



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 235 819** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **D 21 H 23/02, 21/16, C 08 F**
2/24//D 21 H 17:46, 17:55, 17:58,
17:71

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 2001123673/12, 12.01.2000

(24) Дата начала действия патента:
12.01.2000ii.1-27

(30) Приоритет: 26.01.1999 GB 9901597.6

(43) Дата публикации заявки: 20.06.2003

(46) Дата публикации: 10.09.2004

(56) Ссылки: RU 2109099 C1, 20.04.1998.
DE 3047688 A1, 22.07.1982.
US 4904727 A, 27.02.1990.
JP 57108103 A, 06.07.1982.
GB 1491091 A, 09.11.1977.
EP 0400410 A2, 05.12.1990.
US 3498943 A, 03.03.1970.
RU 2094443 C1, 27.10.1997.
SU 1430438 A1, 15.10.1988.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 27.08.2001

(86) Заявка РСТ:
EP 00/00160 (12.01.2000)

(87) Публикация РСТ:
WO 00/44983 (03.08.2000)

(98) Адрес для переписки:
107078, Москва, Красноворотский пр-д 3
стр.1, комн.311-313, "Искона-II", Е.А.Гавриловой

(72) Изобретатель: ДОННЕЛЛИ Симон (GB),
СТОКВЕЛЛ Джон Роберт (GB), ПЛОНКА Джон
(GB)

(73) Патентообладатель:
Циба Спешиалти Кемикалз Уота Тритментс
Лимитед (GB)

(74) Патентный поверенный:
Гаврилова Елена Аркадьевна

(54) **ВОДНЫЕ СОСТАВЫ ПОЛИМЕРНЫХ ЭМУЛЬСИЙ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ПРОКЛЕЙКИ БУМАГИ**

(57)

Способ касается проклейки поверхности сформированного бумажного или картонного полотна или целлюлозной суспензии, а также улучшения пригодности для печатания листа бумаги с помощью состава и может быть использован в целлюлозно-бумажной промышленности. Состав содержит водную дисперсию полимерных частиц со степенью дисперсности до 1 мкм, предпочтительно 80-200 нм. Полимерные частицы содержат нерастворимую в воде полимерную матрицу, состоящую из этиленненасыщенного мономера или смеси этиленненасыщенных мономеров. На поверхности полимерных частиц расположен олигомер, образованный

из смеси мономеров, содержащей (мет)акриламид и органический меркаптан, предпочтительно додецилмеркаптан. Олигомер в составе может дополнительно содержать этиленненасыщенный мономер, включающий группу третичного амина или группу четвертичного аммония, предпочтительно диметиламиноэтилметакрилат и другие этиленненасыщенные мономеры, предпочтительно акриловую кислоту или малеиновый ангидрид. Техническим результатом является улучшение водонепроницаемости, белизны и пригодности для печатания обработанной бумаги. 3 н.п. и 24 з.п. ф-лы, 6 табл.



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 235 819** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **D 21 H 23/02, 21/16, C 08 F**
2/24//D 21 H 17:46, 17:55, 17:58,
17:71

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2001123673/12, 12.01.2000

(24) Effective date for property rights:
12.01.2000с1. 1-27

(30) Priority: 26.01.1999 GB 9901597.6

(43) Application published: 20.06.2003

(46) Date of publication: 10.09.2004

(85) Commencement of national phase: 27.08.2001

(86) PCT application:
EP 00/00160 (12.01.2000)

(87) PCT publication:
WO 00/44983 (03.08.2000)

(98) Mail address:
107078, Moskva, Krasnovorotskij pr-d 3
str.1, komn.311-313, "Iskona-II", E.A.Gavrilovoj

(72) Inventor: DONNELLI Simon (GB),
STOKVELL Dzhon Robert (GB), PLONKA Dzhon
(GB)

(73) Proprietor:
Tsiba Speshialti Kemikalz Uota Tritments
Limited (GB)

(74) Representative:
Gavrilova Elena Arkad'evna

(54) **AQUEOUS COMPOSITIONS OF POLYMER EMULSIONS AND THEIR USE FOR SIZING PAPER**

(57) Abstract:

FIELD: paper-and-pulp industry.

