选的聚合物由 90-100%重量丙烯酰胺和 0-10%丙烯酸钠形成。

优选的非离子单体是丙烯酰胺，因此优选的非离子聚合物是聚丙烯酰胺均聚物(其可以掺杂有至多约 1 或 2%的丙烯酸钠)。合适的阴离子单体是烯属不饱和羧酸或磺酸单体，通常是烯属不饱和羧酸单体，如丙烯酸钠或所述单体的其它合适的碱金属盐。合适的阳离子单体是二烷基氨基(甲基)-丙烯酸酯和-丙烯酰胺，通常呈酸加合物或季铵盐的形式。优选的阳离子单体是二烷基氨基(甲基)丙烯酸酯酸加合物或季铵盐，通常是二甲氨基乙基丙烯酸酯季铵盐。

优选助留剂选自：聚环氧乙烷和非离子烯属不饱和单体与至多 50%重量离子烯属不饱和单体的聚合物，其特性粘度在约 4dl/g 以上，最优选的是选自：特性粘度在约 4dl/g 以上并小于 8dl/g，并且由丙烯酰胺与约 0-8 摩尔%烯属不饱和羧酸单体和约 0-5 摩尔%烯属不饱和阳离子单体形成的聚合物。

所需的聚合留着剂的用量可通过常规的试验找到，并且通常在约 0.005-1%(以绝干进料量计的绝干聚合物量, 0.05-10kg/ton)的范围内，经常在约 0.01-0.1%的范围内。

如果希望的话，另外还可在添加聚合物助留剂之后，将膨润土或其它的无机阴离子颗粒材料添加至悬浮液中，但通常不进行这样的添加。因此，优选在高剪切的最后位置期间或之后，例如在网前箱处添加聚合物助留剂。

通过成形网使悬浮液脱水，并对得到的湿纸幅进行干燥，然后用常规的方式进行常规的后处理如压光等。

尽管纸张通常是由未施胶的纤维素悬浮液组成并且基本上无外部施胶，但是也可以对该纸张进行外部或内部施胶。尽管由于回用废纸的结果而可以允许有少量的施胶剂掺入到悬浮液中，但优选的是，在纤维素悬浮液中不包括有任何烯酮二聚体或其它的内部施胶剂。

如上所述，本发明的方法能在留着率方面得到巨大的改进。本方法能大大地减少掉毛、掉粉。本方法能改进纸张的质量。

下面将描述本发明的实施例。

实施例 1

由主要基于化学热磨机械浆的 0.8% 的纤维素悬浮液和 0.2% (以该悬浮液为准) 的耐酸 PCC 浆液制得绝干含量为 1% 的纤维素稀浆; 其中在悬浮液中的填料含量为 0.3%。

在某些试验中, PCC 浆液用阳离子聚合物进行预处理。

在某些试验中, 在添加 PCC 之前或之后, 将膨润土添加至稀浆中。

在 Britt Jar 上进行所有的试验, 并在剧烈的搅拌下通过成形网使悬浮液脱水, 形成一湿纸页, 并记录第一次通过的 PCC 留着率。

将结果列于下表中, 其中用于 PCC 的阳离子化聚合物的用量以每吨绝干 PCC 聚合物的绝干公斤数来表示, 而助留剂和阴离子颗粒材料(膨润土)的用量以每吨绝干纤维素悬浮液的绝干公斤数表示。在表中使用如下缩略语:

B-膨润土

C-分子量低于 500,000 且阳离子电荷密度约 6meq/g 的聚二烯丙基二甲基氯化铵

D-得自 Staley Corporation、商标为 Stalok 410 的阳离子淀粉

E-特性粘度约 14dl/g 的非离子聚丙烯酰胺

表 1

试验	PCC 上的阳离子化 聚合物	添加顺序和用量	首次通过的 PCC 留着率%
1	-	PCC/0.5E	15
2	0.6C	PCC/0.5E	34
3	-	3.6B/PCC/0.5E	38
4	-	1.8C/3.6B/PCC/0.5E	33
5	0.6C	3.6B/PCC/0.5E	60
6	4.5D	PCC/0.5E	37
7	-	6.8D/3.6B/PCC/0.5E	44
8	4.5D	3.6B/PCC/0.5E	62
9	4.5D	1.0B/PCC/0.5E	54
10	4.5D	1.8B/PCC/0.5E	61



当使用不同的 PCC 源重复试验 3 和 5 时,所得到的结果分别为 45%和 60%,这进一步证明,尽管未阳离子化的 PCC 可能给出不同的结果,但通过阳离子化的 PCC,本发明能获得等效的结果。

试验 5 与 1-4 相比表明,本发明大大地改进了留着率。将试验 4 和 5 相比表明,为了实现所述的改进,所必须的是对 PCC 进行预处理,而不是只存在阳离子聚合物。

当使用大量阳离子淀粉进行预阳离子化作用时,对比试验 6,7 和 8 显示出了类似的趋势。试验 9 和 10 表明,甚至当膨润土的用量明显减少时,仍能获得良好的结果。

实施例 2

如实施例 1,测定在下述的方法的第一次通过的 PCC 留着率,在这些方法中,将耐酸 PCC(通常是用 0.05%阳离子聚合物处理之后)在搅拌下混入稀浆中,然后添加留着体系 A 或留着体系 B。体系 A 由 8ppt 膨润土以及 1ppt 非离子聚丙烯酰胺(IV 约 14dl/g)组成;而体系 B 由 8ppt 膨润土以及 1ppt 阳离子聚丙烯酰胺组成,所述的阳离子聚丙烯酰胺的 IV 约为 11dl/g,并且由 95%重量丙烯酸酰胺和 5%重量季铵化二甲基氨基乙基丙烯酸酯组成。

由此得到下面的结果:

表 2

试验序号	聚合物	体系 A	体系 B
1	没有	3	6
2	75%DADMAC25%丙烯酸酰胺	31	
3	50%DADMAC50%丙烯酸酰胺	28	
4	25%DADMAC75%丙烯酸酰胺 IV 约 6	30	
5	聚乙烯亚胺	28	18
6	聚胺分子量低于 200,000	22	14
7	聚 DADMAC 分子量低于 500,000	31	25
8	聚 DADMAC IV1-1.5	38	29
9	聚 DADMAC IV1.5-2	39	34

从这些数据要明显地看出,将阳离子聚合物的 IV 增加至约 1dl/g 以上,例如在 IV1.5-3dl/g 的范围内,将是十分有利的。