



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101068986 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 17

(21) 申请号 200580040967. 1

D21H 17/16 (2006. 01)

(22) 申请日 2005. 11. 29

D21H 17/17 (2006. 01)

D21H 17/35 (2006. 01)

(30) 优先权数据

60/631, 171 2004. 11. 29 US

(56) 对比文件

WO 2004022847 A1, 2004. 03. 18, 说明书第
13 页第 29 至 40 行, 实施例 1.

WO 9841565 A1, 1998. 09. 24, 全文.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2007. 05. 29

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/EP2005/012750 2005. 11. 29

安郁琴 刘忠. 制浆造纸助剂 1. 中国轻工
业出版社, 2003, 181.

(87) PCT 申请的公布数据

W02006/058711 DE 2006. 06. 08

审查员 高蓓蓓

(73) 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 M·施密德 R·埃特尔 K·洛伦茨

R·迪利克-布伦青格尔

A·布罗克迈尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 张雪珍

(51) Int. Cl.

D21H 21/16 (2006. 01)

D21H 17/08 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

纸施胶剂

(57) 摘要

本发明涉及一种包含反应性施胶剂的稳定水分散体, 基于反应性施胶剂 5-100 重量% 具有至少 3mmol/g 碱性氮原子的基本线性含氮聚合物, 和 1-50 重量% 取代度至少 0.05 的阳离子淀粉的纸施胶剂。该纸施胶剂具有好的施胶效果和稳定的粘度。

1. 一种纸施胶剂,包含:
 - (a) 反应性施胶剂的稳定水分散体,
 - (b) 基于反应性施胶剂,5-100 重量%具有至少 3mmol/g 碱性氮原子的基本线性含氮聚合物,
 - (c) 基于反应性施胶剂,1-50 重量%取代度为至少 0.05 的阳离子淀粉。
2. 如权利要求 1 所要求的纸施胶剂,其中在含氮聚合物中至少 90 摩尔%碱性氮原子已质子化。
3. 如权利要求 2 所要求的纸施胶剂,其中通过与羧酸反应使所述碱性氮原子质子化。
4. 如权利要求 1-3 中任一项所要求的纸施胶剂,其中所述含氮聚合物为乙烯胺聚合物。
5. 如权利要求 4 所要求的纸施胶剂,其中所述乙烯胺聚合物为 N- 乙烯基甲酰胺的均聚物或共聚物,其 25-100 摩尔% N- 乙烯基甲酰胺单元已水解。
6. 如权利要求 1-3 中任一项所要求的纸施胶剂,其另外包含阴离子分散剂。
7. 如权利要求 5 所要求的纸施胶剂,其另外包含阴离子分散剂。
8. 如权利要求 1-3 中任一项所要求的纸施胶剂,其中所述反应性施胶剂选自:
 - (i) C₁₂-C₂₂ 烷基烯酮二聚物,
 - (ii) C₅-C₂₂ 烷基琥珀酸酐或 C₅-C₂₂ 链烯基琥珀酸酐,和
 - (iii) 有机异氰酸酯。
9. 如权利要求 8 所要求的纸施胶剂,其中所述有机异氰酸酯为异氰酸 C₁₂-C₃₆ 烷基酯。
10. 如权利要求 7 所要求的纸施胶剂,其中所述反应性施胶剂选自:
 - (i) C₁₂-C₂₂ 烷基烯酮二聚物,
 - (ii) C₅-C₂₂ 烷基琥珀酸酐或 C₅-C₂₂ 链烯基琥珀酸酐,和
 - (iii) 有机异氰酸酯。
11. 如权利要求 10 所要求的纸施胶剂,其中所述有机异氰酸酯为异氰酸 C₁₂-C₃₆ 烷基酯。
12. 如权利要求 1-3 中任一项所要求的纸施胶剂,其中所述水分散体基于分散体的总重量具有 1-50 重量%反应性施胶剂。
13. 如权利要求 10 或 11 所要求的纸施胶剂,其中所述水分散体基于分散体的总重量具有 1-50 重量%反应性施胶剂。
14. 一种制备如权利要求 6、7、10、11 和 13 中任一项所要求的纸施胶剂的方法,其中
 - a) 首先取阳离子淀粉和阴离子分散剂的水溶液,
 - b) 将反应性施胶剂和含氮聚合物以任何所需的顺序加入,以及
 - c) 使得到的混合物经受分散步骤。
15. 一种生产纸、纸板或卡片纸板的方法,其中将权利要求 1-13 中任一项所要求的纸施胶剂加入纤维素纤维的含水浆料中,并将纸浆沥干。
16. 权利要求 1-13 中任一项所要求的纸施胶剂在生产纸、纸板和卡片纸板中作为机内施胶剂的用途。
17. 权利要求 1-13 中任一项所要求的纸施胶剂在生产用于液体的卡片纸板包装中作为机内施胶剂的用途。

纸施胶剂

[0001] 本发明涉及一种包含反应性施胶剂的稳定水分散体的纸施胶剂,其制备方法及其在对纸、纸板和卡片纸板施胶中的用途。

[0002] 反应性施胶剂如烷基烯酮二聚物大量用于纸、纸板和卡片纸板机内施胶中。反应性施胶剂通常作为即用分散体市售。其通常包含阳离子聚合物如阳离子淀粉,或基本上赋予关于纤维素反应性施胶和/或作为保护胶体的合成阳离子聚合物。

[0003] 为确保施胶剂分散体适用,它们必须有足够稳定的粘度以使其保持可泵送和可稀释以加到造纸机上。在实践中,分散体通常在至多 40°C 下保持低粘度几周。由于胶体体系固有的不稳定性,这些要求难以满足。通常,分散体的粘度急剧增加直至不能再泵送或分散体凝结。分散体中的反应性施胶剂含量越高,问题越明显。