SUBSTANCE: invention concerns sizing surface of formed paper or cardboard sheet, or cellulose pulp, as well as for printing paper sheet with the aid of claimed composition. The latter contains aqueous dispersion of polymer particles with degree of dispersity up to 1 mcm, preferably 80 to 200 nm. Polymer particles contain water-insoluble polymer matrix composed of ethylenically unsaturated monomer or mixture of such monomers. Surface of polymer

particles is covered by oligomer formed from mixture of monomers containing (meth)acrylamide and organic mercaptan, preferably dodecylmercaptan. Oligomer may additionally contain ethylenically unsaturated monomer including tertiary amine or quaternary ammonium group, preferably dimethylaminoethyl methacrylate, and other ethylenically unsaturated monomers, preferably acrylic acid or maleic anhydride.

EFFECT: increased waterproofness, whiteness, and capacity of printing treated paper.
26 cl, 6 tbl, 6 ex

Настоящее изобретение относится к новым составам, содержащим водную дисперсию нерастворимых в воде полимерных частиц, при этом полимерные частицы содержат на своей поверхности олигомерное соединение. Данное изобретение также охватывает способ проклейки бумаги и способ повышения пригодности бумаги для печатания.

Известно получение дисперсий нерастворимых в воде полимерных частиц путем эмульсионной полимеризации или суспензионной полимеризации. В таких способах нерастворимый в воде мономер или смесь мономеров обычно диспергируют в водную дисперсионную среду с образованием капель мономера. При водной эмульсионной полимеризации или водной суспензионной полимеризации обычная практика заключается в использовании поверхностно-активных ингредиентов, таких как эмульгаторы, поверхностно-активные вещества или стабилизаторы полимеризации. Обычно такие соединения имеют высокий гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) так, чтобы соединение могло разделяться в водной дисперсионной среде.

Известно использование олигомерных соединений в качестве эмульгаторов или стабилизаторов полимеризации при эмульсионной полимеризации нерастворимых в воде мономеров, таких как стирол, акрилонитрил, этилакрилат и бутилакрилат и т. д. Такие составы получают в виде каучука или пластмассовых латексов, из которых можно получить полимерное твердое тело. Такие составы, как правило, получали для изготовления продуктов, обладающих низкой вязкостью и пониженными пенообразующими характеристиками и способных образовывать пригодный твердый каучук или пластмассы.

В области изготовления бумаги и картона стандартная практика заключается в проклейке бумаги как в массе, так и снаружи. Проклеивающее вещество придает бумаге или картону гидрофобность и повышает сопротивление прониканию жидкости, особенно воды. Проклейка в массе обычно достигается за счет введения проклеивающего вещества в бумажную массу перед обезвоживанием на сетке бумагоделательной машины. Проклеивающим веществом может быть неакционноспособный клей, такой как канифольный клей, однако чаще - акционноспособный клей, такой как алкенил янтарный ангидрид (ASA). ASA легко диспергирует на всем протяжении целлюлозной суспензии и химически взаимодействует с целлюлозой и поэтому обычно считается очень эффективным проклеивающим веществом. Однако вследствие реакционной способности ASA и легкости, с которой он гидролизует, водные проклеивающие эмульсии обычно готовят in situ. Если гидролиз групп ангидрида ASA происходит в какой-либо значительной степени до нанесения клея, это может привести к смолистым отложениям, которые навредили бы образованию бумаги, а в некоторых случаях остановили бы изготовление бумаги. Поэтому при нанесении акционноспособного клея следует соблюдать осторожность.

Известно использование различных

гидрофобных веществ, таких как воски и водорастворимые полимеры и реакционноспособные клеи, такие как ASA, в качестве составов для проклейки бумажной поверхности. Обычно такие составы получают в виде водных дисперсий или эмульсий и смешивают с другими веществами, такими как крахмал, перед нанесением на бумажное полотно у клеильного пресса. Важно придать правильную степень гидрофобности и тем самым водонепроницаемость без снижения степени белизны бумаги. Часто случается, что изделие, обладающее оптимальной гидрофобностью, значительно снижает степень белизны. Часто бывает необходимо найти компромисс между гидрофобностью и степенью белизны, при котором выбранное изделие не ухудшает в значительной мере степень белизны и обладает достаточной водонепроницаемостью. Если изделия придают бумаге максимальную водонепроницаемость, процесс проявления изображений во время печатания обычно улучшается. Однако любое значительное снижение степени белизны бумаги означало бы также плохую контрастность между бумагой и изображением на ней.

