

变性淀粉在造纸中的应用

(下 册)

化 工 部 造 纸 化 学 品 信 息 站

目 录

一、概 况

造纸用精细化学品现状与进展	化工部造纸化学品信息站	(1)
造纸化学品应用技术	樊汉卿等	(16)
湿部化学技术在我国造纸工业中的应用	叶	(36)
发展我国造纸化学品之浅见	郭良文等	(40)
湿部化学品在各类纸中的应用	凌永龙	(43)
造纸工业用变性淀粉	古 碧	(47)
造纸用改性淀粉	姚献平等	(55)

二、应 用 技 术

英国造纸用阳离子淀粉应用技术	朱 瑞	(73)
改性粉对纸张的增强作用	吾志英	(79)
两性淀粉对纸张的增强效应试验	吾志英等	(83)
变性淀粉在高速叠网纸机上的应用	尹建明	(85)
中性施胶与阳离子淀粉	姚献平等	(90)
造纸用改性淀粉的应用技术	姚献平等	(94)
阳离子淀粉在我厂的应用	杜韵君	(99)
变性淀粉在造纸中的应用	王存谦	(101)
变性淀粉在造纸中的应用	郭景林	(106)

三、应用实例

造纸淀粉在一些纸种中应用的实例	姚献平等	(109)
1. 在新闻纸中的应用		
阳离子淀粉在胶印新闻纸中的应用	王恩碧	(115)
改性淀粉在新闻纸中的应用	张佩英等	(118)
2. 在铜版纸中的应用		
中性施胶专用淀粉在铜版原纸中的应用	芮坚克	(121)
酶转化淀粉在铜版纸中的应用	芮坚克	(123)
阳离子淀粉在铜版原纸中的应用	李丽等	(125)
SSS-85型淀粉粘合剂在涂布纸中的应用	刘月忠	(131)
MS-1淀粉在涂布纸中的应用	胡以中	(133)
3. 在卷烟纸中的应用		
831阳离子淀粉在卷烟纸中的应用	陈华馥	(135)
阳离子淀粉在卷烟纸中的应用	胡后福等	(137)
4. 在字典纸中的应用		
阳离子淀粉在字典纸中的应用	李根仙等	(141)
5. 在纸袋纸中的应用		
HC-3在纸袋纸中的应用	林杰	(145)
Pus-01在纸袋纸中的应用	蔡文祥等	(148)
6. 在纸板纸中的应用		
阳离子淀粉在纸板中的应用	蔡文祥	(151)
喷雾淀粉在纸板上的应用	姚献平等	(152)
改性淀粉用于牛皮箱纸板补强	吾志英等	(155)
CCS-02在仿牛箱板纸中的应用	黄锡洪等	(161)
PUS-01在废纸造纸中的应用	骆伟刚	(163)
阳离子淀粉在牛皮箱板纸中的应用	蔡文祥等	(165)
7. 作表面施胶剂		
BD-02磷酸酯淀粉	张金山	(167)
改性淀粉在表面施胶中的应用	姚献平等	(168)
阳离子淀粉在生产上的应用	韩嘉宝	(173)
木薯双变性淀粉的应用	李蔚	(176)

造纸用精细化学品现状与进展

化工部造纸化学品信息站

1 概述

造纸工业是国民经济的一个重要组成部份,纸和纸板的消费水平已成为衡量一个国家现代化水平的重要标志。20 世纪 90 年代,全球纸业已达到一个新的水平。1991 年世界纸与纸板的产量已达 24081.1 万吨,纸浆产量达 16239.7 万吨,纸与纸板的消耗量为 23878.5 万吨。

我国的造纸工业自建国以来已有了较大的发展。1949 年我国纸与纸板产量仅为 10.8 万吨,而 1991 年已达 1478.7 万吨,纸浆产量为 1075 万吨,纸与纸板的消耗总量为 1588.8 万吨,居世界第四位。目前全国共有造纸企业 5500 多个,产品品种 500 余种,基本能满足国内对纸和纸板的低水平消费的需要。但是,我国的纸和纸板的人均消费量很低,1991 年仅为 13.7 公斤,与世界纸与纸板人均消费量相比,还不到 1/3(1990 年世界人均消费为 44.1 公斤),与发达国家相比差距更大。因此被列为我国重点发展产业的造纸工业必须有较大的增长。

造纸用精细化学品是造纸工业中不可缺少的一个组成部分。这里指的造纸用精细化学品是指除填料、颜料、苛性钠、液氯等大宗通用的造纸用化学品外的各类专用化学品。它的用量占纸张总量的 1%~2%。虽然其加入量不大,但对造纸的质量和成本起着一定的作用,有时甚至是非常重要的作用。它能提高纸机运行速度,提高纸的质量、降低污染、用草浆代替木浆等,对造纸工业的发展起到重要的作用。国外造纸用精细化学品的发展十分迅速,如美国 60 年代初仅 66 个品种,80 年代已增加到 400 多个品种。CPC 欧洲工业出口公司 1987 年的一份研究资料表明:在西欧 13 个国家中有 190 家公司向造纸工业提供 6 大类 76 个品种的 4538 种牌号的造纸用精细化工产品,而我国目前仅约 30 个品种近 200 种产品。因此,随着我国造纸工业的发展,造纸用精细化学品的研究和开发是很重要的。

造纸用精细化学品按其用途大致分为制浆用化学品、抄纸添加剂(包括过程添加剂和功能性添加剂)以及涂布加工纸用助剂等,详见表 1。

2 国内外造纸化学品的现状及发展趋势

2.1 国内外造纸化学品概况

近几年来,由于世界木材紧缺、废纸回用、严格的环保立法,高新技术的发展;造纸设备的大型化、高速化;纸与纸板的多样化、高级化的影响等促进各种新颖的造纸化学品正不断地涌现。它们对提高制浆、造纸与纸板的产量质量、降低污染以及提高经济效益等方面均起着举足轻重的作用。

美国、西欧、日本是世界上 3 个主要的生产纸与纸板的国家和地区,仅美国纸和纸板的产量就占世界的 30%。美国、西欧、日本同时也是造纸化学品生产和技术集中的地区。现将这 3 个国家和地区有关情况介绍如下:

1990 年美国造纸用精细化学品的销售额为 6.65 亿美元,其各类造纸用精细化学品的销售额见表 2。

表 1 造纸用精细化学品的分类及其主要品种

制浆用化学助剂

蒸煮助剂: 蒽醌、四氢蒽醌

废纸脱墨剂: 由多种表面活性剂复配而成

抄纸用添加剂

过程添加剂

- 助留剂: 聚丙烯酰胺、聚氧化乙烯、聚乙烯亚胺
- 消泡剂: 有机硅型、聚醚型或脂肪酰胺型表面活性剂
- 防腐剂: 有机硫、有机卤化物、季铵盐和金属硼酸盐
- 助滤剂: 絮凝剂、成形剂等