[0004] US-A-3, 223, 544 公开了包含阳离子淀粉作为保护胶体和阴离子分散剂作为稳定剂的烷基双烯酮 (AKD) 分散体。

[0005] WO-A-96/26318 公开了包含 N- 乙烯基吡咯烷酮和 N- 乙烯基咪唑的共聚物或基于聚乙烯亚胺的缩合物作为保护胶体的 AKD 分散体。

[0006] WO 2004/022847 公开了聚乙烯胺在含淀粉的 AKD 分散体中作为促进剂用于机内施胶的用途。

[0007] WO-A-98/41565 公开了包含含有氨基的聚合物与双烯酮的反应产物作为保护胶体的 AKD 分散体,其中含有氨基的聚合物由包含乙烯胺单元的聚合物、聚酰胺胺和用聚乙烯亚胺接枝的聚酰胺胺组成且聚合物与双烯酮的重量比为 10000 : 1-1 : 3。

[0008] 现有德国专利申请 DE 102004010447.6 公开了聚乙烯胺在反应性施胶剂水分散体中作为保护胶体的用途。分散体优选不含阳离子淀粉。

[0009] 本发明的目的是提供基于反应性施胶剂水分散体的纸施胶剂,其中纸施胶剂具有好的施胶效果和足够稳定的粘度。

[0010] 我们发现该目的根据本发明通过包含如下组分的纸施胶剂实现:

[0011] (a) 反应性施胶剂的稳定水分散体,

[0012] (b) 基于反应性施胶剂,5-100 重量%,优选 10-100 重量%,尤其是 20-50 重量%具有至少 5mmol/g 碱性氮原子的基本线性含氮聚合物,

[0013] (c) 基于反应性施胶剂,1-50 重量%,优选 3-25 重量%,尤其是 10-20 重量%取代度为至少 0.05,优选 0.05-0.5,尤其是 0.08-0.3,更优选 0.1-0.2 的阳离子淀粉。

[0014] 通常,本发明纸施胶剂包含基于纸施胶剂总重量 1-15 重量%反应性施胶剂。

[0015] 术语“稳定分散体”意指分散体在 40°C 下存储 4 周以上仍保持流体并且不凝结。

[0016] “线性聚合物”应理解为基本无支化和交联的聚合物。聚烯化亚胺,尤其是聚乙烯亚胺因其结构被叔氨基支化而不认为是“线性聚合物”。

[0017] “碱性氮原子”应理解为在水溶液中可由 Brønsted 酸质子化的那些氮原子。碱性氮原子尤其是伯氨基、仲氨基和叔氨基,其中优选伯氨基。在含氮聚合物中的碱性氮原子优选质子化至至少 90mmol%,尤其是基本定量的。质子化可通过与无机酸如盐酸、硫酸或磷酸反应而进行,但优选通过与羧酸反应而进行。适合的羧酸尤其为甲酸、乙酸、丙酸、草酸、

酒石酸、柠檬酸等。如果含氮聚合物用整个酸产生小于 5 的 pH, 则得到基本定量的质子化。

[0018] 根据本发明所用的含氮聚合物包含至少 3mmol/g, 优选至少 5mmol/g, 特别优选 7.5-23mmol/g, 最优选 12-18mmol/g 碱性氮原子。碱性氮原子在聚合物中的含量 ρ 可根据下面方程式计算:

$$[0019] \quad \rho = x_N / (x_N M_N + x_o M_o)$$

[0020] 其中 x_N 为具有碱性氮原子的单体 (如乙烯胺) 的摩尔分数, x_o 为不具有 (碱性) 氮原子的单体 (如乙烯基甲酰胺) 的摩尔分数, M_N 为具有碱性氮原子的单体的分子量以及 M_o 为不具有 (碱性) 氮原子的单体的分子量。术语“摩尔分数”在这里指聚合物的单体组成。

[0021] 含氮聚合物的平均分子量 M_w 例如为 500 至 1 千万, 优选 750 至 5 百万, 特别优选 1000 至 2 百万 (由光散射测定)。该摩尔质量范围例如相当于 K 值为 30-150, 优选 60-90 (根据 H. Fikentscher, 在 25°C、pH 为 7 以及聚合物浓度为 0.5 重量%下, 在浓度为 5 重量%的氯化钠溶液中测定)。

[0022] 适合的含氮聚合物包括 N- 乙烯基羧酰胺和 / 或 N- 乙烯基羧酰亚胺均聚物和共聚物的水解产物。在水解中, 酰基通过酸、碱或酶的作用从一些或所有聚合的 N- 乙烯基羧酰胺或 N- 乙烯基羧酰亚胺单元中除去, 形成乙烯胺单元。

[0023] 适合的 N- 乙烯基羧酰胺原则上为开链和环 N- 乙烯基羧酰胺。优选的 N- 乙烯基羧酰胺为开链 N- 乙烯基羧酰胺, 尤其是那些其水解得到伯胺的开链 N- 乙烯基羧酰胺。特别适合的 N- 乙烯基羧酰胺的实例为 N- 乙烯基甲酰胺、N- 乙烯基 -N- 甲基甲酰胺、N- 乙烯基乙酰胺、N- 乙烯基 -N- 甲基乙酰胺、N- 乙烯基 -N- 乙基乙酰胺和 N- 乙烯基丙酰胺, 尤其是 N- 乙烯基甲酰胺。适合的 N- 乙烯基酰亚胺的实例为 N- 乙烯基琥珀酰亚胺和 N- 乙烯基邻苯二甲酰亚胺。所述单体可独自或作为与另一个的混合物或与其他单体一起聚合。