Поэтому было бы желательно получить состав для проклейки бумаги, который придает значительно лучшие характеристики гидрофобности и пригодности для печатания и не снижает в значительной мере степень белизны бумаги или картона.

Из патента RU 2109099, D 21 N 21/16, 1998 г. известен способ проклейки бумаги или картона, в котором поверхность сформованного бумажного или картонного полотна или целлюлозную суспензию для изготовления бумаги или картона перед обезвоживанием проклеивают составом, содержащим ангидрид циклической дикарбоновой кислоты и амфотерный полимер на основе акриламида.

Из патента DE 3047688, C 08 F 220/34, 1982 г. известен способ улучшения пригодности для печатания листа бумаги путем нанесения на поверхность сформованного бумажного листа состава, содержащего олигомер, образованный из смеси мономеров, содержащей:

- 1,5-10 моль, по меньшей мере, этиленненасыщенного мономера;
- 1 моль, по меньшей мере, азотсодержащего мономера, содержащего аминогруппу или группу четвертичного аммония;
- 0,5-1,5 моль, по меньшей мере, этиленненасыщенной карбоновой кислоты.

Из патента US 4904727, C 08 F 220/12, 1990 г. известен состав, содержащий водную дисперсию полимерных частиц диаметром от 15 до 200 мкм, включающих полиуретан, модифицированный мономерной смесью, содержащей:

- 5-95 вес.% акрилонитрила, метакрилонитрила или ненасыщенного стирола;
- 5-95 вес.% эфира акриловой и/или метакриловой кислоты.

В соответствии с настоящим изобретением предлагается способ проклейки бумаги или картона, в котором состав (A) наносят, по крайней мере, на:

- 1) поверхность сформованного бумажного или картонного полотна, или

2) в целлюлозную суспензию перед обезвоживанием,

при этом состав (А) содержит водную дисперсию полимерных частиц, имеющих степень дисперсности до 1 мкм, причем полимерные частицы содержат нерастворимую в воде полимерную матрицу, состоящую из этиленненасыщенного мономера или смеси этиленненасыщенных мономеров, а на поверхности полимерных частиц расположен олигомер, образованный из смеси мономеров, содержащей:

(а) (мет)акриламид и

(б) органический меркаптан или органический сульфон.

Обнаружено, что нанесение состава (А) на бумажную массу перед обезвоживанием на сетке бумагоделательной машины приводит к получению эффективной бумаги, клееной в массе. Состав (А) можно наносить в виде беспримесной полимерной дисперсии путем однократного добавления в бумажную массу или можно объединять, например, с веществами для повышения удерживаемости наполнителя, веществами для повышения степени обезвоживания или веществами для повышения прочности. Часто бывает предпочтительным наносить состав в виде композиции в предварительно сваренном крахмале. Обычно композиция содержит 90,0-99,5 мас.% крахмала и 0,5-10,0 мас.% полимерных частиц, предпочтительно 92,5-97,5 мас.% крахмала и 2,5-7,5 мас.% полимерных частиц, более предпочтительно 95,0-97,5 мас.% крахмала и 2,5-5 мас.% полимерных частиц, в расчете на общую сухую массу крахмала и полимерных частиц. С удивлением обнаружено, что такой состав можно использовать для формирования клееной в массе бумаги, обладающей превосходными свойствами.

