

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99801858.9

D21H 21/10

D21H 23/02

D21H 17/45

D21H 17/47

D21H 17/51

D21H 17/55

D21H 17/63

[45] 授权公告日 2005 年 12 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1231639C

[22] 申请日 1999.9.8 [21] 申请号 99801858.9

[30] 优先权

[32] 1998.9.22 [33] US [31] 60/101,379

[86] 国际申请 PCT/US1999/020608 1999.9.8

[87] 国际公布 WO2000/017450 英 2000.3.30

[85] 进入国家阶段日期 2000.6.19

[71] 专利权人 卡尔贡公司

地址 美国伊利诺斯州

[72] 发明人 保罗·F·理查森

查尔斯·R·亨特

审查员 王良荣

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 龙 淳 彭益群

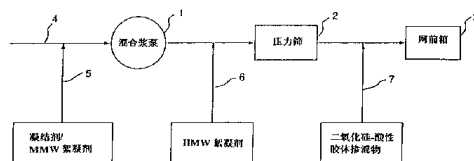
D21H 17/68 C02F 5/10

权利要求书 3 页 说明书 29 页 附图 1 页

[54] 发明名称 在造纸过程中使用的微粒体系中的
二氧化硅 - 酸性胶体混合物

[57] 摘要

本发明披露了一种在碱法和酸法纸产品生产中用作助留剂和助滤剂的微粒体系，所述微粒体系包含：高分子量的絮凝剂聚合物(6)和二氧化硅 - 酸性胶体掺混物(7)，以及选择性的阳离子凝结剂或中等分子量的絮凝剂(5)。所述高分子量絮凝剂聚合物(6)可以在混合浆泵(1)之后并在压力筛(2)之前添加至配料中；二氧化硅 - 酸性胶体掺混物(7)可以在压力筛(2)之后添加至配料中，而选择性的凝结剂或中等分子量的絮凝剂(5)可以在混合浆泵(1)之前添加。将微粒体系添加至纸张配料中改善了造纸过程中的留着率和滤水性，以及纸页的匀度。二氧化硅 - 酸性胶体掺混物(7)中的酸性胶体为蜜胺 - 醛酸性胶体的聚合物或共聚物。



1.一种在纸张配料中用作助留剂和助滤剂的微粒体系，包括：

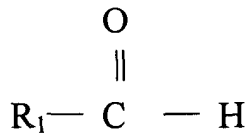
a)重均分子量为 100000 或更大的 HMW 聚合物絮凝剂，以所述配料中固体干重量计，HMW 聚合物絮凝剂的量从 0.0025 重量%至 1.0 重量%，和 b)由下面物质组成的二氧化硅-酸性胶体：

(1)由蜜胺醛或其衍生物组成的酸性胶体，或包括蜜胺醛和选自蜜胺-醛、二氰基二酰胺醛、尿素甲醛聚亚烷基聚胺和聚酰胺的缩聚物的共聚物的酸性胶体，或胺-醛型和选自丙烯酰胺、丙烯酸二甲氨基乙酯、二烯丙基二甲基氯化铵和甲基丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵的烯属不饱和单体的共聚物的酸性胶体；和

(2)胶体二氧化硅，其中以 pH 为 3.0 或更低酸性环境下的总固体计，所述的酸性胶体和所述的胶体二氧化硅相应地以 99.5:0.5 至 0.5:99.5 的比例掺混，

以所述配料中固体的干重量计，所述二氧化硅-酸性胶体掺混物的含量从 0.0005 重量%至 0.5 重量%。

2.权利要求 1 的微粒体系，其中所述蜜胺醛，蜜胺为取代或未取代的；而醛为：



式中 R₁ 选自直链或支链的 C₁₋₄ 烷基。

3.权利要求 2 的体系，其中所述的醛选自甲醛、乙醛、丙醛、乙二醛和戊二醛。

4.权利要求 3 的体系，其中所述的醛为甲醛。

5.权利要求 4 的体系，其中所述蜜胺醛是蜜胺-甲醛。

6.权利要求 5 的体系，其中蜜胺-甲醛被线性或支链的醇醚化。

7.权利要求 1 的体系，其中所述的二氧化硅-酸性胶体掺混物包括胶体二氧化硅以及蜜胺-甲醛和尿素-甲醛共聚物的酸性胶体。

8.权利要求 1 的体系，还包括高电荷密度的阳离子凝结剂，以所述配料中固体的干重量计，其用量从 0.005%至 0.5%重量。

9.权利要求 1 的体系，还包括中等分子量的絮凝剂，以所述配料中固体的干重量计，其用量从 0.0025%至 1.0%重量。

10. 一种利用权利要求 1 的微粒体系制得的纸产品。

11. 一种利用权利要求 2 的微粒体系制得的纸产品。

12. 一种用权利要求 1 所述的微粒体系生产纸产品的方法,包括如下步骤:

(a)在第一高剪切阶段之后和在第二高剪切阶段之前,将高分子量聚合物絮凝剂添加至纸张配料中,以所述配料中固体的干重量计,添加量从 0.0025%至 1.0%重量;和

(b)在所述第二剪切阶段之前或之后,将二氧化硅-酸性胶体掺混物添加至纸张配料中,以所述配料中固体的干重量计,添加量从 0.0005%至 0.5%重量。

13.权利要求 12 的方法,还包括如下步骤:

(c)在所述第一高剪切阶段之前,将高电荷密度的阳离子凝结剂添加至所述纸张配料中,以所述配料中固体的干重量计,添加量从 0.005%至 0.5%重量。

14.权利要求 12 的方法,其中所述的二氧化硅-酸性胶体掺混物由蜜胺-甲醛酸性胶体组成。

15.权利要求 12 的方法,还包括如下步骤:

c)在所述第一高剪切阶段之前,将中等分子量的聚合物添加至所述的配料中,以所述配料中固体的干重量计,添加量从 0.0025%至 1.0%重量。

16.一种用权利要求 1 所述的微粒体系生产纸产品的方法,包括如下步骤:

(a)在第一高剪切阶段之后和在第二高剪切阶段之前,将二氧化硅-酸性胶体掺混物添加至纸张配料中,以所述配料中固体的干重量计,添加量从 0.0005%至 0.5%重量; 和

(b)在所述第二剪切阶段之前或之后,将高分子量聚合物絮凝剂添加至纸张配料中,以所述配料中固体的干重量计,添加量从 0.0025%至 1.0%重量。

17.权利要求 16 的方法,还包括如下步骤:

(c)在所述第一高剪切阶段之前,将高电荷密度的阳离子凝结剂添加至所述纸张配料中,以所述配料中固体的干重量计,添加量从 0.005%至 0.5%重量。

18.权利要求 16 的方法,其中所述的二氧化硅-酸性胶体掺混物由蜜胺-甲醛酸性胶体组成。

19.权利要求 16 的方法,还包括如下步骤:

c)在所述第一高剪切阶段之前,将中等分子量的聚合物添加至所述的配料中,以所述配料中固体的干重量计,添加量从 0.0025%至 1.0%重量。

在造纸过程中使用的微粒体系中的二氧化硅-酸性胶体混合物

发明背景

发明领域

本发明涉及一种在纸产品如纸或纸板的制备过程中用作助剂的、改进的微粒体系，所述体系在留着率，滤水性，以及纸页匀度方面具有改善的性能。更具体地说，本发明涉及：包含在微粒体系中作为无机颗粒料的二氧化硅-酸性胶体的微粒体系。

背景技术说明

在纸或纸板的生产过程中,将称之为“配料”或“浆料”的稀的含水组合物喷至称之为“长网”的运动的网目上。通过该长网使该组合物的固体成份如纤维素纤维和无机颗粒填料进行滤水或过滤，从而形成纸页。留着在长网上的固体材料的百分比称之为造纸过程的“首次通过留着率”(FPR)。在造纸过程使用助滤剂，助留剂以及成形助剂(D/R/F)。

据信，留着率随不同的机理而变化，所述机理如机械夹带物的过滤，静电吸引，以及配料中纤维和填料之间的桥连。由于纤维素纤维和许多常用的填料均带负电，因此，它们相互排斥。一般来说，能增强留着率的唯一的因素是机械夹带物。因此，通常使用助留剂来改善纤维和填料在长网上的留着率。细小纤维和填料的留着率，对于造纸机是十分重要的，以便保证截留纸页中胶体施胶的颗粒。首次通过留着率(FPR)测量该留着程序的能力。以前一直将胶体二氧化硅用作碱性高级纸张的助滤剂中的微粒。当正确使用时，通过形成截留胶体材料的微絮凝物，二氧化硅能增强细小纤维和填料的留着率，并且能使纸浆迅速脱水。

滤水与形成纸页时从配料中除去的速率有关。滤水通常指的是：在形成纸页之后对纸页的压榨之前所发生的脱水。因此，助滤剂用来改

善生产纸或纸板时总的脱水效率。

成形涉及在造纸过程中生产的纸张或纸板匀度。匀度通常由纸页内透光率差来评估。透光率差大表明“差”的匀度，而透光率小的话表明“良好”的匀度。一般来说，留着率增加，匀度值通常将从良好的匀度降至差的匀度。