[0024] 包含乙烯胺单元的聚合物在例如 US-A-4, 421, 602、S-A-5, 334, 287、EP-A-0 216 387、US-A-5, 981, 689、WO-A-00/63295 和 US-A-6, 121, 409 中公开。

[0025] 适合与 N- 乙烯基羧酰胺共聚的单烯属不饱和单体是所有可与之共聚的化合物。这些化合物的实例是具有 1-6 个碳原子的饱和羧酸的乙烯基酯如甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和丁酸乙烯酯, 以及乙烯基醚如 C_1 - C_6 烷基乙烯基醚如甲基乙烯基醚或乙基乙烯基醚。其它适合的共聚单体是烯属不饱和 C_3 - C_6 羧酸的酯、酰胺和腈, 例如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸乙酯, 丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺以及丙烯腈和甲基丙烯腈。

[0026] 其它适合的羧酸酯衍生于在每种情况下仅有一个 OH 基被酯化的二醇或聚亚烷基二醇, 例如丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丁酯和摩尔质量为 500-10000 的聚亚烷基二醇的丙烯酸单酯。

[0027] 其它适合的共聚单体为烯属不饱和羧酸的酰胺, 例如丙烯酰胺或甲基 丙烯酰胺和具有 1-6 个碳原子的烷基的单烯属不饱和羧酸的 N- 烷基单酰胺和二酰胺如 N- 甲基丙烯酰胺、N, N- 二甲基丙烯酰胺、N- 甲基甲基丙烯酰胺、N- 乙基丙烯酰胺、N- 丙基丙烯酰胺和叔丁基丙烯酰胺。

[0028] 其它适合的共聚单体为 N- 乙烯基吡咯烷酮、N- 乙烯基己内酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、N- 乙烯基咪唑和取代的 N- 乙烯基咪唑如 N- 乙烯基 -2- 甲基咪唑、N- 乙烯基 -4- 甲

基咪唑、N- 乙烯基 -5- 甲基咪唑或 N- 乙烯基 -2- 乙基咪唑, 以及 N- 乙烯基咪唑啉如 N- 乙基咪唑啉、N- 乙烯基 -2- 甲基咪唑啉和 N- 乙烯基 -2- 乙基咪唑啉。

[0029] 该共聚物优选包含至少 50 摩尔%至少一种以聚合单元形式掺入的 N- 乙烯基羧酰胺。共聚单体优选无酸基。

[0030] 为制备适合的聚乙烯胺, 优选起始于 N- 乙烯基甲酰胺的均聚物或起始于 N- 乙烯基甲酰胺共聚物, 例如与甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丙烯腈、N- 乙烯基己内酰胺、N- 乙烯基脲、N- 乙烯基吡咯烷酮或 C₁-C₆ 烷基乙烯基醚的共聚物, 然后其 N- 乙烯基甲酰胺单元水解成 N- 乙烯胺单元, 其中水解度达优选 25-100 摩尔%, 特别优选 50-100 摩尔%, 以及尤其优选 70-100 摩尔%。上述聚合物的水解通过已知方法, 通过酸、碱或酶的作用进行。当用酸作为水解剂时, 聚合物的乙烯胺单元以铵盐形式存在, 而在用碱水解的情况下形成游离氨基。

[0031] 乙烯胺聚合物优选以不含盐的形式使用。不含盐的水溶液例如可借助在适合的膜上超滤由上述含盐聚合物溶液而制备, 适合的膜例如阻断 1000-50000 道尔顿, 优选 10000-300000 道尔顿。

[0032] 优选乙烯胺聚合物是水解度为 25-100 摩尔%的乙烯胺均聚物和水解度为 25-100 摩尔%且在每种情况下的 K 值为 30-150, 尤其是 60-90 的乙烯基甲酰胺与乙酸乙烯酯、乙烯醇、乙烯基吡咯烷酮或丙烯酰胺的共聚物。

[0033] 作为选择, 包含具有含碱性氮原子的侧基的单体聚合单元的聚合物或其与不含(碱性)氮原子的单体的共聚物可以以适合的比例用作含氮聚合物。

[0034] 适合的具有含碱性氮原子的侧基的单体例如为烯丙胺; 碱性丙烯酸酯如丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、丙烯酸二乙氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯、丙烯酸二甲氨基丙酯、甲基丙烯酸二甲氨基丙酯、丙烯酸二乙氨基丙酯、丙烯酸二甲氨基丁酯和丙烯酸二乙氨基丁酯; 碱性(甲基)丙烯酰胺如二甲氨基乙基丙烯酰胺、二甲氨基乙基甲基丙烯酰胺、二乙氨基乙基丙烯酰胺、二乙氨基乙基甲基丙烯酰胺、二甲氨基丙基丙烯酰胺、二乙氨基丙基丙烯酰胺、二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺和二乙氨基丙基甲基丙烯酰胺。

[0035] 适合的不含(碱性)氮原子的单体为上述的那些。

[0036] 术语“阳离子淀粉”和“阳离子改性淀粉”在这里同义使用。适合的阳离子淀粉为市售的。初始淀粉可以为任何所需的淀粉种类, 如马铃薯淀粉、玉米淀粉、小麦淀粉、蜡质玉米淀粉和木薯淀粉。优选支链淀粉含量为多于 50 重量%, 优选 80-100 重量%的淀粉, 特别优选那些支链淀粉含量为至少 90 重量%的淀粉。

[0037] 可质子化或带阳离子电荷的基团例如尤其是二烷基氨基或三烷基氨基借助于化学反应结合到淀粉的一些游离羟基。适合的阳离子化试剂尤其是二烷基氨基烷基环氧化物和二烷基氨基烷基卤化物。除烷基之外, 阳离子试剂也可包含芳基。