Состав (А) особенно пригоден для поверхностной проклейки бумаги и придает бумаге уникальные свойства. Будучи составной частью способа проклейки бумаги или картона, предлагаемый состав (А) наносится на поверхность бумаги или картона. Часто предпочитают наносить состав в виде композиции в предварительно сваренном крахмале. Обычно композиция содержит 90,0-99,5 мас.% крахмала и 0,5-10,0 мас.% полимерных частиц, предпочтительно 92,5-97,5 мас.% крахмала и 2,5-7,5 мас.% полимерных частиц, более предпочтительно 95,0-97,5 мас.% крахмала и 2,5-5 мас.% полимерных частиц, в расчете на общую сухую массу крахмала и полимерных частиц. Хотя состав (А) было бы желательно наносить в виде смеси с крахмалом, он также может наноситься в виде беспримесной водной дисперсии полимерных частиц. Помимо соединения состава (А) с крахмалом, желательно привносить другие компоненты, обычно привносимые во время поверхностной проклейки, такие как оптические отбеливающие вещества (ООВ). Обычно беспримесный состав наносится в клеильном прессе в целях достижения максимальных преимуществ описываемого в данном изобретении способа проклейки.

В предлагаемом способе проклейки бумаги или картона состав предпочтительно содержит водную дисперсию полимерных частиц, имеющих степень дисперсности до 1 мкм, причем полимерные частицы содержат

нерастворимую в воде полимерную матрицу и на поверхности олигомер, образованный из смеси мономеров, содержащей

(а) (мет)акриламид,

5 (б) органический меркаптан или органический сульфон,

(в) этиленненасыщенный мономер, содержащий группу третичного амина, или группу четвертичного аммония, и

(г) необязательно другие мономеры.

10 Олигомер, содержащийся в составе, используемом в способе проклейки бумаги, может включать в себя любой органический меркаптан или органический сульфон, однако, как правило, предпочтительны C₁-C₂₀ - по

15 выбору замещенные алкилмеркаптаны, C₁-C₂₀ - по выбору замещенные алкилсульфоны, по выбору замещенные C₅-C₇-циклоалкилмеркаптаны, по выбору замещенные ароматические меркаптаны, по выбору замещенные

20 C₅-C₇-циклоалкилсульфоны или по выбору замещенные ароматические сульфоны. Более предпочтительны C₈-C₂₀-алкилмеркаптаны,

C₅-C₇-циклоалкилмеркаптаны, ароматические меркаптаны,

25 C₈-C₂₀-алкилсульфоны, C₅-C₇-циклоалкилсульфоны или

ароматические сульфоны. Особенно предпочтителен или додецилмеркаптан, или додецилсульфон. Пригодные замещенные алкилмеркаптаны включают

30 3-меркаптопропановую кислоту, 2-меркаптоэтанол, тогда как 2-сульфонилэтанол и 3-сульфонилпропановая кислота являются

35 пригодными замещенными алкилсульфонами. Количество органического меркаптана или органического сульфона, используемого в олигомере, обычно составляет до 10 мол.%. При получении олигомера возможно

использование более чем одного органического меркаптана и/или органического сульфона, хотя объединенные молярные отношения органического

40 меркаптана (меркаптанов) и/или органического сульфона (сульфонов), как правило, составляют до 10 мол.%. Предпочтительно уровень содержания соединений органического меркаптана или органического сульфона находится в

45 пределах 2,5-5 мол.%. В способе проклейки бумаги или картона олигомер содержит любые этиленненасыщенные соединения третичного амина или четвертичного аммония, однако соединения предпочтительно представлены

50 формулой (1) $CH_2=CR-Q$ (1), где Q обозначает -C(O)-Z-A-, -CH₂-N⁺R₁R₃CH₂CR=CH₂X⁻ или -CH₂NR₁CH₂CR=CH₂, Z обозначает -O- или -NH-, A обозначает -C_nH_{2n}-B, n обозначает целое число от 1 до 4,

55 B обозначает -NR₁R₂ или -N⁺R₂R₃X⁻, R обозначает -H или -CH₃, R₁ обозначает C₁-C₄-алкил, R₂ обозначает C₁-C₄-алкил, R₃ обозначает -H или C₁-C₈-алкил, C₅-C₇-циклоалкил или бензил и

60

X⁻ обозначает анион, предпочтительно галогенид, наиболее предпочтительно хлорид.

Предпочтительными этиленненасыщенными соединениями третичного амина или этиленненасыщенными соединениями четвертичного аммония являются, например, диметиламиноэтил(мет)акрилат, его кислая аддитивная соль или соль четвертичного аммония, предпочтительно диметиламиноэтил(мет)акрилат, четвертичная аммониевая соль метилхлорида или диметиламиноэтил(мет)акрилат, четвертичная аммониевая соль бензилхлорида.