浆内施胶剂

- 松香系施胶剂: 皂化松香胶、强化松香胶、乳液型松香胶
- 中性施胶剂: 烷基烯酮二聚体(AKD)、烯基琥珀酸酐(ASA)
- 石油树脂: 石蜡和松香石蜡胶

功能性添加剂

- 增干强度剂(干增强剂): 改性淀粉、聚丙烯酰胺(阳离子型、两性型)
- 增湿强度剂(湿增强剂): 三聚氰胺-甲醛、聚酰胺表氯醇树脂、聚乙烯亚胺
- 表面处理剂
 - 纸页表面增强剂: 改性淀粉、羧甲基纤维素、聚乙烯醇等
 - 表面施胶剂: 顺酐改性石油树脂、改性醇酸树脂

涂布助剂

粘结料: 干酪素、丁苯胶乳、醋-丙共聚乳液、羧甲基纤维素等

分散剂: 六偏磷酸钠、聚丙烯酸钠、丙烯酸与丙烯酰胺共聚物等

消/防泡剂: 高级醇、脂肪酸酯类、非离子块醇型和聚醚型表面活性剂等

润滑剂: 硬脂酸钙、硬脂酸钠类、石蜡族烃类、高级脂肪酸类等

抗水剂: 脲醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂、苯酚、甲醛缩合物等

防腐剂: 有机硫、有机卤化合物等

荧光增白剂、隔离剂、毛布洗涤剂、层间粘合剂等

表 2 美国造纸用化学品

名称	销售额(亿美元)
湿增强剂	1.07
干增强剂	0.97
助留助滤剂	0.87
消泡剂	0.72
专用施胶剂	0.66
树脂障碍控制剂	0.08
涂布添加剂	0.62
杀菌剂	0.50
脱墨剂	0.30
其它助剂	0.26
总计	6.65

表 3 美国造纸化学品

名称	销售量(万吨)
填料与涂布	620
漂白化学品	451.7
施胶剂	206.5
制浆用化学品	100.5
总计	1378.7

1991 年美国造纸化学品的总销售量为 1378.7 万吨, 各类造纸化学品的销售量见表 3。

1990 年西欧造纸化学品产量为 1300 万吨, 产值为 37 亿美元, 用于生产 3300 万吨纸浆和 6000 万吨纸与纸板。

日本造纸化学品的消费量, 随着中性造纸和高档纸的增加也在逐年增加。1990 年和 1991 年日本主要造纸化学品的消费量见表 4。

美国有很多大化学公司都生产造纸用化学品, 而且产品是多样性的。他们在向某造纸企业提供一些产品的同时, 也向其他造纸企业出售相同或近似的产品。向造纸厂提供专用化学品的主要公司有 Dow chemical 公司、Hercules 公司、Amecican Cyanamid 公司等。这些大公司都有专门从事造纸化学品研究开发的机构, 也有一些较有知名度的专业性公司和产品, 如: Mobay 公司、Sandoz 公司、Giba-Geigy 公司的造纸用染料, National Starch 公司的造纸用淀粉。Calloway Chemical 公司、Stan-tek 公司、SSS Industries 公司等, 他们在研究开发造纸化学品方面也取得了突出的成绩。美国还有

一些向造纸厂提供定向技术服务的小公司,如 Nalco 公司、Betz Paper Chems 公司、Buckman Laboratories 公司等。这些小公司往往是采取买进原料,自己根据用户的实际情况进行配制的方法。它们参与市场竞争并能保持住自己的地位,主要是依靠对用户的变化和需求反应快,复配技术和信誉好。此外十分注意与那些造纸厂经营者保持良好的关系,这一点往往是很重要的。

在西欧,生产造纸用化学品的化学公司既有大公司,如 BASF 公司、Hoechst 公司、Dow Chemical 公司、Giba-Geigy 公司、Huels 公司、Aktiengesellschaft 公司及 Hercules 公司等;也有一些提供专门技术诀窍和某一方面专门服务的公司,如 Betz 公司、Nalco 公司专长于杀菌剂及杀粘液菌剂;AVEBE 公司专长于各种类型的淀粉产品等。各公司都重视与造纸工艺相配合进行试验,使其产品能有效地改进造纸工艺,提高纸张的产品质量。西欧的主要造纸化学品生产公司除上面提到的以外,还有 Bayer 公司、Akzo 公司、Sandoz 公司、3M 公司、Diamond Shamrock 公司、Henkel 公司等。

日本造纸化学品的生产公司较大规模的有 13 家,其中最重要的 6 家是:伯东化学公司、东邦/近代化学公司、索马尔公司、片山化学公司、播磨化学公司、荒川化学工业公司。按品种分类,在市场上占有较大份额的公司有:

·消泡剂:伯东化学公司、东邦化学工业公司、DIC-Hercules 化学公司、San Nopco 有限公司。

树脂障碍控制剂:片山化学公司、索马尔公司、Permachem Asia 有限公司。

助留/助滤剂:播磨化学公司、精工化学工业公司、滨野工业公司。

施胶剂:荒川化学工业公司、DIC-Hercules 化学公司、播磨化学公司、东邦化学工业公司、滨野工业公司、精工化学工业公司。

干/湿增强剂:荒川化学工业公司、DIC-Hercules 化学公司、播磨化学公司。

颜料粘结料:荒川化学工业公司、东邦化学工业公司。

在我国,1991 年造纸化学品总产量已达 2.4 万吨(不包括制浆化学品、松香类施胶剂、PVA 和丁苯、羧基丁苯胶乳)。总产值达 1.5 亿元,利润达 2800 万元,其生产已初具规模。

我国造纸化学品的研制与生产起步较晚。在“七五”其间,只有为数很少的几个科研单位从事造纸化学品的开发,存在着品种单一、无系列产品、质量不够稳定等问题。目前造纸化学品已发展到约 30 个品种近 200 个产品。在 1987~1991 年期间,我国开发的造纸化学品项目已有近 50 项,通过了省级以上的鉴定,并有多项获得化工部、各省、市科技进步奖。其中有杭州市化工研究所与浙江省龙游造纸厂联合开发的“CCS 系列造纸用改性淀粉增强、助留剂”;广东省佛山市溶剂厂与化工部北京化工研究院联合开发的“木薯 α -淀粉中间试验”;杭州市化工研究所承担的“年产 160 吨 WS-1 造纸用湿强剂”和由化工部造纸化学品科技情报中心站、化工部科技情报所、化工部科技研究总院、化工部规划院等单位共同承担的“全国造纸化学品调研报告”等项目均荣获了化工部科技进步奖。我国造纸化学品的现状及开发见表 5。