[0038] 优选的阳离子化试剂例如为 N, N- 二甲氨基乙基氯化物、N, N- 二乙氨基乙基氯化物、N, N- 二甲氨基丙基氯化物、3- 二丁氨基 -1, 2- 环氧丙烷、2- 溴 -5- 二乙氨基戊烷氢溴化物、N-(2, 3- 环氧丙基) 哌啶、氯化 2, 3- 环氧丙基三甲基铵和 N, N-(2, 3- 环氧丙基) 甲基苯胺。除游离胺之外, 可使用盐酸盐或其他盐。

[0039] 初始淀粉和阳离子化试剂之间的反应优选在碱性介质中进行。待用试剂的比例取决于所需的取代度。取代度为阳离子基团与碳水化合物单元(即葡萄糖单元)的比率。其

可假设最大值为 3。

[0040] 适于本发明纸施胶剂的反应性施胶剂例如为 C_{12} - C_{22} 烷基烯酮二聚物, C_5 - C_{22} 烷基琥珀酸酐或 C_5 - C_{22} 链烯基琥珀酸酐, 异氰酸 C_{12} - C_{36} 烷基酯和 / 或有机异氰酸酯如异氰酸十二烷基酯、异氰酸十八烷基酯、异氰酸十四烷基酯、异氰酸十六烷基酯、异氰酸二十烷基酯和异氰酸癸酯。优选使用的机内施胶剂为烷基烯酮二聚物和长链烷基或链烯基琥珀酸酐。

[0041] 烷基烯酮二聚物的实例为十四烷基双烯酮、硬脂基双烯酮、月桂基双烯酮、棕榈基双烯酮、油基双烯酮、山萘基双烯酮或其混合物。具有不同烷基的烷基双烯酮如硬脂基棕榈基双烯酮、山萘基硬脂基双烯酮、山萘基油基双烯酮或棕榈基山萘基双烯酮也是适合的。优选使用硬脂基双烯酮、棕榈基双烯酮、山萘基双烯酮或者山萘基双烯酮和硬脂基双烯酮的混合物。适合用作活性施胶剂的取代的琥珀酸酐例如为癸烯基琥珀酸酐、正十八烯基琥珀酸酐、十二烯基琥珀酸酐和正十六烯基琥珀酸酐。

[0042] 本发明水分散体基于分散体的总重量通常具有 1-50 重量%反应性施胶剂。例如分散体的 C_{12} - C_{22} 烷基双烯酮的含量基于分散体的总重量为 1-50 重量%, 优选 5-35 重量%。当使用 C_5 - C_{22} 烷基或 C_5 - C_{22} 链烯基琥珀酸酐时, 其含量基于分散体的总重量例如为 1-25 重量%, 优选 2-10 重量%。

[0043] 为稳定反应性施胶剂在水相中的分散, 本发明纸施胶剂通常包含阴离子分散剂。阴离子分散剂在水分散体中的含量基于反应性施胶剂例如为 0.01-5 重量%, 优选 0.01-2.5 重量%, 非常特别优选 0.1-1 重量%。

[0044] 优选的阴离子分散剂选自以下缩合物:

[0045] (a) 萘磺酸和甲醛的缩合物,

[0046] (b) 苯酚、苯酚磺酸和甲醛的缩合物,

[0047] (c) 萘磺酸、甲醛和尿素的缩合物, 以及

[0048] (d) 苯酚、苯酚磺酸、甲醛和尿素的缩合物。

[0049] 阴离子分散剂可以以游离酸、碱金属盐或碱土金属盐和 / 或铵盐的形式存在。铵盐可衍生于氨以及伯胺、仲胺和叔胺, 例如二甲胺、三甲胺、己胺、环己胺、二环己基胺、乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺的铵盐是适合的。上述缩合物是已知的并在市场上有售。它们通过使所述组分缩合而制备, 也可以使用对应的碱金属盐、碱土金属盐或铵盐代替游离酸。适用于缩合的催化剂例如为酸如硫酸、对甲苯磺酸和磷酸。优选萘磺酸或其碱金属盐与甲醛以 1 : 0.1-1 : 2, 通常 1 : 0.5-1 : 1 的摩尔比缩合。用于制备苯酚、苯酚磺酸和甲醛的缩合物的摩尔比同样在上述范围内, 用苯酚和苯酚磺酸的任何所需混合物代替萘磺酸与甲醛缩合。除苯酚磺酸外, 也可以使用苯酚磺酸的碱金属盐和铵盐。如果需要的话, 上述起始原料另外可在尿素存在下进行缩合。例如基于萘磺酸或者基于苯酚和苯酚磺酸的混合物, 每摩尔萘磺酸或者每摩尔苯酚和苯酚磺酸的混合物使用 0.1-5 摩尔尿素。

[0050] 缩合物的摩尔质量例如为 800-100000, 优选 1000-30000, 尤其是 4000-25000。优选使用的阴离子分散剂例如通过用氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾或氨中和缩合物而得到的盐。盐的 pH 例如为 7-10。

[0051] 此外, 木素磺酸及其碱金属盐、碱土金属盐或铵盐适合用作阴离子分散剂。

[0052] 其它适合的阴离子分散剂为下列单体的两亲性共聚物:

[0053] (i) 疏水性单烯属不饱和单体, 和

[0054] (ii) 具有阴离子基团的亲水性单体, 例如单烯属不饱和羧酸、单烯属不饱和磺酸、单烯属不饱和膦酸或其混合物。

[0055] 适合的疏水性单烯属不饱和单体:

[0056] (a) 例如为具有 2-150 个碳原子的烯烃, 苯乙烯, α -甲基苯乙烯, 乙基苯乙烯, 4-甲基苯乙烯, 丙烯腈, 甲基丙烯腈, 单烯属不饱和 C_3 - C_5 羧酸和一元醇的酯, 丙烯酸或甲基丙烯酸与 C_1 - C_{24} 烷基胺的酰胺, 具有 2-24 个碳原子的饱和一元羧酸的乙烯基酯, 马来酸或富马酸与 C_1 - C_{24} 一元醇的二酯, 具有 3-24 个碳原子的醇的乙烯基醚或所述化合物的混合物。

[0057] 两亲性共聚物含有以聚合单元形式掺入的例如作为具有阴离子基团的亲水单体的单烯属不饱和 C_3 - C_{10} 羧酸或其酸酐、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸、乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸、乙烯基膦酸、所述单体的盐或其混合物作为亲水单体 (b)。

[0058] 特别优选包含以聚合单元形式掺入如下单体的且摩尔质量 M_w 为 1500-100000 的两亲性共聚物作为阴离子分散剂的施胶剂水分散体:

[0059] (a) 具有 4-12 个碳原子的 α -烯烃、苯乙烯或其混合物作为疏水单体, 和

[0060] (b) 马来酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸和具有 1-25 个碳原子的醇的单酯或这些醇的烷氧基化产物、马来酸的单酰胺、所述单体的盐或这些化合物的混合物作为具有阴离子基团的亲水单体。

[0061] 优选将马来酸酐与 C_4 - C_{12} 烯烃, 特别优选 C_8 烯烃如 1-辛烯和二异丁烯的共聚物用作阴离子分散剂。非常特别优选二异丁烯。马来酸酐与烯烃的摩尔比例例如为 0.9 : 1-3 : 1, 优选 0.95 : 1-1.5 : 1。这些共聚物优选以水解形式作为水溶液或分散体使用, 酸酐基以开放形式存在且优选一些或全部羧基被中和。将下列碱用于中和: 碱金属碱如氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠或碳酸钾, 碱土金属盐如氢氧化钙、碳酸钙或氢氧化镁, 氨, 伯胺, 仲胺或叔胺如三乙胺、三乙醇胺、二乙醇胺、乙醇胺和吗啉等。

[0062] 如果以游离酸形式的两亲性共聚物不充分水溶, 则它们以水溶性盐的形式使用; 例如, 使用相应的碱金属盐、碱土金属盐和铵盐。两亲性共聚物的摩尔质量 M_w 例如为 800-250000, 通常 1000-100000, 优选 3000-20000, 尤其是 1500-10000。两亲性共聚物的酸值例如为 50-500mgKOH/g 聚合物, 优选 150-300mgKOH/g 聚合物。

[0063] 本发明水分散体可以包含其它组分, 例如不与纤维素反应的疏水物质, 这些物质有助于改进稳定性且例如描述于 EP-A-437 764 和 EP-A-658 228 中。适合的不与纤维素反应的物质例如为脂肪酸、脂肪酰胺和脂肪酯和蜡。这些物质的实例为, 并不声称局限于此, 硬脂酸山萘酯、肉豆蔻酸硬脂醇酯、硬脂酸异十二烷基酯、碳酸二油酯、碳酸油酯、油基-N, N-二硬脂基氨基甲酸酯、石蜡、油酸二甘油酯、油酸三甘油酯和硬脂酸三甘油酯。

[0064] 此外, 本发明分散体可额外包含细碎的聚合物水散体, 该聚合物水分散体为用于纸的施胶剂。这些聚合物分散体例如公开于 EP-B-0 051 144、EP-B-0 257 412、EP-B-0 276 770、EP-B-0 058 313 和 EP-B-0 150 003 中。这些作为纸施胶剂的聚合物分散体例如可通过在 1 重量份共聚物溶液存在下在水溶液中聚合 1-32 重量份如下单体的混合物而得到:

[0065] (a) 苯乙烯、丙烯腈和 / 或甲基丙烯腈,

[0066] (b) C_1 - C_{18} 醇的丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯, 和 / 或饱和 C_2 - C_4 羧酸的乙烯基酯,

以及如果需要的话,

[0067] (c) 其它单烯属不饱可共聚的单体,如 W0-A-96/31650 及其引用文献所述。

[0068] 适合的 (a) 组单体为苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈或苯乙烯和丙烯腈的混合物或者苯乙烯和甲基丙烯腈的混合物。将 C_1 - C_{18} 醇的丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯,和 / 或饱和 C_2 - C_4 羧酸的乙烯基酯用作 (b) 组单体。优选将丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸丁酯如丙烯酸异丁酯、丙烯酸正丁酯和甲基丙烯酸异丁酯用作 (b) 组单体。(c) 组单体例如为丁二烯、异戊二烯、单烯属不饱和 C_3 - C_5 羧酸、丙烯酰胺基甲基丙烷磺酸、乙烯基磺酸钠、乙烯基咪唑、N- 乙烯基甲酰胺、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N- 乙烯基咪唑啉,以及阳离子聚合物如二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺或丙烯酸二甲氨基乙酯甲氯化物。每重量份共聚物使用 1-32 重量份包含组分 (a) 至 (c) 的单体混合物。组分 (a) 和 (b) 的单体可以任何所需比例共聚,例如以 0.1 : 1-1 : 0.1 的摩尔比共聚。如果需要的话,(c) 组单体用于改变共聚物的性能。制备这些额外聚合物分散体的细节可以在 W0-A-96/31650 及其引用文献中找到。