应理解的是，出于种种原因，特别希望的是在留着率和滤水方面以及在纸或纸板成形性能方面的改进，其中最为重要的原因是生产率。良好的留着率和滤水率使得纸机能更快地运行，并减少纸机故障。良好的纸页匀度将减少废纸量。这些改进通过使用助留剂和助滤剂而实现。助留剂和助滤剂通常是用来使存在于配料中的细小固体材料絮凝从而改善造纸过程中这些参数的添加剂。使用所述添加剂受絮凝作用对纸页匀度的影响所限制。如果添加太多的助留剂，细小固体材料絮凝物的尺寸将增加，然后这通常将改变纸页的密度，如上所述，这可能导致所谓的“差”的纸页匀度。由于过度絮凝最终可能会在纸页中形成孔洞并在造纸过程的随后脱水阶段中损失真空压力，因此，过度絮凝还将影响滤水。通常，在纸机的湿部将助留剂和助滤剂添加至配料中，并且它们通常有三种类型，即：

- (a)单一聚合物；
- (b)双组分聚合物；或
- (c)可以与絮凝剂和 / 或凝结剂一起使用的微粒体系。

作为助留剂和助滤剂，微粒体系通常会给出最好的结果，并且在现有技术已有广泛的描述。微粒体系出版物的例子包括：EP-B-235,893，其中，以特定的添加顺序，连同 HMW 阳离子聚合物一起，将膨润土用作无机材料；WO-A-94/26972，其中披露了乙烯基酰胺聚合物与各种无机材料如二氧化硅，膨润土，粘土之一，和有机材料一起使用；WO-A-97/16598 中披露了各种阳离子聚合物一起使用的高岭土；和 EPO805234，其中膨润土,二氧化硅,或丙烯酸酯聚合物与阳离子分散体聚合物一起使用。

US4,305,781 和 4,753,710 披露了将 HMW 非离子和离子聚合物与膨润土一起使用，以便帮助造纸过程的脱水和留着作用。US4,388,150 和 4,385,961 说明了使用阳离子淀粉和胶体二氧化硅。US4,643,801 和 4,750,974 描述了在造纸过程中使用阳离子淀粉，阴离子 HMW 聚合物，和胶体二氧化硅。US5,185,062 描述了相当于带 HMW 阳离子絮凝剂的微粒的阴离子聚合物。US5,167,766 教导了在造纸过程中将带电荷的有机聚合物微珠用作微粒。

在纸张中使用蜜胺-甲醛(MF)酸性胶体作为湿强度剂是熟知的。这可参考 TAPPI 专刊号 29 的“纸和纸板的湿强度”(C.S. Maxwell, J.P. Weidner, 编辑)。US2,345,543 描述了稳定的蜜胺-甲醛酸性胶体的制备方法，而 US2,485,080 包括将尿素掺入缩合产物中。US2,559,220 和 2,986,489 教导了用这些胶体来增加纸张的湿强度。US4,845,148 描述了使用带有丙烯酰胺的氨基-醛酸性胶体来增加纸张的干强度。US5,286,347 描述了使用蜜胺-甲醛胶体用于造纸过程中的树脂障碍控制。US4,461,858 描述了使用用于纸张湿强度的聚乙烯醇-蜜胺甲醛胶体掺混物。US4,009,006 教导了使用 MF 胶体和阴离子 HMW 聚合物使粗糖絮凝。US5,382,378 描述了掺合在一起的胶体二氧化硅和蜜胺醛，尿素醛或蜜胺-尿素醛酸性胶体的组合物，用于从生产用水中收集油漆，油和润滑脂，或色料。

微粒体系通常包含：带或不带阳离子凝结剂的聚合物絮凝剂，和细小颗粒料。细小颗粒料可以是无机颗粒料，并且可以改进絮凝剂的效率和 / 或能够产生更小、更均匀的絮凝物。

为获得更好的纸机操作性和 / 或获得特定的最终使用纸张的性能，如用于更好适印性的改善的纸页匀度，或改善的表面强度，尽管有若干种供纸厂使用的微粒体系，但确实仍需要改善纸张或纸板的改进的微粒体系，所述纸张或纸板通过造纸过程中对滤水和留着率的改善和对成形纸页成形性能的改善而得以改善。

发明概述

本发明已满足了上述的需要。本发明涉及一种在造纸过程中用作助留剂和助滤剂的微粒体系，包括：

a)重均分子量为 100000 或更大的 HMW 聚合物絮凝剂，以所述配料中固体干重量计，HMW 聚合物絮凝剂的量从 0.0025 重量%至 1.0 重量%，和 b)由下面物质组成的二氧化硅-酸性胶体：

(1)由蜜胺醛或其衍生物组成的酸性胶体，或包括蜜胺醛和选自蜜胺-醛、二氰基二酰胺醛、尿素甲醛聚亚烷基聚胺和聚酰胺的缩聚物的共聚物的酸性胶体，或胺-醛型和选自丙烯酰胺、丙烯酸二甲氨基乙酯、二烯丙基二甲基氯化铵和甲基丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵的烯属不饱和单体的共聚物的酸性胶体；和

(2)胶体二氧化硅，其中以 pH 为 3.0 或更低酸性环境下的总固体计，所述的酸性胶体和所述的胶体二氧化硅相应地以 99.5:0.5 至 0.5:99.5 的比例掺混，

以所述配料中固体的干重量计，所述二氧化硅-酸性胶体掺混物的含量从 0.0005 重量%至 0.5 重量%。

根据本发明的第一方面，提供了一种纸张的生产方法，所述方法包括将作为助留剂和 / 或助滤剂的微粒体系添加至浆料或纸浆配料中，所述助留剂和 / 或助滤剂包含高分子量聚合物絮凝剂和无机颗粒料，其中无机颗粒料包含二氧化硅-酸性胶体掺混物，并且该掺混物包含胶体二氧化硅和酸性胶体。

根据本发明的第二方面，提供了一种作为助留剂和 / 或助滤剂而添加至浆料或配料中的改进的微粒体系，并且所述微粒体系包含高分子量聚合物絮凝剂和无机颗粒料，其中无机颗粒料包含二氧化硅-酸性胶体掺混物，并且该掺混物包含胶体二氧化硅和酸性胶体。

根据本发明的第三方面，提供了一种具有在留着率，滤水和匀度方面改善性能的纸张或纸板，其中所述纸张或纸板通过将改进的微粒体系添加至含水纤维素浆料或配料中而制得，其中微粒体系包含高分子量聚合物絮凝剂和无机颗粒料，所述无机颗粒料包含二氧化硅-酸性胶体掺混物，并且该掺混物包含胶体二氧化硅和酸性胶体。

本发明的第四方面涉及一种方法，在该方法中，通过形成含水纤维素浆料而制得纸张或纸板，该方法包括：

(a)在第一剪切阶段之后，将高分子量聚合物絮凝剂添加至纸张配料的浓浆流中，

- (b)在第二剪切阶段之后,将包含二氧化硅-酸性胶体掺混物的无机颗粒粒添加至纸张配料中,所述掺混物包含胶体二氧化硅和酸性胶体;
- (c)使纸张配料脱水形成纸页; 和
- (d)对纸页进行干燥。

一种用本发明的微粒体系生产纸产品的方法,包括如下步骤:

(a)在第一高剪切阶段之后和在第二高剪切阶段之前,将高分子量聚合物絮凝剂添加至纸张配料中,以所述配料中固体的干重量计,添加量从 0.0025%至 1.0%重量;和

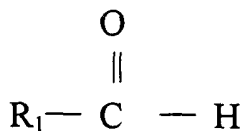
(b)在所述第二剪切阶段之前或之后,将二氧化硅-酸性胶体掺混物添加至纸张配料中,以所述配料中固体的干重量计,添加量从 0.0005%至 0.5%重量。

一种用本发明的微粒体系生产纸产品的方法,包括如下步骤:

(a)在第一高剪切阶段之后和在第二高剪切阶段之前,将二氧化硅-酸性胶体掺混物添加至纸张配料中,以所述配料中固体的干重量计,添加量从 0.0005%至 0.5%重量; 和

(b)在所述第二剪切阶段之前或之后,将高分子量聚合物絮凝剂添加至纸张配料中,以所述配料中固体的干重量计,添加量从 0.0025%至 1.0%重量。

所述酸性胶体可以由水溶性聚合物的水溶液组成,所述水溶性聚合物可以是蜜胺醛树脂,尿素醛树脂,或蜜胺-尿素醛树脂,所述醛具有如下结构式:



式中 R_1 选自直链或支链的 C_{1-4} 烷基。优选的是,所述酸性胶体为蜜胺甲醛的聚合物,但也可以是蜜胺-甲醛和尿素-甲醛的共聚物,或包含蜜胺醛的共聚物以及胺-醛类和烯属不饱和单体的缩合物或共聚物。