2.2 主要品种的状况与发展趋势

(1) 废纸脱墨剂

减少纤维原料的用量,积极提高二次纤维回收利用率是当前世界造纸工业的发展动向之一。1990 年世界再生纤维占造纸纤维原料的 35%,消耗量为 8520 万吨。其中北美、西欧、日本这 3 个地区再生纤维用量,占世界用量的 70%。废纸再生利用不仅可以缓和纸浆的紧缺,而且有利于环境保护和节约能源。

脱墨化学品随着废纸再生的增长而得到较大的发展。脱墨化学品由碱类、硅酸钠、螯合剂、表面活性剂组成,具体配方依废纸种类、脱墨设备以及对脱墨后纸浆质量的要求而不同。化学工作者主要研究的对象是表面活性剂,国内外市场上销售及科研单位开发的主要也是表面活性剂。

表 5 部分造纸用精细化学品的现状及开发

品种	产品及现状	尚在开发的产品	开发进程
废纸脱墨剂	适用于洗涤法为主的脱墨剂 (阴离子、非离子或混和型)	适用于各类浮选设备的 浮选法用脱墨剂	研制和工业化生产
助留、助滤剂	以改性淀粉和 APAM ^① 为主	新型改性淀粉及 CPAM ^②	研制和工业化生产
表面处理剂	以改性淀粉、PVA 和 CMC 为主	PAM 及新型改性淀粉	试生产研制
浆内施胶剂	以皂化松香胶为主	高分散乳液松香 中性施胶剂 AKD	试生产与科研工业化生 产和推广
增强剂	以改性淀粉、APAM、植物胶和 MF ^③ 为主	CPAM、新型改性淀粉 PAE ^④ 及改性物	研制和工业化生产
涂布粘料	用改性淀粉、干酪素、羧基丁苯 胶乳、苯-丙共聚乳液等	全合成胶乳	研制和工业化生产
涂布辅助剂	聚磷酸盐、[SN5040、C-104、 NOPCO267-A、SN215、 SUMIREZ613] ^⑤	除了聚磷酸盐、其余均处 于试制	研制和试生产

①阴离子聚丙烯酰胺 ②阳离子聚丙烯酰胺 ③三聚氰胺-甲醛树脂

④聚酰胺表氯醇树脂 ⑤依次为进口的分散剂、润滑剂、消泡剂、防腐剂、抗水剂

美国 1990 年脱墨剂的消费量为 18160 吨,产值 1500 万美元,其中表面活性剂约 3000 吨,到 1995 年预计需 5000 吨。美国主要脱墨剂生产厂家有 Rohm & Hass 公司、Eka Nobel 公司、Lion Insterstals 等。日本脱墨剂的需要量由 1985 年的 5500 吨上升至 1989 年的 9500 吨。日本脱墨剂的主要厂家有花王制皂 5700 吨/年,旭电化等 9 家 3800 吨/年。日本 1985~1989 年脱墨剂的需求量见表 6。

表 6 日本脱墨剂的需求量

年份(年)	数量(吨)
1985	5500
1986	5600
1987	5600
1988	6500
1989	9500

脱墨方法主要有洗涤法与浮选法;也有许多厂家是两法联用的。洗涤法脱墨技术发展较早,目前在美国、加拿大约占 75%,所有脱墨剂以烷基苯磺酸钠、烷基苯基醚、聚乙二醇为主。在我国,洗涤法脱墨剂处于大规模生产应用阶段。国内主要的研究生产单位有:杭州市化工研究所、天津轻工业学院、西北轻工业学院应用化学研究所、天津市洗涤剂厂、北京日用化工三厂等。

浮选法是一项新技术,在欧洲、日本被广泛采用,北美的新建厂均采用浮选法。浮选法与洗涤法相比其脱墨效率高,纤维的回收率可达到 80%以上,而且废水处理较经济,因此成为脱墨方法的新趋向。浮选法所用的脱墨剂以非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂为主。如日本的リブK-ルR-2800,リブK-ルR-4000,美国的 Albright8000 及 DI-600 等。我国目前浮选法脱墨剂的研究生产厂家也在日益增加,主要有杭州市化工研究所研制生产的 HD-7,HD-8 浮选法脱墨剂等。

国外目前许多厂家也采用洗涤-浮选联用的脱墨方法,所用的脱墨剂是专用非离子表面活性剂,如聚乙二醇酯类、烷基醇和改性的脂肪酸表面活性剂。现 Nobel 工业纸化学品公司,High Point 化学公司,Lion 化学品公司等都在生产浮选-洗涤脱墨剂。

目前世界先进国家随着办公室自动化的实现,其办公自动化用纸日益增加,静电复印纸、激光印刷纸及计算机用纸等均难处理。苯胺印刷油墨、调色剂及紫外线和电子束固化油墨,它们是热塑型树脂,固着于纸张上较难脱除。因而国外正在开发办公自动化用纸专用脱墨剂和苯胺印刷油墨用

脱墨剂。

我国现有生产脱墨剂厂家的生产能力已达几千吨,其中洗涤法脱墨剂占较大部分。随着造纸用木材资源紧缺的日益严重,废纸及废纸板的回用比重将提高。废纸脱墨剂在“九·五”期间的需求将成倍增长,在此期间应开发和推广浮选法脱墨剂。

(2) 消泡剂

泡沫是制浆过程经常发生的问题,它不但对生产造成困难,而且还会影响到纸张的质量。国外造纸厂家过去使用的消泡剂多为油基的,即活性的消泡组份悬浮于烃类载体上,而这些载体的费用往往就占了产品成本的 95%。因此,当石油价格上涨时,消泡剂的成本也会受到影响。此外,油类可能会对施胶、留着、强度等产生不良影响,并导致沉积物的生成。近期国外造纸厂纷纷转向水基消泡剂,目前水基消泡剂的用量已占消泡剂总消费量的 1/2,预计还将有较大的增长。水基消泡剂最大的优点在于它对其它各种添加剂的影响极微。对于建立了白水封闭循环系统的国外造纸厂,采用水基消泡剂不会产生烃类化合物在循环中的蓄积,因而避免了树脂障碍的发生。