Обычно уровень этиленненасыщенных соединений третичного амина или этиленненасыщенных соединений четвертичного аммония, вводимых в олигомер, составляет до 10 мол.%. Предпочтительно эти соединения присутствуют в олигомере в количествах 2,5-5 мол.%.

Олигомерное соединение обычно содержит более высокие уровни компонентов акриламида или метакриламида. Например, молярное отношение (мет)акриламида обычно составляет, по меньшей мере, 85 мол.% и предпочтительно, по меньшей мере, 90 мол.%. Как правило, молярное отношение (мет)акриламида составляет от 90,0 до 97,5 мол.%, предпочтительно от 92,5 до 95 мол.%.

В олигомер также можно вводить другие этиленненасыщенные мономеры. В частности можно вводить до 10 мол.% этиленненасыщенной карбоновой кислоты или этиленненасыщенного ангидрида карбоновой кислоты. Ими могут быть, например, акриловая кислота или малеиновый ангидрид, предпочтительно используемые в количестве от 2,5 до 5 мол.%.

В способе проклейки бумаги состав, наносимый на поверхность бумажного или картонного полотна, дополнительно содержит полимерные частицы, состоящие из этиленненасыщенного мономера или смеси этиленненасыщенных мономеров, причем указанный мономер или смесь мономеров являются по существу нерастворимыми в воде при комнатной температуре. Мономеры полимеризуются с получением полимеров, которые по существу нерастворимы в воде при комнатной температуре. Желательно, чтобы мономер или смесь мономеров имели растворимость в воде при температуре 25°C менее 5%. Мономерами могут быть сложный эфир этиленненасыщенной карбоновой кислоты, стирол, алкилстирол, (мет)акрилонитрил, винилкарбоксилат и т.д. Обычно матрица полимерных частиц образуется из мономера или смеси мономеров, выбранных из группы, содержащей стирол, C₁-C₁₂-алкил(мет)акрилат, винилацетат и акрилонитрил. Предпочтительно матрица полимерных частиц образуется из 25-75 мас.% мономера или смеси мономеров, выбранных из любого вещества из числа стирола, акрилонитрила, винилацетата или C₁-C₂-(мет)акрилата, предпочтительно стирола, акрилонитрила, метилметакрилата, метилакрилата, этилметакрилата, винилацетата и 25-75% по массе мономера или смеси мономеров, выбранных из любого

вещества из числа C₃-C₁₂-алкил(мет)акрилатов, предпочтительно бутилакрилата, н-гексилакрилата, н-октилакрилата и 2-этилгексилакрилата. Более предпочтительно матрица полимерных частиц образуется из 25-75 мас.%, предпочтительно 35-65 мас.%, наиболее предпочтительно 50 мас.% стирола и 25-75 мас.%, предпочтительно 35-65 мас.%, наиболее предпочтительно 50 мас.% 2-этилгексилакрилата. В другом предпочтительном аспекте полимерные частицы имеют минимальную пленкообразующую температуру от 5 до 55 °C, предпочтительно от 25 до 45 °C, наиболее предпочтительно около 35 °C. Также может быть желательно вводить в смесь мономеров сшитый мономер. Сшитым мономером может быть любой полиэтиленненасыщенный мономер, например дивинилбензол, этиленгликоль-диметакрилат или триаллиламин. Обычно количество используемого сшитого мономера составляет ниже 1 мас.% в расчете на общую массу мономера, например в диапазоне от 0,25 до 0,50 мас.%. Как правило, состав, используемый в способе проклейки бумаги или картона, содержит полимерные частицы, имеющие степень дисперсности в диапазоне 80-200 нм, предпочтительно 100-120 нм.

В способе проклейки бумаги смесь крахмала и полимерных частиц наносят на поверхность сформованного полотна бумаги при дозе до 20 г/м², предпочтительно до 10 г/м², обычно около 3 г/м².

Способ проклейки бумаги или картона приводит к получению бумаги с хорошими свойствами водонепроницаемости в сочетании с удивительно высокими уровнями белизны бумаги. Кроме того, клей удобно наносить в проклеивающих составах с pH, равным лишь 1 и вплоть до 12, что обеспечивает приемлемые результаты.