在本发明的体系，蜜胺-甲醛被线性或支链的醇醚化。二氧化硅-酸性胶体掺混物包括胶体二氧化硅以及蜜胺-甲醛和尿素-甲醛共聚物的酸性胶体。二氧化硅-酸性胶体掺混物包括所述的胶体二氧化硅和一共聚物的酸性胶体，所述共聚物包括所述的蜜胺醛和选自如下物质的缩聚物：蜜胺-醛、二氰基二酰胺醛、尿素甲醛聚亚烷基聚胺和聚酰胺。二氧化硅-酸性胶体掺混物包括所述的胶体二氧化硅和胺-醛型和烯属不饱和单体的共聚物的酸性胶体，所述单体选自丙烯酰胺、丙烯酸二甲氨基乙酯、二烯丙基二甲基氯化铵和甲基丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵。

在二氧化硅-酸性胶体掺混物中，在 pH3.0 或更低的酸性环境下，在总固体计，酸性胶体和胶体二氧化硅的混合比相应地从约 99.5:0.5 至约 0.5:99.5。以配料中固体的干重量计，二氧化硅-酸性胶体掺混物的含量从约 0.0005%至约 0.5%重量。

以配料中固体的干重量计，高分子量聚合物絮凝剂的含量从约 0.0025%至约 1.0%重量，以配料中固体的干重量计，二氧化硅-酸性胶体掺混物的含量从约 0.0005%重量至约 0.5%重量。高电荷密度阳离子凝结剂或中等分子量絮凝剂可以在第一剪切阶段之前添加至配料中，并且在某些场合可以在添加二氧化硅-酸性胶体掺混物之前或之后添加。在某些场合，改变纸机中化学添加剂添加位置的顺序可能是更为有益的。即二氧化硅-酸性胶体掺混物可以在第一剪切阶段之前添加至浆料或配料中，而凝结剂或中等分子量的絮凝剂可以在第二剪要阶段之后或之前添加，高分子量絮凝剂在第二剪切阶段之后或之前添加。

附图的简要说明

附图是说明常用纸机部分和以优选形式的本发明微粒体系组份添加位置的草图。

发明详述

本发明涉及用作助留剂和 / 或助滤剂的微粒体系，该微粒体系特别是用于酸法和碱法高级纸张造纸过程中纸机的湿部。

在本发明中使用的术语“纸张”包括包含纤维素纸页材料的产品，这些产品包括纸页，纸板等。

本发明的“微粒体系”指的是：用作絮凝剂的至少一种亲水聚合物和在该体系中为微粒的无机颗粒料，以及可有可无的阳离子凝结剂或中等分子量絮凝剂的混合物。在本发明中，无机颗粒料为二氧化硅—酸性胶体掺混物。该混合物的各组份可以一起添加至待处理的浆料或配料中，但优选的是单独地添加以及按下面所述的顺序添加。

本发明能利用常规的造纸机来实施。根据常规实践，滤水形成纸页的配料或“稀浆”常常通过稀释浓浆来制备，所述浓浆通常通过掺混颜料或填料，合适的纤维，任何希望的增强剂和/或其它添加剂，以及可以是回用水的水在混合容器或浆池中制得。可以用常规的方式例如利用 Vortex 锥形除渣器清洗稀浆。通常，借助通过离心筛对稀浆进行清洗。稀浆通常借助一台或多台称之为混合浆泵的离心泵沿纸机泵送。例如，可以借助第一混合浆泵将稀浆泵送至离心筛。浓浆可通过水进行稀释，从而在进入第一混合浆泵的位置之前或在第一混合浆泵之前形成稀浆，例如通过借助使浓浆和稀释水通过混合泵。稀浆可以借助通过第二离心筛或压力筛而进一步清洗，并在纸机形成纸页过程之前通过网前箱。

可以使用任何常规的纸张或纸板成形机，例如平坦长网纸机，双网成形器，或圆网成形器或这些成形器的任何组合，来实施纸页的成形过程。纸机的处理体系可以包含图中所示的部件。这些部件包括：混合浆泵 1, 压力筛 2, 和网前箱 3。浓浆可以通过水进行稀释，从而借助使浓浆和稀释水通过混合泵（未示出），在浓浆进入混合浆泵 1 之前形成稀浆。借助通过压力筛 2 而清洗出稀浆中的杂质, 并且在形成纸页之前, 将留在压力筛 2 上的稀浆送至网前箱 3 中。

另外，所述附图还说明了本发明微粒体系各组份的优选添加位置。优选的是，如果使用阳离子凝结剂或中等分子量(MMW)的絮凝剂, 那么在稀浆通过混合浆泵 1 之前添加至稀浆中; 所述混合浆泵按箭头 4 所示

方向运行,而添加由箭头 5 指示。如箭头 6 所示,如稀浆排出混合浆泵 1 时,将高分子量(HMW)絮凝剂聚合物添加至稀浆中,并且,如箭头 7 所示,在稀浆排出压力筛 2 时,将二氧化硅-酸性胶体掺混物添加至稀浆中。混合浆泵 1 和压力筛 2 在纸机中将形成高剪切阶段。

在本发明中,优选在稀浆到达高剪切的最终位置之前添加微粒体系的 HMW 絮凝剂聚合物,并且最终的稀浆优选例如在高剪切的最终位置处,优选的是在添加本发明微粒体系的二氧化硅-酸性胶体掺混物之前进行剪切。在附图中,所示的 HMW 絮凝剂在稀浆运行通过压力筛 2 之前添加;而所示的二氧化硅-酸性胶体掺混物在浆料通过压力筛 2 之后添加。

优选的是,将本发明微粒体系的 HMW 絮凝剂聚合物添加至稀浆中(即所希望的固体含量不大于 2%或至多为 3%重量),而不添加至浓浆中。因此,可以将 HMW 絮凝剂聚合物直接添加至稀浆中,或可以添加至用来将浓浆转化成稀浆的稀释水中。

HMW 絮凝剂聚合物包含用于使造纸配料中的固体,尤其是细小纤维絮凝的制剂。在本发明中使用的术语“细小纤维”意指分别在 TAPPI 测试方法 T261 和 T269 中定义的细小固体颗粒和纤维。

配料中细小纤维的絮凝可以通过 HMW 聚合物本身完成或通过其与高电荷密度阳离子凝结剂或 MMW 絮凝剂结合来完成。细小纤维的絮凝将使成形纸页的纤维结构中细小纤维具有更好的留着率,借此得到改善的脱水或滤水。

HMW 絮凝剂是优选通过其本身提供絮凝作用的聚合物。

适用于本发明的 HMW 絮凝剂聚合物例子包括:分子量约 100,000 或更大,尤其是 500,000 或更大的那些聚合物。优选的是,所述分子量在约 1 百万以上,并且常常在约 5 百万以上,最常用的是在一千万至 3 千万或更大。这些聚合物可以是线性的,支链的,阳离子的,阴离子

的，非离子的，两性的，或丙烯酰胺或其它非离子单体疏水改性的聚合物。

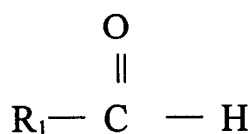
添加至本发明浆料或配料中的微粒体系的 HMW 絮凝剂的量可以是絮凝固体,尤其是细小纤维时足以给出实质性作用的量,所述固体存在于配料中。所添加的水溶性聚合物的总量可以从约 0.0025%至约 1%，更优选从约 0.01%重量至约 0.2%重量，最优选从约 0.0125%至约 0.1%重量(基于存在于配料中固体干重量的聚合物的干重量)。添加可以一次或多次在一个或多个添加位置进行，优选的是，在产生高剪切作用的混合浆泵之后一次添加至稀浆流中。

希望的是，在添加本发明微粒体系的二氧化硅-酸性胶体掺混物之前,使由 HMW 聚合物絮凝剂形成的絮凝物经受剪切作用。优选的是，所述剪切作用由产生高剪切作用的压力筛所产生。

在优选的实施方案中，本发明的微粒料由二氧化硅-酸性胶体掺混物组成，如在前述 US5,382,378 中披露的那些组合物,在此将教导引入作为参考。例如，蜜胺醛，尿素醛，或蜜胺-尿素醛和胶体二氧化硅的掺混物包含本发明的二氧化硅-酸性胶体掺混物。正如 US5,382,378 中所述，硅溶胶是两性二氧化硅不连续的、胶体大小颗粒于水溶液中的稳定分散体。硅溶胶包含 5-50%二氧化硅,并且粒径小于 1 微米。硅溶胶的稳定性取决于二氧化硅颗粒之间保持高的静电排斥力。pH 值必须呈碱性，以保持二氧化硅颗粒上的负电荷，从而防止聚集。胶体溶液在低 pH 下是不太稳定的并且往往会发生胶凝。

用于本发明的合适的硅溶胶，其粒径小于 1 微米,优选为 3-20 纳米,并且固含量为 0.5%至 50%重量。

在优选的实施方案中，就微粒的酸性胶体组份而言，可以使用任何蜜胺醛类的聚合物。通过使用 a)蜜胺或取代的蜜胺；和 b)具有下式的醛来制备所述的这种聚合物：



式中 R_1 选自直链或支链的 C_{1-4} 烷基。另外也可以使用二醛。所述二醛可以是包含 2-8 个碳原子的直链或环状的二醛,并且它可以是 C-取代的并包含杂原子。优选的醛是甲醛,乙醛,丙醛,乙二醛,和戊二醛。最优选的醛是甲醛。