无论是油基或水基消泡剂,其有效活性组份大体是相同的。对制浆部分的泡沫一般选用亚乙基硬脂酰胺和疏水有机硅;对造纸部分的泡沫一般选用聚乙二醇酯和脂肪醇衍生物。

美国造纸工业 1990 年消泡剂的销售额为 0.72 亿美元,其中有 50%~60% 是水基或水乳型有机硅消泡剂。目前 Hercules 公司开发了硅酮基消泡剂,每公斤价格为 4.4 美元。Henkel 公司已将其 Foamaster brown Stock washer 消泡剂转为高纯度石蜡油,使氧芴(dibenz ofuran)和二苯并二噁英的含量为所有消泡剂中最低的。Dow corning 公司发展硅酮系列产品以克服二噁英的危害。Nalco 公司除有无油消泡剂 7500 外,还开发了一种浓缩物既不是油基又不是水基的消泡剂,其用量为传统消泡剂的 10%~50%。Betz 公司对它精制的消泡剂如聚乙二醇、聚氧乙烯和聚乙烯亚胺仍在开发之中。

美国市场上消泡剂的主要供应商有 Occidental Petroleum 公司、Diamond Shamrock 公司的造纸化学品部,这两家公司的销售额占美国市场的 25%。此外还有 Hercules 公司、Nalco 公司、Henkel 公司、Betz 公司和 colloids Inc 公司等。

在西欧,消泡剂的主要组份有脂肪酸、脂肪醇、环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物和矿物油等。向造纸厂提供消泡剂产品的公司主要有 Diamond Shamrock 公司和 Nalco 公司等。

日本 1990 年用于造纸工业的消泡剂约 7000~8000 吨(以 100% 有效成份计)。各类消泡剂所占比重为:有机硅 20%,脂肪酸酰胺 20%,聚醚多元醇 20%,脂肪醇 10%,其它 30%。在日本生产造纸消泡剂大约有 20 余家公司,其中主要的有:伯东化学公司、三洋化成诺普科公司,东邦化学工业公司,Dic-Hercules 化学公司。

在我国仍有部分纸厂在制浆过程中采用煤油作消泡剂。由于使用煤油,造成气味较重,形成三废,故煤油最终将会被专用消泡剂所取代。目前我国相继开发了有机硅类、聚醚类,脂肪酸盐类等消泡剂,国内消泡剂的研制与生产情况详见表 7。

(3) 助留/助滤剂

无论是从提高生产能力或降低成本,改善纸张质量等方面来考虑,助留/助滤剂的应用都受到了世界各国的重视。近几年来,随着中性造纸的发展和环境保护的要求,助留助滤剂的需求量不断地增大,品种也不断地增多。美国 1989 年造纸用精细化学品销售总额为 5.45 亿美元,其中助留/助滤剂为 6000 万美元,约占美国造纸精细化学品消费额的 11%。1990 年助留/助滤剂的消费额为 8700 万美元,约占 13%。

表7 国内消泡剂研制、生产情况

类别	研制生产单位
有机硅类	化工部晨光化工研究院
	吉林省石化设计研究院
	唐山市北新化工厂
	江苏淮阴市清江石油化工厂
聚醚类	旅顺化工厂
	杭州市化工研究所
	河北化工学校化工厂
	常州向阳化工厂
	浙江大学及其转让单位
固体酰胺分散型	北京化工学院精细化工厂
	安徽桐城助剂厂
	江苏省化工研究所
脂肪酸盐类	吉林省石化设计研究院

国外常用的助留/助滤剂一般有聚酰胺类、聚胺类、聚亚胺类和天然高分子化合物等。其中聚丙烯酰胺和改性淀粉是用量最大的产品。聚丙烯酰胺用于造纸的助留/助滤剂多为阳离子型(阴离子型用量很少)。也有用非离子与阳离子型聚丙烯酰胺复配物、两性型聚丙烯酰胺、N-乙烯基酰胺聚合物作助留/助滤剂。改性淀粉有阳离子淀粉,阴离子淀粉及淀粉接枝物。另外的助留/助滤剂有聚胺类化合物,属低分子量高电荷密度阳离子聚合物。还有聚亚胺类,主要品种是聚乙烯亚胺,多用于高级纸生产中。

目前,国外开发新的助留、助滤剂向二元或多元复配方向发展。新的系统能同时取得最佳的留着、滤水和纸的匀度,新系统的类型有:

- ①二元聚合物助留剂,如添加低分子量聚胺后添加阴、阳离子PAM;
- ②苯酚树脂/聚氧化乙烯;③微粒/聚合物体系;
- ④胶体硅/淀粉系统,品种有EKA Nobel公司的Compozil,是胶体硅酸盐与阳离子淀粉体系;
- ⑤皂土/聚合物系统,有Allied colloids公司开发的皂土/CPAM;
- ⑥膨润土/聚丙烯酰胺;⑦改性淀粉/聚丙烯酰胺。

在我国目前使用的助留助滤剂主要有阴离子改性淀粉、阳离子聚丙烯酰胺,也已开发了阳离子淀粉、淀粉-丙烯酰胺共聚物。如杭州市化工研究所的CCS-01阳离子淀粉,广州精细化工公司的淀粉-丙烯酰胺共聚物(SAM)。目前我国的许多造纸企业在抄纸过程中正在逐步推广使用上述的各类助留/助滤剂,需进一步加强推广工作和应用技术的研究。

(4)施胶剂

为了提高纸和纸板的表面强度及阻止水质液体的扩散和渗透,需要对纸和纸板进行施胶处理。国外应用的施胶剂品种很多,浆内施胶剂主要有松香、未改性和改性淀粉、PVA、烷基烯酮二聚体(AKD)及烯基琥珀酸酐(ASA)。表面施胶剂有改性和未改性淀粉、石蜡乳液、羧甲基纤维素及苯乙烯——马来酸酐共聚物等。

在松香施胶剂方面,国外发达国家的造纸厂已淘汰了传统的皂化松香胶,而马来酸酐或富马酸酐改性的强化松香仍有不少厂家采用。近来发展最快的是乳液松香施胶剂。这一类施胶剂,70年代中期由美国Hercules公司首先开发成功,此后美国孟山都公司、氰胺公司和日本荒川化学株式会社等相继开发并大规模生产,广泛用于造纸工业。乳液型松香施胶剂中游离松香的含量达到100%(传统的皂化松香胶游离松香含量在40%以下,一般为20%~30%)。在施胶过程中用量降低,其明矾的使用量也下降50%左右,因而降低了纸的抄造成本,受到造纸企业的欢迎。近几年来,中性(碱性)施胶的兴起,使松香施胶面临新的情况,但由于松香施胶的可靠性及价格便宜,松香胶还可处理木浆对低档纸不需要漂白和蒸煮等优点,故采用松香施胶的国家仍然很多。如日本的施胶剂就是以松香系施胶剂为主,约占84%,1991年的消费量为7~8万吨/年。松香施胶的技术趋势是将pH在5左右的酸性施胶体系改为pH在6~8的近中性施胶体系。90年代初(1991年)日本播磨化成与荒川株式会社相继开发成功可用于pH6~8施胶的松香乳液施胶剂,使松香系乳液施胶剂应用领域拓宽许多。中性乳液松香施胶能容忍一定量的碱性碳酸钙填料,降低纤维原料成本,并可减少设备