Другой аспект настоящего изобретения включает способ улучшения пригодности для печатания листа бумаги путем нанесения на поверхность сформованного бумажного листа состава, содержащего олигомер, образованный из смеси мономеров, содержащей

(а) (мет)акриламид,

(б) органический меркаптан или органический сульфон,

(в) этиленненасыщенный мономер, содержащий группу третичного амина, или группу четвертичного аммония.

Олигомер может быть образован из смеси мономеров с дополнительным содержанием акриловой кислоты или малеинового ангидрида.

В способе улучшения пригодности бумаги для печатания олигомер наносят непосредственно на сформованное полотно бумаги при дозе до 20 г/м², предпочтительно до 10 г/м², обычно около 3 г/м².

В способе улучшения пригодности листа бумаги для печатания олигомер, содержащийся в составе, может включать любой органический меркаптан или органический сульфон, однако, как правило, предпочтительны C₁-C₂₀- по выбору замещенные алкилмеркаптаны, C₁-C₂₀- по

выбору замещенные алкилсульфоны, по выбору замещенные С₅-С₇-циклоалкилмеркаптаны, по выбору замещенные ароматические меркаптаны, по выбору замещенные С₅-С₇-циклоалкилсульфоны или по выбору замещенные ароматические сульфоны. Более предпочтительны С₈-С₂₀-алкилмеркаптаны, С₅-С₇-циклоалкилмеркаптаны, ароматические меркаптаны, С₈-С₂₀-алкилсульфоны, С₅-С₇-циклоалкилсульфоны или ароматические сульфоны. Особенно предпочтителен или додецилмеркаптан, или додецилсульфон.

В способе улучшения пригодности для печатания количество органического меркаптана или органического сульфона, используемого в олигомере, обычно составляет до 10 мол.%. При получении олигомера возможно использование более чем одного органического меркаптана и/или органического сульфона, хотя объединенные молярные отношения органического меркаптана (меркаптанов) и/или органического сульфона (сульфонов), как правило, составляют до 10 молярных %. Предпочтительно уровень содержания соединений органического меркаптана или органического сульфона находится в пределах 2,5-5,0 мол.%. Предпочтительно олигомер, используемый в составе для проклейки бумаги, содержит С₈-С₂₀-алкилмеркаптаны, С₅-С₇-циклоалкилмеркаптаны, ароматические меркаптаны, С₈-С₂₀-алкилсульфоны, С₅-С₇-циклоалкилсульфоны или ароматические сульфоны. Пригодные замещенные алкилмеркаптаны включают 3-меркаптопропановую кислоту, 2-меркаптоэтанол, тогда как 2-сульфонилэтанол и 3-сульфонилпропановая кислота являются пригодными замещенными алкилсульфонами. Олигомер, вводимый в состав для проклейки бумаги, содержит органический меркаптан или органический сульфон в количестве до 10 мол.%, предпочтительно 2,5-5,0 мол.%.

В способе улучшения пригодности для печатания бумаги или картона олигомер содержит этиленненасыщенные соединения третичного амина или четвертичного аммония, однако предпочтительные соединения представлены формулой (1), приведенной ниже в описании.

Предпочтительными соединениями этиленненасыщенными соединениями третичного амина или этиленненасыщенными соединениями четвертичного аммония являются, например, диметиламиноэтил (мет)акрилат, его кислая аддитивная соль или соль четвертичного аммония, предпочтительно диметиламиноэтил-(мет)акрилат, четвертичная аммониевая соль метилхлорида или диметиламиноэтил(мет)акрилат, четвертичная аммониевая соль бензилхлорида.