上述组份 a) 与组份 b) 的摩尔比从约 1:1 至约 1:10, 优选的摩尔比从约 1:3 至 1:6。最优选的摩尔比为约 1 摩尔蜜胺或其衍生物对约 3 摩尔醛。因此, 最为优选的聚合物由蜜胺和甲醛制备, 并且蜜胺对甲醛的摩尔比约为 1:3。

本发明的蜜胺醛类聚合物不溶于水, 但能保持在酸性溶液的胶体悬浮液中。尽管优选盐酸, 但也能用任何酸或相容的酸混合物来制备本发明微粒料的蜜胺醛酸性胶体。在酸性悬浮液或溶液中, 蜜胺醛型聚合物的活性含量应从约 0.1% 至约 20%, 优选从 1% 至约 15%, 最优选从约 4% 至约 12%。pH 应足够低, 即用含水无机酸或有机酸使之保持在 1.0-2.5 之间, 以便使蜜胺醛型聚合物呈细胶体悬浮液。

适用于本发明的尿素醛型聚合物溶液是: 其中醛由前面定义的那些, 最优选的是尿素-甲醛溶液。尿素素对醛的摩尔比应从 1:1 至 1:10, 最优选的摩尔比从 1:3 至 1:6。

蜜胺尿素醛共聚物溶液也可以用于本发明。这些溶液是根据如上所述醛组份, 尿素, 以及蜜胺或取代蜜胺而制备的。优选的是蜜胺-尿素-甲醛共聚物溶液。适用于本发明的蜜胺-尿素-甲醛共聚物溶液包含 1-70% 摩尔的尿素, 30-99% 摩尔的蜜胺, 以及对于在酸性含水介质中每摩尔复合的蜜胺和尿素约 1-4% 摩尔的醛。用于本发明的共聚物溶液, 其固含量从 0.1-20%, 优选从 1-12%。

酸性胶体可以是包含蜜胺醛的共聚物, 和包括有氰尿二酰胺-醛,

二氰基二酰胺醛，二胍一醛，尿素甲醛聚亚烷基聚胺，和聚酰脲的缩聚物。

通过使特定的醛与胺进行反应并在通常使用盐酸的酸性条件下使该溶液进行老化而制备酸性胶体。当进行老化，胶体颗粒将生长至20-200埃的大小。平均聚合度从10-20羟甲基化蜜胺单元。所述颗粒带阳离子电荷，即某些仲胺单元被质子化。胶体溶液在特性上呈蓝色混浊状。所述溶液以8-12%活性物的浓度储存。该溶液可以仅由胺和醛组成，或可以是它们的衍生物。该溶液可以用醇，二醇，或其它含羟基的物质进行部分醚化。该溶液可以是蜜胺一甲醛和另外的氨基塑料的共缩聚物，共缩聚物然后能进行醚化。该溶液可以是所述氨基塑料的混合物，它们然后用来形成酸性胶体。形成胶体的氨基塑料也可以是烯属不饱和单体如丙烯酰胺，丙烯酸二甲氨基乙酯，二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC),或甲基丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵等的共聚物。

在优选的实施方案中,本发明微粒的组份以及制备方法类似于US5,382,378中所披露的,在此将其引入作为参考。利用10%盐酸,首先将胶体二氧化硅溶液的pH降至1.3-2.0。然后在搅拌下添加酸性胶体溶液,例如蜜胺尿素醛共聚物。所得到的掺混物其pH约从1.0-3.0,优选为1.5。该掺混物的总固含量从1.0-50%。在本发明中,就制备纸张或纸板而言,这些二氧化硅-酸性胶体掺混物作为滤水,留着,和形成纸页程序用的微粒体系的一部分施用。

本发明微粒体系中,添加至纸张或配料中的微粒颗粒料的二氧化硅-酸性胶体的量,以配料中固体的干重量计,从约0.0005%至约0.5%干重量,优选从约0.005%至约0.25%干重量。添加可以一次或多次在一个或多个添加位置进行,优选的是,在附图中压力筛2之后添加,并且至少在压力筛2和网前箱3之间添加。

本发明微粒体系的二氧化硅-酸性胶体掺混物包含胶体二氧化硅和酸性胶体,优选的是蜜胺甲醛酸性胶体以及如上所述的衍生物。

添加 HMW 絮凝剂聚合物通常将在添加聚合物的纸张或配料中形成大的悬浮固体的絮凝物。这些大絮凝物通过高剪切力被立即或随后破碎成现有技术中称之为“微絮凝物”的很小的絮凝物。所述“高剪切力”可以借助使絮凝的配料通过附图中的压力筛 2 而产生。

水溶性凝结剂，其分子量通常低于在压力筛 2 之前添加至浆料中的 HMW 絮凝剂的分子量，优选的是，在浆料通过附图 1 混合浆泵 1 之前，将凝结剂添加至浆料中。所述凝结剂优选为高电荷密度的阳离子聚合物。例如，如果凝结剂聚合物为含氮阳离子聚合物的话，其电荷密度以每公斤聚合物氮克当量计可以约为 0.2，优选至少 0.35，最优选为 0.4-2.5 或更高。当所述聚合物借助阳离子烯属不饱和单体以及可有可无其它单体的聚合而形成时，以用于形成聚合物的单体总量计，阳离子单体的量通常约 2%摩尔，常常约 5%摩尔，优选至少约 10%摩尔。

合适的阳离子凝结剂包括：聚二烯丙基二甲基氯化铵 (P-DADMAC)、聚烷基胺、表氯醇与二甲胺和/或氨或其它伯胺和仲胺的阳离子聚合物、聚酰氨基胺、非离子单体，如丙烯酰胺与阳离子单体，如 DADMAC 或丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵的共聚物、氰基胍改性的尿素/甲醛/树脂的聚合物、蜜胺/甲醛聚合物、尿素/甲醛聚合物、聚乙烯亚胺、阳离子淀粉、阳离子铝盐的单体和聚合物、具有净阳离子电荷的两性聚合物以及上述凝结剂的掺混物。

添加至浆料或材料中的本发明微粒体系的阳离子凝结剂聚合物的量可以是在对存在于纸张或配料中的固体进行凝结时足以给出实质性作用的量。以配料中固体的干重量计，水溶性凝结剂聚合物的总量可以从约 0.0025%-1.0%重量，更优选从约 0.005%-0.50%重量。

如果用 MMW 絮凝剂替代阳离子凝结剂，那么，所述絮凝剂可以在浆料通过混合浆泵 1 之前添加。适用于本发明的 MMW 絮凝剂的例子是：重均分子量从 500,000 至约 5 百万和 6 百万之间的那些絮凝剂。该化学添加剂可以是丙烯酰胺或任何不饱和单体的共聚物。合适的 MMW 絮

凝剂可以包括:得自 Calgon Corporation,PA 的 ECCat™ 500 共聚物。

MMW 絮凝剂的量可以是在对存在于纸张或配料中的固体进行凝结时足以给出实质性作用的量。以配料中固体的干重量计, MMW 絮凝剂的总量可以从约 0.0025%-1.0%重量。该剂量在每吨聚合物从 0.01-5.0 磅的范围内。

如上所述,阳离子凝结剂或 MMW 絮凝剂可以在混合浆泵之前添加至浓浆中,MMW 絮凝剂聚合物可以在浆料通过混合浆泵 1 之后添加至稀浆中,而本发明的二氧化硅-酸性胶体掺混物可以在浆料通过附图的压力筛 2 之后添加至稀浆中。另外,这些化学添加剂还可以除附图所示以外不同的顺序添加至浆料中。即,可以在混合浆泵 1 之后添加二氧化硅-酸性胶体掺混物,在压力筛 2 之后添加 MMW 絮凝剂,而在压力筛 2 之前添加凝结剂或 MMW 絮凝剂。对于纸机的化学添加剂而言,还可以有其它加料位置的顺序。

一开始的浓浆可以根据常规的造纸浆料来制备,所述浆料如传统的化学浆,例如漂白和未漂硫酸盐浆或亚硫酸盐浆;机械浆,如磨木浆;热磨机械浆;或化学热磨机械浆;或回用纸浆,如由聚集或循环处理得到的脱墨废料,纤维填料;以及它们的混合物。

用于本发明的配料或浆料,和最终的纸张可以不进行大量的填充(例如在最终纸张中包含少于 10%并且通常少于 5%重量的填料),或用填料进行填充,所述填料以配料中固体干重量计能提供至多 50%的用量,或以纸张干重量计提供至多 40%的用量。当使用填料时,其中可以使用任何常规白色颜料填料,如碳酸钙,高岭土,煅烧高岭土,二氧化钛,或滑石,或其组合。如果有填料的话,优选用常规的方式并且在添加本发明微粒体系各组份之前掺入配料中。

用于本发明的配料或浆料可以包括其它已知的选择性添加剂,如松香,明矾,中性施胶剂或光学增亮剂。配料还可以包括有增强剂或粘结剂,并且这些物质例如可包含淀粉,如阳离子淀粉。配料的 pH 通常