腐蚀和排放废水等。

酸性造纸转化为碱性(中性)造纸,是世界造纸史上一大变革。目前西欧与北美的造纸工业已转向碱性施胶,西欧目前 60% 为碱性施胶,美国到 1995 年碱性造纸预计将达 50%,碱性施胶剂主要的产品有 AKD 和 ASA。由于 AKD、ASA 易分解及乳液稳定性较差等缺陷,近来国外中性施胶剂技术的发展有以下几个方面:

(1)为提高 AKD、ASA 的稳定性,对乳化技术进行改进。如西德 BASF 公司、美国 Hercules 公司等发展的新一代 AKD 施胶剂,采用阳离子胺类聚合物取代阳离子淀粉作乳化稳定剂;日本荒川化学工业公司用 $XCH_2CH(OH)CH_2NMe_3^+X^-$ (X 为卤化物)处理烯酮二聚体及多胺而得分散体。又如英国联合胶体公司生产的牌号为 Alcoproof-185 的 ASA 中性施胶剂分散稳定性好,贮存期超过 6 个月。日本三菱石油公司专利技术采用阴离子聚合物型分散剂。

(2)中性施胶剂 AKD、ASA 的增效,如采用 PAE 等作为 AKD 的增效剂,可使纸张施胶度大幅度提高。

(3)AKD 变性纤维的开发:由于 AKD 本身容易水解,AKD 乳液易受高温、pH 值、高剪切力影响而变质,贮存条件较苛刻。另外,AKD 施胶纸表面较滑,影响复印纸上机运行性能等。为此目前国外开发出用 AKD 改性的 AKD 变性纤维,只需直接将其添加到纸浆中,就能达到添加助剂的效果。美国 Hercules 的 Weyerhaeuser 技术中心的试验结果表明,用 AKD 变性纤维作浆内施胶,效果较佳,而且从根本上解决了 AKD 的不稳定性问题。

在我国,常用的浆内施胶剂有松香施胶剂、石蜡松香胶、石蜡乳液、硬脂酸石蜡胶、改性淀粉、干酪素和合成树脂等,其中以松香胶和石蜡松香胶应用最广。目前国内大多数纸厂仍使用普通的皂化松香胶(游离松香含量在 40% 以下),亦有小部份造纸厂使用强化松香胶。目前阴离子乳液松香胶已进入生产推广应用阶段。中性施胶剂 AKD 亦进入中试及试生产阶段。但是所开发的品种只能达到国外 80 年代初的水平,尚需在品种和质量以及经济规模上下功夫。

①乳液型松香施胶剂:乳液型松香施胶剂是将松香部分地马来酸化(或富马酸化),然后用专用表面活性剂作乳化剂经乳化制成,其游离松香含量为 100%。它与皂化松香胶、强化松香相比,具有施胶剂用量大幅度下降、可减少硫酸铝用量、改善环境污染、降低抄纸成本(施胶部分下降约 20%)等优点。我国是松香主要产地。松香以初级资源形式大量出口,因此无论是从资源、改善环境污染、降低造纸成本等方面,在“九五”期间大力发展乳液松香是十分有利和必要的。

②中性施胶剂:中性抄纸与传统的酸性抄纸相比有如下优点:a. 改善纤维间的结合;b. 改善成纸后的贮存稳定性;c. 可以使用价格较低廉的 $CaCO_3$ 填料;d. 设备腐蚀小;e. 降低能耗;f. 减轻废水负荷、降低废水处理成本等。但中性施胶技术是一个系统工程,是对造纸工艺的一个全面的改造,有较大难度。在“八五”期间轻工部已组织攻关,完成了 AKD 进行中性施胶的开发,正在推广应用之中。

我国中性施胶技术的开发起步较晚,大约从 80 年代中期才开始研究。目前正常生产的有阳离子树脂型施胶剂,如湖南湘潭精细化工厂生产的 CS 中性施胶剂、杭州市化工研究所生产的 SR 中性施胶剂。作为中性施胶剂最为主要的 AKD 已进入生产推广应用阶段。AKD 由于其价格较贵,因此主要用于一些高档纸中,预计用量的比例大大低于松香系施胶剂,但会在现有几百吨产量的基础上有较大幅度的提高。“九五”期间应着重做好 AKD 中性施胶剂质量的提高和系列产品的开发及应用研究。近年来国内浆内施胶剂的研制及生产情况见表 8。

表 8 国内浆内施胶剂研制及生产情况

类 别	研制、生产单位	
松香施胶剂		
1. 强化松香胶	南京林业大学林化系 福建永安松香厂 广西玉林松脂厂 金华工科所 河北省石化研究所 广东封干林化公司	
2. 乳液松香胶	杭州市化工研究所 中科院成都有机所 上海造纸研究所 郑州园艺化工厂 河南省化学研究所	
中性施胶剂		
1. CS 中性施胶剂	湖南省湘潭市精细化工厂	
2. SR 中性施胶剂	杭州市化工研究所	
3. AKD 中性施胶剂	山东省化学研究所 中科院成都有机所 济南市化工研究所 (山东龙口精细化工联营厂) 镇江化工研究所(镇江纸浆厂) 宜兴市凯利化工厂(中科院广化所) 天津市农药所 天津市五一化工厂 上海造纸研究所 杭州市化工研究所	50 吨/年胶料 80 吨/年原粉 50 吨/年胶料 140 吨/年胶料 100 吨/年胶料
4. ASA 中性施胶剂	牡丹江市石化研究所	50 吨/年

(5) 增强剂

纸张增强剂是一种用于提高纸张内部和表面强度的化学品,有干增强剂和湿增强剂两大类:

干增强剂

干增强剂用于提高纸张的抗张强度、耐破度和耐折度,其主要作用是增强纤维间的内部结合力。国外用于纸张内部干增强的化学品主要有聚丙烯酰胺、阳离子淀粉等。用于提高纸张表面强度的化学品主要有聚乙烯醇、羧甲基纤维素及淀粉等。美国、西欧、日本干增强剂应用的主要品种见表 9。

表 9 干增强剂应用的主要品种

美国	西欧	日本
阳离子淀粉	阳离子淀粉	聚丙烯酰胺
双变性淀粉	双变性淀粉	淀粉
聚丙烯酰胺	瓜耳胶	PVA
	槐豆胶	羧甲基纤维素
	丙烯酰胺	
	丙烯酸共聚物	