[0069] 如果将这些聚合物分散体用于本发明反应性施胶剂水分散体中,则优选这类聚合物分散体为包含阳离子聚合物如二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺和 / 或丙烯酸二甲氨基乙酯且与苯乙烯、丙烯腈、丁二烯和 / 或丙烯酸酯结合的那些。

[0070] 当使用这类聚合物分散体时,其含量基于反应性施胶剂通常为 25-300 重量%,优选 50-250 重量%,以及特别优选 75-200 重量%。

[0071] 此外,本发明涉及一种制备新型反应性施胶剂水分散体的方法。

[0072] 为制备施胶剂分散体,通常将反应性施胶剂加热至其熔点之上的温度并使其在剪切力作用下在水中以熔态乳化。液体链烯基琥珀酸酐可在室温下已经乳化。通过加入亲脂性物质如脂肪酸、蜡、树脂酸和树脂、脂肪酰胺或脂肪酯,如果需要的话,可使反应性施胶剂的熔点降低,从而改善得到的分散体的稳定性。

[0073] 例如,可首先取阳离子淀粉和阴离子分散剂的水溶液,然后以任何所需顺序将施胶剂和含氮聚合物加入,并使得到的混合物经受分散步骤。该分散步骤例如在 20-100°C,优选 40-90°C 下进行。施胶剂优选以熔化形式加入。还未证明首先取含氮聚合物以及加入阴离子分散剂是有利的。分散步骤中,使用本领域熟练技术人员已知的设备如高压均化器、胶体磨和超声分散器。将在每种情况下得到的分散体冷却。

[0074] 本发明纸施胶的粘度例如为 20-1000mPa. s,优选 100-500mPa. s (使用 Brookfield 粘度计在 22°C 下测量)。粘度在 40°C 下储存 4 周增加,优选至多小于紧邻制备之后的初始粘度值的两倍。在水分散体的制备中,pH 优选 3-4。一般得到施胶剂平均粒度为 100-3000nm,优选 250-2000nm 的施胶剂水分散体。

[0075] 本发明分散体作为机内施胶剂用于生产纸、纸板和卡片纸板。纸、纸板和卡片纸板通常通过将纤维素纤维浆料沥干而生产。适合的纤维素纤维为常用于此的所有类型纤维素纤维,例如由木浆得到的纤维素纤维和所有一年生植物得到的纤维。木浆例如包括磨木浆、热法机械浆 (TMP)、化学热磨机械浆 (CTMP)、压力磨木浆、半化学浆、高收率浆和盘磨机械浆 (RMP) 以及废纸。可以漂白或未漂白形式使用的化学浆也是适合的。这些化学浆实例为硫酸盐浆、亚硫酸盐浆和碱法浆。优选使用未漂浆,它也称为未漂硫酸盐法浆。所述纤维可以单独使用或以混合物使用。

[0076] 纤维素纤维浆料的 pH 例如为 4-8,优选 6-8。纸浆可在造纸机中分批或连续沥干。

[0077] 在沥干纸浆并干燥纸制品之后,所得机内施胶纸制品如纸、纸板和卡片纸板的纸张定量例如为 20-400g/m²,优选 40-220g/m²。

[0078] 另外优选将纸浆在助留剂存在下沥干。除阴离子助留剂或非离子助留剂如聚丙烯酰胺外,还优选将阳离子聚合物用作助留剂和助滤剂。结果是明显改进了造纸机的运转性能。

[0079] 可使用的阳离子助留剂为所有用于此的市售产品。这些产品例如为阳离子聚丙烯酰胺、聚二烯丙基二甲基氯化铵、高分子量聚乙烯胺、K 值大于 150 的高分子量聚乙烯胺、聚乙烯亚胺、摩尔质量大于 50000 的聚胺、用氮丙啶接枝以及如果合适的话交联的改性聚胺、聚醚酰胺、聚乙烯基咪唑、聚乙烯吡咯烷、聚乙烯基咪唑啉、聚乙烯基四氢吡喃 (pyrines)、聚(二烷氨基烷基乙烯基醚)、以质子化形式或以季铵化形式的聚((甲基)丙烯酸二烷氨基烷基酯),以及可由二元羧酸如己二酸得到的聚酰胺胺,以及聚亚烷基多胺如根据 DE-B-24 34 816 用氮丙啶接枝并用聚乙二醇二氯丙醇醚交联的二亚乙基三胺-胺或已与表氯醇反应而得到水溶性缩合物的聚酰胺胺,以及丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺与丙烯酸二烷氨基乙酯或甲基丙烯酸二甲氨基乙酯的共聚物,例如丙烯酰胺和盐酸盐形式或用氯代甲烷季铵化形式的丙烯酸二烷氨基乙酯的共聚物。其它适合的助留剂为所谓包含阳离子聚合物如阳离子淀粉和细碎硅石的微粒体系,或包含阳离子聚合物如阳离子聚丙烯酰胺和膨润土的微粒体系。

[0080] 用作助留剂的阳离子聚合物的 Fikentscher K 值例如大于 150(在聚合物浓度为 0.5 重量%、25℃的温度和 pH 为 7 下,在浓度为 5%的氯化钠水溶液中测量)。它们的用量基于干纤维素纤维优选为 0.01-0.3 重量%。