从约 4-9。

纤维、填料以及其它添加剂，如增强剂或明矾的用量均为常用量。通常，稀浆的固含量从 0.1-3%重量，或纤维含量从 0.1-2%重量。稀浆通常的固含量从 0.1-2%重量。所述这些百分比均以配料中固体干重量计。

如上所述，在本发明微粒体系中用作微粒料的二氧化硅-酸性胶体掺混物包含胶体二氧化硅和酸性胶体或其衍生物。优选的是，酸性胶体由水溶性聚合物的水溶液组成，所述水溶性聚合物优选是蜜胺醛，优选是蜜胺-甲醛。在造纸过程中，该颗粒料容易分散于含水纸浆悬浮液中，从而增强最终纸产品的表面特性。

本发明者发现，二氧化硅-酸性胶体掺混物与 HMW 絮凝剂一起，或者与凝结剂或 MMW 絮凝剂一起能增加滤水性能和留着率，并改善造纸过程中的纸页匀度。

实施例

下面的例子将更为详细地说明本发明，但并不意味着对本发明的范围以任何方式构成限定。在这些实施例中，使用下列的产品：

聚合物 A：25%重量的活性丙烯酰胺—得自 Calgon Corporation (Pittsburgh,PA)的丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵共聚物，包含约 90%摩尔丙烯酰胺和约 10%摩尔丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵。

聚合物 B：阴离子絮凝剂-得自 Calgon Corporation (Pittsburgh,PA)的 28%重量活性阴离子丙烯酰胺-丙烯酸共聚物，包含约 70%摩尔丙烯酰胺和约 30%摩尔丙烯酸。

聚合物 C：得自 Calgon Corporation (Pittsburgh,PA)的，丙烯酰胺和二烯丙基二甲基氯化铵的中等分子量阳离子共聚物。

聚合物 D：得自 Calgon Corporation (Pittsburgh,PA)的，丙烯酰胺、二烯丙基二甲基氯化铵和丙烯酸的中等分子量三元共聚物。

蜜胺-甲醛(MF)酸性胶体：得自 Calgon Corporation (Pittsburgh,PA) 的 8%活性物的溶液。

胶体二氧化硅：得自 DuPont(Wilmington,DE)的，15%活性物的溶液。

Carbital 60: 得自 ECC International Inc.(Atlanta,GA)的无水重质碳酸钙。

Stalok[®]400 (A.E.Staley 的美国商标)和 Interbond C: 得自 A.E.Staley 的阳离子淀粉。

Hercon 70: 得自 Hercules,Inc.的 AKD(烷基烯酮二聚体)施胶剂。

实施例 1-16-碱性高级纸张配料

配料的制备

制备合成碱性高级纸配料,并用于滤水和留着测试和制造手抄纸。所述配料利用下列组份进行制备:

纤维: 50/50% (重量) 漂白阔叶木牛皮纸浆/漂白针叶木牛皮纸浆。

填料: 50/50% (重量) 重质碳酸钙(Carbital 60)/预沉淀碳酸钙。

填料加料量: 以纤维固体计 20%重量。

淀粉: 以纤维固体计 0.5%重量(Interbond C)。

施胶剂: 0.25%重量 Herxon 70(AKD)。

将干浆板纸浆浸泡在微热的水中为时 10 分钟,用水稀释至 2%重量固体的浓度,并用实验室规模 Voith Allis Valley 打浆机精磨或打浆至 590 毫升的加拿大标准游离度(CSF)。在该程序中,将淀粉,施胶剂,和填料添加至精制的浆液中。浆液的 pH 通常为 7.5 ± 0.3 。用自来水进一步将浆液稀释至约 1.0%重量的浓度,从而形成用于滤水和留着测试和用于抄造手抄纸的稀浆。该配料为用来制备印刷级和书写级纸张的常用碱性高级纸张配料。

滤水测试步骤

1.将在网前箱处为 1%重量浓度的 200 毫升配料(2 克)倒入正方形混合容器中并用自来水稀释至 500 毫升。

2.为模拟第二混合浆泵入口,混合浆泵出口,以及压力筛出口的化学剂添加,利用标准 Britt Jar 型螺旋桨混合器(1 英寸直径),在下列混合时间(秒)和速度(rpm)条件下混合这些组份:

<u>时间</u>	<u>速度(rpm)</u>	<u>添加剂</u>	<u>加料位置</u>
t ₀	1200	凝结剂	混合浆泵前
t ₁₀	1200	絮凝剂	压力筛前
t ₂₀	600	D/R/F 助剂	压力筛后
t ₃₀	停止		

3.将混合容器中的内含物转移至 500 毫升的带刻度滤水试管中,其中在底部装有 100 目的筛网。将试管反转 5 次以便保证浆料均匀。将试管底部的塞子除去并测量 100,200,和 300 毫升洗脱体积的洗脱时间。对于未处理浆料的空白试验, 300 毫升体积的洗脱时间优选应大于 60 秒。

4.对于未处理的空白试样,以滤水时间为基础,按如下来计算通过处理所提供的滤水性能的改进:

$$\% \text{滤水性改进} = \frac{(\text{未处理试样的滤水时间} - \text{处理试样的滤水时间}) \times 100\%}{\text{未处理试样的滤水时间}}$$

留着率测试步骤(FPR, FPAR)

TAPPI 测试方法 T269

1.将 500 毫升网前箱稠度(1.0%)的配料倒入带有 70 目筛的 Britt Jar 中,同时以 1200rpm 的速度对浆料进行搅拌。

2.混合时间(秒)/速度(rpm)顺序与上面滤水测试步骤所用的相同,以便模拟化学剂添加位置,改变之处如下:

在 t₃₀ 时,打开底部旋塞阀并收集一开始的 100 毫升洗脱液。

3.使该洗脱液过滤通过 4 号 Whatman 滤纸并在 105℃ 进行干燥。

4.滤饼在 600℃ 燃烧 2 小时,以便确定灰分留着率。

手抄纸制备以及测试

使用 Noble & Wood 手抄纸模具，制备定量为 70 克/米²的手抄纸。该装置将生产出 20cm×20cm 的正方形手抄纸。在制备手抄纸时使用的混合时间 / 速度顺序与滤水测试步骤所用的顺序相同。将处理过的配料试样倒入 Noble & Wood 手抄纸造纸机的定幅箱中，并利用本领域熟练技术人员熟知的标准工艺制备手抄纸。

纸页性能

利用 MK Systems 匀度测试仪(M/K 95OR 型)对手抄纸的匀度进行测试。利用 Technidyne Color Touch(ISO 型)对亮度和不透明度进行测量。

掺混物的制备

根据下列步骤制备胶体二氧化硅—酸性胶体掺混物：

- 1.按表 1 的比例,计算胶体二氧化硅固体和酸性胶体固体的量,并就每一溶液称量具体的重量加入独立的烧杯中。
- 2.将连接 pH 计的 pH 探头放入胶体二氧化硅溶液中.通过添加 10%的盐酸而将该溶液的 pH 降至约 1.5。
- 3.在对胶体二氧化硅溶液进行搅拌的同时,将酸性胶体溶液添加至其中。
- 4.通过添加 10%的盐酸,将上述最终的掺混物(3)的 pH 调至 1.5。

表 1 概括出了在实施例 1-16 中使用的二氧化硅-蜜胺甲醛(MF)掺混物各组份的比例。

表 1
掺混物概述

掺混物中二氧化硅:MF 的固体比例	二氧化硅固含量 (%总固体)	MF 固含量 (%总固体)	总固含量 (%)
4:1	80	20	14.3
1:1	50	50	11.8
1:4	20	80	10.0
9:1	90	10	15.0

实施例 1-7

表 2 示出了实施例 1-7 的滤水结果,而表 3 示出了实施例 1-7 的留着率结果。实施例 2 和 4 特别示出了利用 4:1 二氧化硅-MF 掺混物的效率。

滤水性:

实施例 1-7 中的剂量基于磅/吨干浆的活性物表示。表 2 中的数据示出了 4:1 二氧化硅-MF 掺混物在增加配料脱水速率方面的效率。正如实施例 2 所指出的,利用 1.0 磅/吨 (0.45 克/千克) 4:1 的掺混物将增加滤水性,即使用 4:1 二氧化硅-MF 掺混物的实施例 2 的滤水速率当与实施例 1 相比时显示出增加值,即与实施例 1 其 39%的滤水速率相比,实施例 2 的滤水速率为 57%。由表 2 中实施例 3 和 4 可以看出,当 4:1 二氧化硅-MF 掺混物的剂量增加时,滤水性将进一步增加,即实施例 3 的 63% 和实施例 4 的 68%。

在 4:1 二氧化硅-MF 掺混物的剂量(实施例 4)与二氧化硅本身的剂量(实施例 7)以 2.0 磅/吨(0.9 克/千克)相同的剂量时,当在混合浆泵入口处添加至配料中时,实施例 4 将显示出更佳的性能;实施例 4 中带有更少量的淀粉,即与实施例 7 的 15 磅/吨(6.75 克/千克)相比,实施例 4 为 5 磅/吨(2.25 克/千克)。由于通过减少造纸体系中所需的淀粉用量,纸张制造者能节省费用,因此,这将是意义重大的。