干增强剂西欧主要是阳离子淀粉和双变性淀粉,植物胶类的用量明显减少。日本的干增强剂以聚丙烯酰胺(PAM)为主,已出现了 PAM 逐渐取代各种类型淀粉的起势。美国是以阳离子淀粉为主,其次是 PAM。1990 年美国干增强剂的销售额为 1 亿美元,用量年增长率为 10%,主要由国家淀粉公司(Nationalstarch)占领市场,年产为 14.8 万吨。阳离子淀粉主要是季铵型,它可改

善带负电荷的纤维之间键的结合、干强度和纸张的适应性,也可用于表面施胶。近几年开发的干增强剂主要以改性淀粉、丙烯酰胺及其他化学品之间共聚物。如日本精工开发的甲基丙烯酰胺、丙

烯酸及丙烯酸羟乙酯与阳离子淀粉接枝共聚物;甲基丙烯酰胺与水溶性共聚体反应制得具有高耐破度和高压压缩强度的增强剂。另外美国正在使用腊状玉米淀粉,并开发了高规格的乙基化淀粉。日本的三井东压化学公司开发成功的丙烯酰胺-丙烯腈-丙烯酸-甲基丙烯酸二甲胺乙酯共聚物及丙烯酰胺-丙烯酸的共聚物混配成的增强剂,加入回用纸浆中,用量为 0.4%(对绝干浆),Z-轴拉伸强度为 $2.56\text{kg} \cdot \text{cm}$ 。

我国目前使用的干增强剂主要是改性淀粉和 PAM。其中有杭州市化工研究所研制的 HC-1、HC-2 阴、阳离子改性淀粉复配共用型干增强剂,CCS-02 阳离子淀粉;北京市工业助剂科技开发中心研制的 BD-01 阴离子淀粉;郑州石油化工材料厂的 CT-700 季铵型阳离子淀粉;广州精细化工公司研制的 SAM 聚丙烯酰胺-淀粉阴离子接枝共聚物、阳离子 PAM;四川省精细化工研究所研制的黄原酸酯淀粉 SX;杭州市化工研究所研制的 HC-3 两性淀粉;宁波市化工研究设计院研制的 NBZ-2 型阳离子 PAM 等。我国目前纸张干增强剂已研制和生产不少品种,但推广应用及系列化产品开发还有待提高。也应针对我国的造纸原料以草浆为主的特点开发高性能的增强剂。

湿增强剂

通常情况下,在不添加助剂时,纸张被润湿后其强度仅为干燥强度的 5%~10%。湿增强剂的加入可大大改善纸张润湿情况下的强度。纸张湿增强剂分为永久型和暂时型两类。永久型多用于瓦楞纸箱板中,用于包装新鲜蔬菜以及冷冻产品的包装材料。常用的树脂有脲醛树脂(UF)、改性三聚氰胺甲醛树脂(MF)、聚酰胺-环氧氯丙烷树脂(PPE)以及丙烯酰胺类聚合物等。暂时型多用于那些短时、用后即废弃的纸制品中,如婴儿纸尿裤、手帕纸等。常用的树脂有 PPE,乙二醛改性丙烯酰胺-二烷基二甲基氯化铵等反应的产物。

在美国,湿强剂的产值为 1 亿到 1.5 亿美元,年增长率为 4%~5%。美国用量最大的湿强剂有 UF、PPE,其次是 MF 和丙烯酰胺类聚合物。由于美国造纸工业正在逐步转变为中性/碱性抄纸工艺,加之严格的环境保护,游离醛含量高且需要在酸性条件下固化的 UF、MF 树脂逐步减少,而 PPE、聚酰胺多胺类树脂(PAA)的用量有明显的增长。西欧的湿强剂以 UF、MF 和 PPE 为主,由于环保和卫生部门对湿强剂中游离醛含量要求越来越严格,许多部门正致力于开发应用乙二醛或无醛产品。日本造纸用湿强剂以 PPE 和 PAM 的应用发展速度较快。日本 1985 年 PPE 的销量为 4000 吨,至 1990 年的量为 6000 吨。传统的 UF 和 MF 树脂将不断减少。

近期关于 UF、MF 树脂的研究主要是减少甲醛含量和研制新的改性剂。如阳离子 UF 树脂通过聚砜渗透膜进行精制再添加于纸浆中,不但提高了纸张的湿强度还能降低甲醛释放量。MF 树脂用三乙醇胺改性,可使纸张的湿裂断长比未改性时提高 60%。

PPE 湿增强剂国外的研究动态有对通用的 PPE 进行改性。如由己二酸、二乙烯三胺和乙醇胺组成的聚合物,用环氧氯丙烷进行环氧化后,得到的湿强剂比未用乙醇胺的在贮存期、相对湿强度方面都佳。另外改变 PPE 的组成成份也得到较好的性能。如由戊二酸二甲酯替代己二酸制成的产品;由乙二酸二乙酯、双(3-氨基甲基)胺和环氧氯丙烷也可制成湿强剂。为了适合于环保要求,美国的 Henkel 公司 1991 年推出了 3 种聚氨基酰胺类树脂的湿强剂 Fibrabon 1250, 2500, 3400。可不用甲醇作稀释剂,排放水中总有机氯含量(TOCL)下降 95%。

其他类湿强剂有在阳离子淀粉中引入醛基、N-卤化的 PAM、以二烯丙基甲胺为原料的聚胺-环氧氯丙烷树脂等。

在我国,最早用作湿强剂的产品有脲醛树脂,三聚氰胺-甲醛树脂。而后开发了改性脲醛树脂和改性三聚氰胺-甲醛树脂,现为国内普遍使用的湿强剂。80 年代国内相继开发成功 PPE 及聚胺类湿增强剂。PPE 湿强剂为水溶性阳离子热固性聚酰胺多胺表氯醇树脂,是目前国外广泛使用的湿增

强剂。其优点是增强效果好,可配合中性施胶,无游离甲醛,在国内也已大量应用。目前国内湿增强剂的产量约 2000 吨。随着我国造纸工业的发展及“九五”期间中性施胶的推广,其需求量将有较大幅度的增加。国内湿增强剂的研制生产厂家情况见表 10。“九五”期间除不断完善现有产品质量及应用技术、系列化开发外还应着重开发成本低,有较好湿强度的新型湿强剂。