[0081] 如果需要的话,可在纸页形成前在纸浆中加入其它助剂,例如本领域技术人员由文献已知的那些助剂。这些助剂例如为固定剂、补强剂和消泡剂。

[0082] 此外,本发明涉及新型纸施胶剂作为机内施胶剂在生产纸、纸板和卡片纸板中的用途。

[0083] 本发明还涉及本发明纸施胶剂在生产纸、纸板、卡片纸板和用于液体的卡片纸板包装中作为机内施胶剂的用途。

[0084] 下列实施例阐述本发明而不是限制本发明。

[0085] 除非本文明显另有说明,实施例中的百分数为重量百分数。根据 H. Fikentscher, Cellulose-Chemie 13(1932),第 58-64 页和第 71-74 页,在 25℃的温度和 pH 为 7 下,在 0.5 重量%的聚合物浓度下在浓度为 5%的氯化钠水溶液中测量 K 值。聚合物分散体的分散颗粒的平均粒径同时通过使用带有小体积模件的 LS 230 型 Coulter 设备通过弗朗霍菲衍射 (Fraunhofer diffraction) 测定和通过电子显微术测定。使用 Brookfield 粘度计在 22℃的温度下测量粘度。

[0086] 实施例

[0087] 浮墨时间

[0088] 浮墨时间(以分钟测量)为根据 DIN 53 126 测试墨水 50%透过测试纸张所需的时间。

[0089] 吸水率

[0090] 根据 DIN 53 132 通过将纸页在水中存放 60 秒而测定。以 g/m² 表示吸水率。

[0091] 边缘渗透性

[0092] 在纸页的两边都用粘胶带覆盖,不要有条纹。然后由其割出 $25 \times 75\text{mm}$ 的试片。将这些试片浸在 70°C 的浓度为 30% 的过氧化氢浴中或浸在 25°C 的浓度为 3% 的乳酸浴中。通过干试片和浸在浴中的试片的差重测定边缘渗透性。

[0093] 聚乙烯胺 1

[0094] 通过水解聚 N- 乙烯基甲酰胺而得到阳离子聚合物, K 值为 50, 水解度为 95 摩尔%, 即它是包含约 95 摩尔% 乙烯胺单元和约 5 摩尔% 乙烯基甲酰胺单元的聚合物。用甲酸将聚合物的 pH 调为 3.7。

[0095] 聚乙烯胺 2

[0096] 通过水解聚 N- 乙烯基甲酰胺而得到阳离子聚合物, K 值为 45, 水解度为 95 摩尔%, 即它是包含约 75 摩尔% 乙烯胺单元和约 25 摩尔% 乙烯基甲酰胺单元的聚合物。用甲酸将聚合物的 pH 调为 3.7。

[0097] 实施例 1

[0098] 将 30 重量份浓度为 5 重量% 的阳离子淀粉溶液 (用 N,N- 二甲氨基乙基氯化物改性的淀粉, DS 0.1) 加热到 95°C , 搅拌入 5.7 重量份浓度为 5 重量% 的萘磺酸 / 甲醛缩合物钠盐溶液, 混合物与 19.3 重量份水混合, 并然后加入 90°C 下 20 重量份熔化的 $\text{C}_{16}\text{-C}_{18}$ 烷基烯酮二聚物。在 90°C 下将 25 重量份浓度为 12 重量% 的聚乙烯胺 1 水溶液加到得到的乳液中。

[0099] 将混合物通过高压均化器在 100 巴和 75°C 下双道 (two passes) 均化并用冰迅速冷却。

[0100] 得到的分散体粘度为 $80\text{mPa} \cdot \text{s}$ (22°C), 以及平均粒度为 $1.3 \mu\text{m}$ 。在 40°C 下储存 4 周后, 分散体的粘度为 $120\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

[0101] 实施例 2

[0102] 重复实施例 1, 但向起初取的阳离子淀粉溶液中先加入萘磺酸 / 甲醛缩合物钠盐溶液并然后加入聚胺 1。将熔化的烷基烯酮二聚物加入混合物中。

[0103] 其后, 乳化用高速搅拌器进行并且均化如描述的在高压均化器中双道进行。

[0104] 得到的分散体粘度为 $100\text{mPa} \cdot \text{s}$ (22°C), 以及平均粒度为 $1.5 \mu\text{m}$ 。在 40°C 下储存 4 周后, 分散体的粘度为 $180\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

[0105] 对比例 3

[0106] 重复实施例 1, 但向起初取的阳离子淀粉溶液中先加入聚乙烯胺 1 并然后加入萘磺酸 / 甲醛缩合物钠盐溶液。将熔化的烷基烯酮二聚物加入混合物中。

[0107] 其后, 乳化用高速搅拌器进行并且均化如描述的在高压均化器中双道进行。

[0108] 得到的分散体粘度为 $250\text{mPa} \cdot \text{s}$ (22°C), 以及平均粒度为 $2.5 \mu\text{m}$ 。在 40°C 下储存 4 周后, 分散体凝结并已变成固体。

[0109] 实施例 4

[0110] 重复实施例 1, 但使用 22 重量份浓度为 18 重量% 的聚乙烯胺 2 溶液代替聚乙烯胺 1 溶液。

[0111] 得到的分散体粘度为 $150\text{mPa} \cdot \text{s}$ (22°C), 以及平均粒度为 $1.4 \mu\text{m}$ 。在 40°C 下储存 4 周后, 分散体的粘度为 $300\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

[0112] 对比例 5

[0113] 重复实施例 4,但在均化和冷却之后加入聚乙烯胺 2。

[0114] 得到的分散体粘度为 250mPa. s (22℃),以及平均粒度为 2.8 μm。在 40℃下储存 4 周后,分散体已变成固体。

[0115] 对比例 6

[0116] 将 50 重量份浓度为 5 重量%的阳离子淀粉溶液 (DS 0.1) 加热到 95℃,搅拌入 5.7 重量份浓度为 5 重量%的萘磺酸 / 甲醛缩合物钠盐溶液,混合物与 24.3 重量份水混合,并然后加入 90℃下 20 重量份熔化的 C₁₆-C₁₈ 烷基烯酮二聚物并用高速搅拌器进行乳化。