表 2

4:1 掺混物-滤水性改进

实施例号	混合浆泵前		压力筛前		压力筛后		300 毫升滤水性改进 (%)
	10 秒处理	1200rpm (磅/吨)/ (克/千克)	10 秒处理	1200rpm (磅/吨)/ (克/千克)	10 秒处理	600rpm (磅/吨)/ (克/千克)	
1	Stalok400	5/2.25	聚合物 A	0.5/0.225			39
2	Stalok400	5/2.25	聚合物 A	0.5/0.225	4:1 掺混物	1.0/0.45	57
3	Stalok400	5/2.25	聚合物 A	0.5/0.225	4:1 掺混物	1.5/0.675	63
4	Stalok400	5/2.25	聚合物 A	0.5/0.225	4:1 掺混物	2.0/0.9	68
5	Stalok400	15/6.75	聚合物 A	0.5/0.225	二氧化硅	0.8/0.36	47
6	Stalok400	15/6.75	聚合物 A	0.5/0.225	二氧化硅	1.6/0.72	62
7	Stalok400	15/6.75	聚合物 A	0.5/0.225	二氧化硅	2.0/0.9	65

留着率:

表 3 示出了本发明 4:1 二氧化硅-MF 掺混物在滤水/留着率/匀度程序方面增加首次通过留着率(FPR)和首次通过灰分留着率(FPAR)的能力。利用上述的混合顺序,使用 Britt 方法(TAPPI 测试方法 T269)测量留着率。没有微粒料的实施例 1,其 FPR 为 85.2%。如实施例 4 所示,当添加 2.0 磅/吨(0.9 克/千克)4:1 二氧化硅-MF 掺混物时,FPR 将增加至 92.0%,PAR 将从 61%(实施例 1)增加至 80.1%(实施例 4)。FPR 和 FPAR 的增加,对于纸张制造者来说是十分重要的因素,这样的话,造纸过程可以变得更为有效,可以减少填料用量,并且纸页的性能可以得到改善。另外,本发明的 4:1 二氧化硅-MF 掺混物还能使用更少的淀粉,与此同时取得与只使用二氧化硅的那些实施例相同的留着率结果,即与实施例 6(二氧化硅)相比的实施例 3(4:1 掺混物)。

表 3
4:1 掺混物-留着率

实施例号	混合浆泵前		压力筛前		压力筛后		FPR (%)	FPAR (%)
	10 秒处理	1200rpm (磅/吨)/ (克/千克)	10 秒处理	1200rpm (磅/吨)/ (克/千克)	10 秒处理	600rpm (磅/吨)/ (克/千克)		
1	Stalok400	5/2.25	聚合物 A	0.5/0.225	-	-	85.2	61.0
2	Stalok400	5/2.25	聚合物 A	0.5/0.225	4:1 掺混物	1.0/0.45	88.7	72.0
3	Stalok400	5/2.25	聚合物 A	0.5/0.225	4:1 掺混物	1.5/0.675	90.4	75.5
4	Stalok400	5/2.25	聚合物 A	0.5/0.225	4:1 掺混物	2.0/0.9	92.0	80.1
5	Stalok400	15/6.75	聚合物 A	0.5/0.225	二氧化硅	0.8/0.36	88.3	63.5
6	Stalok400	15/6.75	聚合物 A	0.5/0.225	二氧化硅	1.6/0.72	91.4	77.7
7	Stalok400	15/6.75	聚合物 A	0.5/0.225	二氧化硅	2.0/0.9	92.6	81.0

实施例 8-12, 1:1 掺混物

表 4 示出了实施例 8-12 的滤水结果,表 5 示出了实施例 8-12 的留着率结果。这些结果表明:当将表 1 的 1:1 二氧化硅-MF 掺混物的剂量从 1.0 磅/吨(0.45 克/千克)增加至 2.0 磅/吨(0.9 克/千克)时,在滤水性和留着率的增强效率。1:1 掺混物,以及 4:1 二氧化硅-MF 掺混物相对于二氧化硅其作用类似,但淀粉用量更低,即与二氧化硅的 15 磅/吨(6.75 克/千克)相比,为 5 磅/吨(2.25 克/千克)。

表 4
1:1 掺混物-滤水性改进

实施例号	混合浆泵前		压力筛前		压力筛后		300 毫升滤水性改进 (%)
	10 秒处理	1200rpm (磅/吨)/ (克/千克)	10 秒处理	1200rpm (磅/吨)/ (克/千克)	10 秒处理	600rpm (磅/吨)/ (克/千克)	
8	Stalok400	5/2.25	聚合物 B	0.5/0.225	-	-	27
9	Stalok400	5/2.25	聚合物 B	0.5/0.225	1:1 掺混物	1.0/0.45	35
10	Stalok400	5/2.25	聚合物 B	0.5/0.225	1:1 掺混物	1.5/0.675	46
11	Stalok400	5/2.25	聚合物 B	0.5/0.225	1:1 掺混物	2.0/0.9	52
12	Stalok400	15/6.75	聚合物 B	0.5/0.225	二氧化硅	1.0/0.45	48

表 5
1:1 掺混物-留着率

实施例号	混合浆泵前		压力筛前		压力筛后		FPR (%)	FPAR (%)
	10 秒处理	1200rpm (磅/吨)/ (克/千克)	10 秒处理	1200rpm (磅/吨)/ (克/千克)	10 秒处理	600rpm (磅/吨)/ (克/千克)		
8	Stalok400	5/2.25	聚合物 B	0.5/0.225			87.0	63.6
9	Stalok400	5/2.25	聚合物 B	0.5/0.225	1:1 掺混物	1.0/0.45	87.5	65.9
10	Stalok400	5/2.25	聚合物 B	0.5/0.225	1:1 掺混物	1.5/0.675	87.6	66.0
11	Stalok400	5/2.25	聚合物 B	0.5/0.225	1:1 掺混物	2.0/0.9	88.6	69.9
12	Stalok400	15/6.75	聚合物 B	0.5/0.225	二氧化硅	1.0/0.45	89.4	70.1

实施例 13-16, 1:4 掺混物

表 6 示出了实施例 13-16 的滤水结果,表 7 示出了实施例 13-16 的留着率结果。这些结果表明: 当将表 1 的 1:4 的二氧化硅-MF 掺混物添加至 DRF 程序时,滤水性和留着率的改进。从表 6 和 7 还可以看出,当使用本发明 1:4 二氧化硅-MF 掺混物时,滤水性和留着率将得到改善,即与不使用掺混物的实施例 13 相比的实施例 14-16。

表 6
1:4 掺混物-滤水性

实施 例号	混合浆泵前		压力筛前		压力筛后		300 毫升滤 水性改进 (%)
	10 秒处理	1200rpm (磅/吨)/ (克/千克)	10 秒处理	1200rpm (磅/吨)/ (克/千克)	10 秒处理	600rpm (磅/吨)/ (克/千克)	
13	Stalok400	5/2.25	聚合物 B	0.5/0.225			11
14	Stalok400	5/2.25	聚合物 B	0.50.225	1:4 掺混物	1.0/0.45	22
15	Stalok400	5/2.25	聚合物 B	0.5/0.225	1:4 掺混物	1.5/0.675	26
16	Stalok400	5/2.25	聚合物 B	0.5/0.225	1:4 掺混物	2.0/0.9	40

表 7
1:4 掺混物-留着率

实施 例号	混合浆泵前		压力筛前		压力筛后		FPR (%)	FPAR (%)
	10 秒处理	1200rpm (磅/吨)/ (克/千克)	10 秒处理	1200rpm (磅/吨)/ (克/千克)	10 秒处理	600rpm (磅/吨)/ (克/千克)		
13	Stalok400	15/6.75	聚合物 B	0.5/0.225			83.8	42.6
14	Stalok400	15/6.75	聚合物 B	0.5/0.225	1:4 掺混物	1.0/0.45	85.8	50.3
15	Stalok400	15/6.75	聚合物 B	0.5/0.225	1:4 掺混物	1.5/0.675	87.2	49.6
16	Stalok400	15/6.75	聚合物 B	0.5/0.225	1:4 掺混物	2.0/0.9	89.5	58.9

(Stalok[®]是 A.E.Staley 的美国商标)

掺混物的稳定性

正如表 8 所示,在 pH=2 时,取决于组分,二氧化硅-MF 不同比例的掺混物具有不同的稳定性。进行下面的观察。

表 8
掺混物的稳定性

掺混物	总固含量(%)	在 pH=2 时发生胶凝的天数
二氧化硅	15	90
MF	12	15
4:1	14.3	150
1:1	11.8	>180
1:4	10.0	>180

正如 1:4 二氧化硅-MF 掺混所表明的,在酸性 pH 下,掺混物中酸性胶体越多,掺混物就越稳定,即大于 180 天。通过使 8%总固含量的溶液浓缩而制得 12%的 MF。本发明的掺混物,其稳定性比每一种单独的组分要好得多,即 15 和 90 天对本以明二氧化硅-酸性胶体掺混物的 150 天或更长时间。