表 10 国内湿强剂研制生产情况

类别	产品名称	主要生产单位
三聚氰胺-丙醛树脂系列	JH-氨基抗水剂	济南市化工研究所
	改性三聚氰胺-甲醛树脂	杭州市化工研究所
	三聚氰胺-甲醛树脂	株洲合成树脂厂
		成都望江化工厂
	阳离子三聚氰胺-甲醛树脂	重庆化学试剂厂
聚酰胺-聚胺-环氧氯丙烷树脂		苏州助剂厂
	PPE 湿增强剂	杭州市化工研究所
	S-001 湿增强剂	山东化工厂
	PPE 湿增强剂	化工部西南化工研究所
	纸板用湿增强剂 WA	牡丹江市石化研究所
		抚顺市化工研究所
		南京林业大学造纸教研室
脲醛树脂		河北石家庄湿强剂厂
	脲醛树脂 5011	杭州树脂厂
	脲醛树脂	重庆化学试剂厂
聚胺及其它	阳离子脲醛湿强剂	苏州助剂厂
	827 低羟聚胺	天津市延安化工厂
	聚丙烷基醇胺	哈尔滨化工四厂
		天津大邱庄化工总厂
	田菁胶	江西省科学院生物资源研究所
	丙烯酸胺-醋酸乙烯酯共聚物	齐齐哈尔轻工业学院

(6) 涂布化学品

所谓涂布化学品是一些能够起到改善颜料在原纸上涂覆特性和改善涂料性能的化学品,虽然涂布纸有铜版纸、晒图纸和涂布白纸板等,品种较多,但其涂布用主要化学品却是比较一致的,其分类、作用及品种如表 11 所示。

表 11 涂布用化学品的类别、作用及品种

类别	主要作用	品种
粘料	提高颜料的粘结性(防止掉毛故障),提高适印性	主要有天然和合成两大品种
	提高涂料的流动性、耐水性、润滑性、色相等	分散剂、润滑剂、防腐剂、抗水剂、消泡剂

(7) 涂布用粘料

涂布粘料为生产涂布加工纸的必需化学品,它在涂料液中所起的作用为:使颜料相互粘结,并使颜料粘附于原纸;改善颜料的流动性和稳定性,改进印刷性能。

涂布粘料可分为天然与合成两大类。天然粘料主要有干酪素、淀粉和改性淀粉等;合成粘料主要有:丁苯胶乳、羧基丁苯胶乳、丙烯酸胶乳和丙醋酸胶乳等。目前美国涂布用粘料主要以羧基

化淀粉、丁苯胶乳、聚醋酸乙烯乳液为主,约占销售额的 80%~85%。日本以丁苯胶乳和淀粉为主,

其它有 PVA、聚偏氯乙烯及有机硅等。西欧以丙烯酸系高聚物胶乳、丁苯胶乳、聚醋酸乙烯胶乳为主。涂布用粘料的发展今后主要在合成胶乳和改性淀粉的研制上。研制的方向是：①适用于高速度涂布的要求，由 600~700m/min 发展为 1000~2000m/min；②在聚合制备粘料时，添加如 2-乙烯基吡啶等单体，以改善涂层的耐磨性、光泽度和适印性等性能。

目前，我国使用的涂布粘料有干酪素、改性淀粉、丁苯胶乳、羧基丁苯胶乳、丙烯酸系列胶乳。干酪素是由新鲜牛奶提炼制得，因产量少、价格贵，尤其是近年来引进的高浓高速刮刀涂布，这对干酪素来说有一定的局限性，同时由于价廉的改性淀粉的开发成功，其用量大幅度减少。目前我国开发的用于涂布的改性淀粉有河北晋县胜利淀粉厂生产的羧基淀粉 ACS、江苏泰县华光建材化工厂的 SSS-85 接枝淀粉。

合成粘料目前生产、研制情况见表 12 所示。目前国内合成胶粘剂的开发已趋于稳定化，尤其是丁苯胶乳、羧基丁苯胶乳和醋-丙胶乳的工艺生产技术已非常成熟，而且这两大系列合成胶乳已有专门用于涂布粘料的牌号。

表 12 国内合成粘料生产情况

产品名称	生产单位	用途
PC-01 纸品乳液	北京东方化工厂	作涂布粘料也可作表面施胶剂
HPC-01 纸品乳液	辽宁省海城市有机化工厂	原纸与纸板涂料的粘料，特别适于高速涂布机
VA-115 合成胶料	杭州市化工研究所	用于涂布纸和纸板的粘料
醋-丙共聚乳液	重庆市化工研究所	涂布用胶乳
交联型醋-丙乳液	北京东方化工厂	
PC-02S 纸品乳液	北京东方化工厂	涂布用粘料、主要为上海江南造纸厂配套

目前粘料是天然与合成配合使用，天然粘料能使纸结实且有防水性，而合成粘料使纸柔软并具有吸水性。因此，能否将两种矛盾的性质集于一种粘料上，是今后粘料开发的任务之一。

(2) 涂布用其他助剂

为了改善涂料的性能，如提高它的流动性、耐水性、润滑性、色相等需加入分散剂、抗水剂、防腐剂、消泡剂、润滑剂等各种辅助剂。为配合我国涂布加工纸引进生产线所需化学品的国产化，许多化工科研单位配合造纸厂努力开发研制新品种。有许多品种已实现了国产化，各种涂布加工用辅助剂的国内研制生产情况见表 13。

总体上讲，我国涂布用加工助剂已基本上实行国产化，但有待于提高质量，开发系列产品。

3 存在的问题及与国外发达国家的差距

3.1 品种少、产量小、产品专用性差

从产量、产值方面看，国外发达国家耗用造纸用精细化学品的金额一般占造纸用全部化学品的 14% 左右。美国 1990 年纸与纸板的总产量达 7151.9 万吨，耗用的造纸用精细化学品的资金高达 6.65 亿美元。而我国 1990 年纸和纸板产量为 1371.9 万吨，耗用的造纸用精细化学品的金额不足 2 亿人民币，与发达国家相比差距较远。

从品种上看，西欧 1987 年能提供 4538 个牌号的造纸用精细化学品；美国在 1984 年的品种数就达 400 余种；而我国目前仅为约 30 个品种近 200 个产品。而且其中不少品种尚处于开发应用阶段，还未达到产品成熟期。此外，从产品的自身质量看，我国目前开发或正在开发的绝大多数品种均停留在仿制国外同类产品的阶段。

从产品专用性看,亦存在许多问题,表现在:①我国目前造纸工业以非木材纤维为主要原料(估计在 65%),尤以草浆为主,而我国目前大量仿制的国外精细化学品均是针对木浆为主的体系制造的。②我国目前专用于造纸工业用的精细化学品未形成系列化,产品开发速度较慢。只停留在有限的几个常规品种上。