[0117] 使混合物通过高压均化器在 100 巴和 75℃下双道均化并用冰迅速冷却。

[0118] 得到的分散体粘度为 50mPa. s (22℃),以及平均粒度为 1.4 μm。在 40℃下储存 4 周后,分散体的粘度为 130mPa. s。

[0119] 对比例 7

[0120] 将 52.3 重量份软化水加热到 90℃,搅拌入 5.7 重量份浓度为 5 重量%的萘磺酸 / 甲醛缩合物钠盐溶液并然后加入 22 重量份浓度为 18 重量%的聚乙烯胺 2 溶液。在 90℃下向混合物中加入 90℃下 20 重量份熔化的 C₁₆-C₁₈ 烷基烯酮二聚物并用高速搅拌器进行乳化。

[0121] 将混合物通过高压均化器在 100 巴和 75℃下双道均化并用冰迅速冷却。

[0122] 得到的分散体粘度为 40mPa. s (22℃),以及平均粒度为 0.9 μm。在 40℃下储存 4 周后,分散体的粘度为 900mPa. s。

[0123] 对比例 3 和 5 显示如果先加入含氮聚合物 (对比例 3) 或在分散步骤之后加入的话 (对比例 5) 则得不到稳定的分散体。对比例 6 和 7 显示不包含含氮聚合物 (对比例 6) 或不包含阳离子淀粉 (对比例 7) 的分散体在 40℃下储存 4 周粘度增加。

[0124] 应用实施例

[0125] 应用实施例 1

[0126] 在每种情况下基于干纤维素纤维混合物,将表 1 所示量的上述分散体,20 重量%碳酸钙,0.6 重量%阳离子玉米淀粉和 0.04 重量%阳离子聚丙烯酰胺 (Polymin[®] KE2020)

作为助留剂加入纸浆,该纸浆的稠度为 8g/1 且包含完全漂白的 70%松木硫酸盐浆和 30%桦木硫酸盐浆的混合物,游离度为 35° (Schopper-Riegler)。将混合物的 pH 调至 7。然后在 Rapid-K[®] then 纸页成形器上加工混合物而得到纸张定量为 80g/m² 的纸页。然后将纸页在蒸汽加热的烘缸中在 90℃下干燥至水含量为 7%。紧接干燥之后,测定纸页的吸水率。然后将纸页在 25℃和 50%的相对湿度下储存 24 小时。然后重复测量。所得结果示于表 1。

[0127] 表 1

分散体	烷基双烯酮 [重量%],基于干纸浆	紧接干燥 之后, Cobb 60 (g/m ²)	24h 后, Cobb 60 (g/m ²)	24h 后,浮墨 时间 (分钟)
实施例 1	0.9	32	24	50
实施例 2	0.9	34	23	55
对比例 3	0.9	42	25	55
实施例 4	0.9	30	22	60
对比例 5	0.9	36	24	45
对比例 6	0.9	55	25	42

对比例 7	0.9	35	25	49
-------	-----	----	----	----

[0128] 应用实施例 2

[0129] 在每种情况下基于干纤维素纤维混合物,将表 2 所示量的上述分散体,0.6 重量%阳离子玉米淀粉和 0.04 重量%阳离子聚丙烯酰胺 (Polymin® KE2020) 作为助留剂加入纸浆中,该纸浆的稠度为 8g/l 且包含 100%废纸。将混合物的 pH 调至 7。然后在 Rapid-Köthen 纸页成形器上加工混合物,得到纸张定量为 100g/m² 的纸页。然后将纸页在蒸汽加热的烘缸中在 90℃下干燥至水含量为 7%。然后将纸页在 25℃和 50%的相对湿度下储存 24 小时。然后重复测量。所得结果示于表 2。

[0130] 表 2

分散体	烷基双烯酮 [重量%],基	于干纸浆	24h 后, Cobb 60 (g/m ²)	24h 后,浮墨时间(分钟)
实施例 1	1.3		29	55
实施例 2	1.3		30	52
对比例 3	1.3		36	45
实施例 4	1.3		30	53
对比例 5	1.3		35	40
对比例 6	1.3		42	33
对比例 7	1.3		29	47

[0131] 应用实施例 3

[0132] 在每种情况下基于干纤维素纤维混合物,将表 3 所示量的上述分散体,20 重

量%碳酸钙,0.75 重量%阳离子玉米淀粉和 0.04 重量%阳离子聚丙烯酰胺 (Polymin[®] KE2020) 作为助留剂加入纸浆中,该纸浆的稠度为 8g/l 且包含完全漂白的 70%松木硫酸盐浆和 30%桦木硫酸盐浆的混合物,其游离度为 35° (Schopper-Riegler)。将混合物的 pH 调至 7。然后在 Rapid-K_Ö then 纸页成形器上加工混合物,得到纸张定量为 150g/m² 的纸页。然后将纸页在蒸汽加热的烘缸中在 90℃下干燥至水含量为 7%。然后在纸页的两边都用粘胶带覆盖,不要有条纹。然后从纸页割出 25×75mm 的试片。将试片浸在 70℃的浓度为 30%的过氧化氢浴中。通过差重测定边缘渗透性。所得 结果示于表 3。

[0133] 表 3

分散体	烷基双烯酮 [重量 %], 基于干纸浆	过氧化物中的边缘 渗透性 (kg/m ²)
实施例 1	2.0	1.25
实施例 2	2.0	1.30
对比例 3	2.0	1.70
实施例 4	2.0	1.25
对比例 5	2.0	1.51
对比例 6	2.0	2.71
对比例 7	2.0	1.75