实施例 17-21:低定量涂布(LWC)的配料

这些实施例使用总固含量为 15%的 9:1(固体重量/固体重量)比例的二氧化硅-MF 掺混物。所用的二氧化硅是得自杜邦公司(Wilmington, DE)30%固体的二氧化硅。掺混物如上所述进行制备。

表 9-A 和 9-B 中的实施例 17-21 阐明了在改善合成含水配料的滤水性,留着率,以及纸页性能方面本发明的效率。该配料为用来制备低定量涂布纸页常用的配料。在添加助留剂之前,用 15 磅/吨(6.75 克/千克)Stalok 400 对配料处理 15 分钟。

配料制备:

利用下列组份制备用于滤水和留着率测试和制备手抄纸的合成配料:

纤维:	45%重量漂白针叶木牛皮浆(SWK);
纸浆(CTMP):	55%重量化学热磨机械浆;
填料:	煅烧粘土;
填料加入量:	以绝干纤维重量计 10%重量;
明矾:	以绝干纤维重量计 0.5%重量。

在制备配料时,将 CTMP 浸于热水中为时 15-20 分钟,在水中稀释至 1.5%重量固体,并利用实验室规模 Voith Allis Valley 打浆机精磨或打浆至 200 毫升的加拿大标准游离度(CSF)。单独地使 SWK 浸于水中,稀释至 1.5%固体,并精磨或打浆至 550 毫升的 CSF。然后将上述纤维添加至上面列出的制剂中并添加煅烧粘土。利用硫酸将配料的 pH 调至 5.0,并利用硫酸钠将导电率调至 2000 μ S/cm。

表 9-A
LWC 配料

实施 例号	混合浆泵 前		压力筛前		压力筛后		300 毫升 的滤水 改进	FPR 灰 分%	FPR 总 量%
	10 秒处理	1200rpm (磅/吨)/ (克/千克)	10 秒处理	1200rpm (磅/吨)/ (克/千克)	10 秒处理	600rpm (磅/吨)/ (克/千克)			
空白	聚合物 C	0/0	聚合物 A	0/0	9:1 掺混物	0/0	0	8.7	79.4
17	聚合物 C	1/0.45	聚合物 A	0.25/0.1125	9:1 掺混物	0/0	39.0	43.8	84.9
18	聚合物 C	1/0.45	聚合物 A	0.25/0.1125	9:1 掺混物	0.6/0.27	48.6	57.8	88.8
19	聚合物 C	1/0.45	聚合物 A	0.25/0.1125	9:1 掺混物	1.05/0.4725	50.2	59.6	89.8
20	聚合物 C	1/0.45	聚合物 A	0.25/0.1125	9:1 掺混物	1.5/0.675	59.8	59.0	87.4
21	聚合物 C	1/0.45	聚合物 A	0.25/0.1125	9:1 掺混物	1.95/0.8775	60.6	70.2	91.6

表 9-B
LWC 配料

实施 例号	混合浆泵 前		压力筛前		压力筛后		MK 匀度	亮度%	不透明 度%
	10 秒处理	1200rpm (磅/吨)/ (克/千克)	10 秒处理	1200rpm (磅/吨)/ (克/千克)	10 秒处理	600rpm (磅/吨)/ (克/千克)			
空白	聚合物 C	0/0	聚合物 A	0/0	9:1 掺混物	0/0	54.3	56.9	95.2
17	聚合物 C	1/0.45	聚合物 A	0.25/0.1125	9:1 掺混物	0/0	46.4	58.4	95.3
18	聚合物 C	1/0.45	聚合物 A	0.25/0.1125	9:1 掺混物	0.6/0.27	29.0	58.4	95.3
19	聚合物 C	1/0.45	聚合物 A	0.25/0.1125	9:1 掺混物	1.05/0.4725	20.2	58.5	95.5
20	聚合物 C	1/0.45	聚合物 A	0.25/0.1125	9:1 掺混物	1.5/0.675	15.1	58.2	95.2
21	聚合物 C	1/0.45	聚合物 A	0.25/0.1125	9:1 掺混物	1.95/0.8775	18.5	58.3	91.6

表 9-A 和 9-B 中的实施例 18-21 示出了在压力筛位置之后将微粒掺混物添加至 LWC 配料中的作用。当微粒掺混物的用量增加时,滤水性,FPR,以及 FPAR 将明显增加。这些益处是十分重要的,其中纸张制造者能增加纸机的速度,与不用本发明微粒体系处理的纸页相比,纸页可以更快地干燥,与此同时,可以将配料的填料和细小纤维更多地保留在纸页中。另外,表 9-A 和 9-B 的结果还表明了:当与不用本发明微粒体系处理的纸页相比时,借助本发明,降低了纸页的匀度,同时亮度和不透明度保持相对不变。

实施例 22-26：纸板配料

表 10-A 和 10-B 的实施例 22-26 阐明了本发明在改善合成含水配料的滤水性,留着率,以及纸页性能方面的效率。该配料为用来制备纸板原纸的常用配料。

配料制备：

借助将 360 克未漂旧瓦楞纸板(OCC)在温热水中破碎并用自来水稀释至 23 升而制备配料。然后，通过类似于先前实施例的实验室规模打浆机将纸浆精磨至 300 毫升的 CSF。将 18 升该浆料稀释至 0.5%的浓度并添加下列盐,以便将水的化学性调节纸厂的条件：5.61 克氯化钙；0.96 克氯化钾；8.17 克明矾(50%重量)；15.96 克硫酸钠；0.59 克碳酸氢钠和 0.97 克硅酸钠。测得的导电率约为 2000 μ S/cm。用稀硫酸将 pH 调节至 5.0。

表 10-A
纸板配料

实施 例号	10分钟 处理	磅/吨/ (克/千 克)	混合浆 泵前		压力筛前		压力筛后		300 毫升 的滤水 改进	FPR 灰分 %
			10秒处 理	1200rpm (磅/吨)/ (克/千克)	10秒处 理	1200rpm (磅/吨)/ (克/千克)	10秒处理	600rpm (磅/吨)/ (克/千克)		
空白	Stalok 400	0/0	聚合物 D	0/0	聚合物 A	0/0	9:1 掺混 物	0/0	0.0	22.73
22	Stalok 400	20/9	聚合物 D	1/0.45	聚合物 A	0.375/ 0.16875	9:1 掺混 物	0/0	52.1	42.73
23	Stalok 400	10/4.5	聚合物 D	1/0.45	聚合物 A	0.375/ 0.16875	9:1 掺混 物	0.5/0.225	53.7	46.36
24	Stalok 400	10/4.5	聚合物 D	1/0.45	聚合物 A	0.375/ 0.16875	9:1 掺混 物	1.5/0.675	62.4	49.09
25	Stalok 400	20/9	聚合物 D	1/0.45	聚合物 A	0.375/ 0.16875	9:1 掺混 物	0.5/0.225	55.6	47.27
26	Stalok 400	20/9	聚合物 D	1/0.45	聚合物 A	0.375/ 0.16875	9:1 掺混 物	1.5/0.675	60.8	50.91

表 10-B
纸板配料

实施 例号	10 分钟 处理	磅/吨 /(克/千 克)	混合浆泵 前		压力筛 前		压力筛后		FPR 总%	MK 匀度
			10 秒处 理	1200rpm (磅/吨)/ (克/千克)	10 秒处 理	1200rpm (磅/吨) / (克/千克)	10 秒处理	600rpm (磅/吨) /(克/千克)		
空白	Stalok 400	0/0	聚合物 D	0/0	聚合物 A	0/0	9:1 掺混 物	0/0	83.22	17.3
22	Stalok 400	20/9	聚合物 D	1/0.45	聚合物 A	0.375/ 0.16875	9:1 掺混 物	0/0	88.39	13.3
23	Stalok 400	10/4.5	聚合物 D	1/0.45	聚合物 A	0.375/ 0.16875	9:1 掺混 物	0.5/0.225	88.84	14.4
24	Stalok 400	10/4.5	聚合物 D	1/0.45	聚合物 A	0.375/ 0.16875	9:1 掺混 物	1.5/0.675	88.60	10.6
25	Stalok 400	20/9	聚合物 D	1/0.45	聚合物 A	0.375/ 0.16875	9:1 掺混 物	0.5/0.225	88.71	12.5
26	Stalok 400	20/9	聚合物 D	1/0.45	聚合物 A	0.375/ 0.16875	9:1 掺混 物	1.5/0.675	89.06	11.6

在表 10-A 和 10-B 中,实施例 22,25,和 26 阐明了:在纸板配料中将 20 磅淀粉与本发明微粒掺混物一起使用的作用。另外,表 10-A 和 10-B 还示出了:在本发明微粒掺混物和淀粉的用量增加时,滤水性, FPR, 和 FPAR 将增加。这些结果还表明:当在配料中使用 10 磅淀粉时,本发明的微粒掺混物也能起很好的作用。这似乎表明:为了在某些配料中起作用,本发明可以不需要高用量的淀粉。业已表明,传统二氧化硅程度通常需要高剂量的淀粉,以便起作用,而当使用本发明的微粒体系时,情况似乎不是这样的。