表 13 涂布加工用的辅助剂

类别	研制及生产单位
分散剂	
①无机分散剂:	
六偏磷酸钠	成都化工研究设计院
②有机分散剂:	
DC 分散剂	山东菏泽农药厂 湖北老河口助剂厂
DA 分散剂	江苏沙州东浆助剂厂
AM-C 分散剂	北京化工学院精细化工厂
CF 分散剂	常州市化工研究所
YH 分散剂	上海有机化工研究所
润滑剂	
SCD 润滑剂	北京市化工研究院 青岛胶南化肥厂 北京房山县建筑涂料厂 湖南郴州助剂厂
防腐剂	
纸防一号	烟台市化工研究所 烟台市化工厂
JHFF-1 号工业防腐剂	济南市化工研究所
杀菌防腐剂 PT	浙江省化工研究院
抗水剂	
JH 氨基抗水剂	济南市化工研究所
A 型造纸用抗水剂	天津市合成材料研究所
WR-1 交联剂	苏州助剂厂
消泡剂	
	吉林省石化研究设计院 江苏省化工研究所 杭州市化工研究所 安徽桐城县橡胶化工厂

3.2 产品应用技术的研究工作十分薄弱,跟不上市场的需求

从总体上看,我国造纸化学品的生产方兴未艾,许多品种正在开发之中。但已建成的大部分造纸化学品生产装置,都未真正达到大规模批量生产的水平。只是处于推广应用、试生产阶段,大规模装置的建立与效能的发挥,往往受到应用技术的制约。

国外发达国家一些造纸用精细化学品的生产厂非常重视应用研究,一般均有自己的产品应用技术开发部门,并拥有一批应用技术专家专门从事这项工作。如美国的 Hercules 公司,不仅在总公司,而且在英国的分公司也拥有较为完整的应用研究实验室。英国联合胶体公司除拥有应用实验室外,还有较为大型的造纸厂与造纸化学品的生产互相依托,共同发展。发达国家造纸化学品企业都认为:造纸化学品的研究工作以应用研究为目标,对用户来说,产品的性能远比其他化学组成重要。畅销的造纸化学品必须满足 3 个条件:①产品的质量提高;②提供优良的技术服务;③采用系统工程的方法设计产品。

“八五”期间,化工部很重视应用技术的开发,于 1990 年成立了造纸化学品技术开发中心。该中心现已拥有纸的测试仪器及静态和动态造纸化学品评价试验机,进行应用技术的研究,并

对推动全行业的发展起到很大的促进作用。“九五”期间应大力发展产品应用技术的研究工作。

3.3 主要品种在技术水平与科研开发方面与国外发达国家的差距

我国部份主要造纸用精细化学品与国外发达国家的差距见表 14。由表 14 可见,涂布加工纸用精细化学品与国外差距较小;其它品种方面,我国总体水平比国外落后 10~20 年,不少品种正在开发中。今后发展关键在于提高我国主要品种的开发水平,继续开发新产品以及加强应用技术研究。

4 知识产权保护和恢复关贸总协定缔约国地位对造纸精细化学品的影响

我国新的专利法和农业化学物质产品行政保护条例于 1993 年 1 月 1 日正式实施。其中专利法中对化学物质的保护从原先的方法保护延伸至产品保护。目前我国正待恢复关贸总协定缔约国地位,随着我国实行知识产权保护和恢复关贸总协定缔约国地位将会对我国造纸精细化学品技术开发和发展带来很大的影响。

表 14 我国部分主要造纸用精细化学品与国外发达国家的差距

类别	使用的现状及水平	国外发达国家现状	发展趋势	我国开发及使用情况
浆内施胶剂	大多数造纸厂仍以皂化松香施胶为主,少量使用强化松香胶、阴离子乳液松香及 AKD,处于日本 70 年代末水平	以高分散的乳液型松香施胶剂、AKD、ASA 为主。乳液松香已从酸性向近中性乳液松香系发展	纸厂向中性施胶工艺转化,发展改性 ASA,及中性施胶的阴离子松香乳液型施胶剂	阴离子乳液型松香施胶剂及 AKD 已进入生产推广应用阶段,应用技术尚待开发,且均未大量用于造纸工业,其余尚待开发
干、湿增强剂	以氧化淀粉、植物胶和三聚氰胺-甲醛树脂为主。PAM、PAE,改性淀粉已有一定的市场。处于国外发达国家 70 年代中期水平	以 PAM、改性淀粉、改性三聚氰胺-甲醛树脂及 PAE 为主	阳离子聚丙烯酰胺及其复配系列产品	PAE 已批量生产,部分改性淀粉已进入生产应用阶段,但广泛应用及系列化产品仍待开发;PAM 阳离子化已开发成功,但仍有不少问题尚待解决 增强剂与中性施胶剂的配套应用技术研究急待开发
改性淀粉	大量使用氧化淀粉,业已使用阳离子淀粉及阴离子淀粉,多元变性淀粉处于开发试产阶段,处于国外 70 年代水平	大量使用各类改性淀粉,尤其是阳离子淀粉	开发多元变性淀粉,接枝淀粉,并发展其它各类改性淀粉,使其与 PAM 等联合复配使用	阳离子、阴离子(磷酸酯)淀粉已建成若干生产装置,急待开发应用技术,多元变性淀粉仍处于开发阶段
助留、助滤剂	部份使用阴离子改性淀粉、CPAM,处于国外发达国家 70 年代末水平	大量使用各类改性淀粉,阳离子聚丙烯酰胺及两性聚丙烯酰胺	二元聚合物助留助滤体系,二元或多元微粒子-聚合物体系	国内仍有许多厂家未使用改性淀粉和 PAM,急待加强推广工作及应用技术研究
涂布助剂	由于大量引进生产线故均使用较为先进的精细化学品,各类涂布助剂基本实行国产化	主要品种: 羧基丁苯、聚丙烯酸酯类乳液,聚丙烯酸钠,硬脂酸钙,各类脱墨剂,消泡剂(以表面活性剂复配为主)	发展各类系列产品	基本实行国产化,仍有待于提高质量,稳定产品质量,开发系列产品

4.1 近期内会给我国的造纸用精细化学品造成较大的压力和困难

目前国外在造纸用精细化学品方面的开发十分活跃,品种的更新换代也比较快,不断有很多专利发表。而我国的开发主要品种几乎均停留在仿制改性国外产品的基础上。一些量大面广比较主要的品种如造纸用改性淀粉、纸张湿增强剂、高分散乳液松香施胶剂等等均是在查找相应的美国、日本等国产品基础上进行改性仿制的。例如造纸用施胶剂的日本特许及公开特许公报从 1986 年开始统计,每年以 30~40 篇专利的速度在增长,新品种、新方法不断涌现,若我国不迅速开发造纸精