实施例 27-30: 新闻纸配料

表 11-A,11-B 和 11-C 的实施例 27-30 阐明了本发明在改善滤水性,留着率,以及合成含水配料的纸页性能方面的效率。该配料为用来制备新闻纸原纸常用的磨木浆配料。

配料制备:

按如下制备用于滤水和留着测试以及制备手抄纸的合成配料:

纤维: 80%重量 CTMP
10%重量 SWK
10%重量回用新闻纸

填料: 煅烧粘土

填料加料量: 以绝干纤维重量计 4%重量

明矾: 50 磅/吨(22.5 克/千克)。

在制备该配料时, 将 CTMP 浸泡于热水(140°F)中并在掺混机中分离纤维 15-20 分钟。以相同的方法独立处理回用新闻纸。将 SWK 浸泡于温水中并在掺合机中分离纤维 15-20 分钟。

将 CTMP, 回用新闻纸和 SWK 掺混在一起并通过类似于前面实施例的实验室规模打浆机于 1.5%重量的稠度精制至 50-75 毫升的 CSF。添加煅烧粘土和明矾, 以使最终 pH 从 4.8 至 5.2。利用氯化钠将浆料的导电率调至 2000 μ m/cm。

表 11-A
新闻纸配料

实施 例号	15 分钟 处理	磅/吨 /(克/千 克)	混合浆泵 前		压力筛前		压力筛后		300 毫升 的滤水 改进	FPR 总%
			10 秒处 理	1200rpm (磅/吨)/ (克/千克)	10 秒处 理	1200rpm (磅/吨)/ (克/千克)	10 秒处理	600rpm (磅/吨)/ (克/千克)		
空白	Stalok 400	0/0	聚合物 D	0/0	聚合物 A	0/0	9:1 掺混 物	0/0	0	74.3
27	Stalok 400	0/0	聚合物 D	1.5/0.675	聚合物 A	0.375/ 0.16875	9:1 掺混 物	0.5/0.225	68.3	82.1
28	Stalok 400	0/0	聚合物 D	1.5/0.675	聚合物 A	0.375/ 0.16875	9:1 掺混 物	1.5/0.675	72.8	84.0
29	Stalok 400	10/4.5	聚合物 D	1.5/0.675	聚合物 A	0.375/ 0.16875	9:1 掺混 物	0.5/0.225	65.0	82.9
30	Stalok 400	10/4.5	聚合物 D	1.5/0.675	聚合物 A	0.375/ 0.16875	9:1 掺混 物	1.5/0.675	69.9	80.9

表 11-B
新闻纸配料

实施 例号	15分钟 处理	磅/吨 /(克/千 克)	混合浆泵 前		压力筛前		压力筛后		FPR 灰分%	MK 匀度
			10秒处 理	1200rpm (磅/吨)/ (克/千克)	10秒处 理	1200rpm (磅/吨)/ (克/千克)	10秒处理	600rpm (磅/吨)/ (克/千克)		
空白	Stalok 400	0/0	聚合物 D	0/0	聚合物 A	0	9:1 掺混 物	0/0	34.5	21.1
27	Stalok 400	0/0	聚合物 D	1.5/0.675	聚合物 A	0.375/ 0.16875	9:1 掺混 物	0.5/0.225	53.1	12.6
28	Stalok 400	0/0	聚合物 D	1.5/0.675	聚合物 A	0.375/ 0.16875	9:1 掺混 物	1.5/0.675	56.5	7.2
29	Stalok 400	10/4.5	聚合物 D	1.5/0.675	聚合物 A	0.375/ 0.16875	9:1 掺混 物	0.5/0.225	55.3	9.6
30	Stalok 400	10/4.5	聚合物 D	1.5/0.675	聚合物 A	0.375/ 0.16875	9:1 掺混 物	1.5/0.675	50.6	9.6

表 11-C
新闻纸配料

实施 例号	15分处 理	磅/吨 /(克/千 克)	混合浆泵 前		压力筛前		压力筛后		亮度 %	不透 明度 %
			10秒处 理	1200rpm (磅/吨)/ (克/千克)	10秒处 理	1200rpm (磅/吨)/ (克/千克)	10秒处理	600rpm (磅/吨)/ (克/千克)		
空白	Stalok 400	0/0	聚合物 D	0/0	聚合物 A	0	9:1 掺混 物	0/0	49.11	98.56
27	Stalok 400	0/0	聚合物 D	1.5/0.675	聚合物 A	0.375/ 0.16875	9:1 掺混 物	0.5/0.225	49.32	99.17
28	Stalok 400	0/0	聚合物 D	1.5/0.675	聚合物 A	0.375/ 0.16875	9:1 掺混 物	1.5/0.675	49.19	99.19
29	Stalok 400	10/4.5	聚合物 D	1.5/0.675	聚合物 A	0.375/ 0.16875	9:1 掺混 物	0.5/0.225	48.35	99.35
30	Stalok 400	10/4.5	聚合物 D	1.5/0.675	聚合物 A	0.375/ 0.16875	9:1 掺混 物	1.5/0.675	48.31	99.45

在表 11-A 至 11-C 中,实施例 27 和 28 阐明了:当本发明的微粒掺混物在压力筛之后添加至新闻纸配料中时滤水性,FPR,和 FPAR 的增加。在高速新闻纸机中,滤水性, FPR 和 FPAR 的增加可能是十分重要的事

项。实施例 27 和 28 的这些结果还表明:甚至在没有淀粉时,本发明的微粒体系也是有效的。这些因素使得纸张制造者能降低成本,借此,降低了生产每吨纸的总成本。

工业化纸机的应用

碱性高级纸张

在工业化碱性高级纸张造纸机上对本发明的性能进行评估。将本发明的微粒掺混物程序与原始程序进行比较。在聚合物 B 于压力筛前添加(0.15 磅/吨活性物),聚合物 C 在压力筛后添加至配料中(1.0 磅/吨(0.45 克/千克)活性物)的纸机上运行原始程度。对于本发明的微粒程度,在压力筛之前的阶段将聚合物 C 添加至配料中,并将微粒掺混物在压力筛之后的阶段添加(1.0 磅/吨(0.45 克/千克)活性物)。应指出的是,所述剂量为近似值并且将根据不同定量和纸的等级而改变。另外,还将本发明的程序与常用的二氧化硅程序进行比较,所述二氧化硅程序中,将聚胺添加至盘中(1.5 磅/吨(0.675 克/千克)活性物),HMW 阴离子聚丙烯酰胺在压力筛前的阶段添加(1.0 磅/吨(0.45 克/千克)活性物),而胶体二氧化硅在压力筛之后的阶段添加(1.5 磅/吨(0.675 克/千克)活性物)。所进行对比的结果列于表 12 和 13 中。

表 12

纸机对比-80 磅定量

	原始的平均值	本发明平均值	二氧化硅平均值
纸机速度	2247	2250	2251
匀度纸机对比	32.6	29.1	29.8
主干线蒸汽	31.8	25.5	29.8
总留着率	84.6	82.8	86.0
盘中稠度	0.092	0.102	0.105
计算的压榨固体	41.3	44.4	43.7
计算的蒸汽消耗,磅/吨(克/千克)	1150/517.5	1012/455.4	1042/468.9
相同蒸汽时产生的吨数	19.0	21.6	21.0
估算的速度增加	得不到	13.6%	10.5%

表 13
纸机对比-100 磅定量

	原始的平均值	本发明平均值	二氧化硅平均值
纸机速度	1860	1919	1958
匀度纸机对比	32.6	28.6	30.9
主干线蒸汽	40.3	36.1	37.2
总留着率	89.6	87.3	86.9
盘中稠度	0.075	0.092	0.098
计算的压榨固体	41.51	44.45	43.55
计算的蒸汽消耗,磅/吨(克/千 克)	1140/513	1009/454.05	1047/471.15
相同蒸汽时产生的吨数	20.9	23.6	22.7
估算的速度增加	得不到	12.9%	9.7%

由表 12(80 磅定量)可以看出,与其它程序相比,本发明的微粒掺混物改善了纸页的匀度(数值越低越好),降低蒸汽用量,以及更高的压榨固体物。在相等蒸汽用量时,本发明的机速将比原始程序增加 13.6%,并比传统的二氧化硅程序增加 3.1%。该因素使得纸张制造者能增加纸机的速度,生产出更多的纸张和 / 或用更少的能量产生蒸汽。当使本发明的微粒掺混物时,这些结果还示出了更好的纸页匀度。该因素对于能生产出更为均匀,更高质量的纸页来说是十分重要的。

表 13(100 磅定量)表明了使用本发明微粒掺混物和使用其它程序之间 100 磅定量纸张的对比。对于较重的纸张,脱水是关键,在更厚的纸页中需要更多的能量进行干燥。当与原始程序或与二氧化硅程序对比时,所示出的本发明提供了更好的纸页匀度,更多的压榨固体,以及更低的蒸汽用量。这些因素使得造纸者能以更高的纸机速度生产出更高质量的纸页。

所描述的本发明的特定实施方案只是说明性的,在不脱离由所附权利要求书限定的本发明下,对本发明作出各种改进和改变,对于本领域熟练技术人员是显而易见的。