В способе улучшения пригодности для печатания бумаги олигомер предпочтительно содержит этиленненасыщенные соединения третичного амина или четвертичного

аммония, вводимые в количестве до 10 мол.%. Предпочтительно эти соединения присутствуют в олигомере в количествах от 2,5 до 5,0 мол.%. Соединение олигомера обычно содержит более высокие уровни компонентов акриламида или (мет)акриламида. Например, молярное отношение (мет)акриламида обычно составляет по меньшей мере 85 мол.% и предпочтительно, по меньшей мере, 95 мол.%. В олигомер также можно вводить другие этиленненасыщенные мономеры. В частности можно вводить до 10 молярных % этиленненасыщенных мономеров в олигомер. В частности, можно вводить до 10 мол.% этиленненасыщенной карбоновой кислоты или этиленненасыщенного ангидрида карбоновой кислоты. Ими могут быть, например, акриловая кислота или малеиновый ангидрид, предпочтительно используемые в количестве от 2,5 до 5,0 мол.%.
5
10
15

В особенно предпочтительном способе улучшения пригодности для печатания бумаги олигомер содержится в водной дисперсии полимерных частиц. Олигомер присутствует на поверхности полимерных частиц, причем матрица полимерных частиц выполнена из этиленненасыщенного мономера или смеси этиленненасыщенных мономеров, причем указанный мономер или смесь мономеров являются по существу нерастворимыми в воде при комнатной температуре. Мономеры полимеризуются с получением полимеров, которые по существу нерастворимы в воде при комнатной температуре. Обычно матрица полимерных частиц образуется из мономера или смеси мономеров с содержанием мономеров, выбранных из группы, состоящей из стирола, С₁-С₁₂-алкил (мет)акрилата, винилацетата, акрилонитрила. Предпочтительно матрица полимерных частиц образуется из 25-75 мас.% мономера или смеси мономеров, выбранных из любого вещества из числа стирола, акрилонитрила, метилметакрилата, метилакрилата, этилметакрилата, винилацетата и 25-75 мас.% мономера или смеси мономеров, выбранных из любого вещества из числа С₃-С₁₂-алкил(мет)акрилатов, предпочтительно бутилакрилата, н-гексилакрилата, н-октилакрилата и 2-этилгексилакрилата. Более предпочтительно матрица полимерных частиц образуется из 25-75 мас.%, предпочтительно 35-65 мас.%, наиболее предпочтительно 50 мас.% стирола и 25-75 мас.%, предпочтительно 35-65 мас.%, наиболее предпочтительно 50 мас.% 2-этилгексилакрилата. В другом предпочтительном аспекте полимерные частицы имеют минимальную пленкообразующую температуру от - 5 до 55 °C, предпочтительно от 25 до 45 °C, наиболее предпочтительно около 35 °C. Обычно состав, используемый в способе проклейки бумаги или картона, содержит полимерные частицы, имеющие степень дисперсности в диапазоне 80-200 нм, предпочтительно 100-120 нм.

В предпочтительном способе улучшения пригодности для печатания бумаги состав содержит смесь крахмала и водной дисперсии

полимерных частиц, имеющих степень дисперсности до 1 мкм, предпочтительно 80-200 нм, более предпочтительно 100-120 нм, причем полимерные частицы содержат нерастворимую в воде полимерную матрицу, а олигомер, образованный из смеси мономеров, содержит

- (а) (мет)акриламид,
- (б) органический меркаптан или органический сульфон,
- (в) этиленненасыщенный мономер, содержащий или группу третичного амина, или группу четвертичного аммония, и
- (г) необязательно другие мономеры, и этиленненасыщенный мономер, содержащий или группу третичного амина, или группу четвертичного аммония, содержит одно или несколько соединений формулы (1), приведенной ниже в описании.

Как правило, в способе улучшения пригодности для печатания бумаги олигомер, содержащийся в составе, наносимом на поверхность сформованного полотна бумаги, содержит соединение формулы (1) в количестве до 10 мол.%, предпочтительно 2,5-5,0 мол.%. Идеально олигомер образуют из смеси мономеров, содержащей одно или несколько соединений, выбранных из диметиламиноэтил(мет)акрилата, его кислой аддитивной соли или соли четвертичного аммония, предпочтительно диметиламиноэтил(мет)акрилата, четвертичной аммониевой соли метилхлорида или диметиламиноэтил-(мет)акрилата, четвертичной аммониевой соли бензилхлорида. Предпочтительно олигомер образуют из смеси мономеров, содержащей акриламид или (мет)акриламид в количестве по меньшей мере 85 мол.% и предпочтительно по меньшей мере 90 мол.%. Олигомер, вводимый в состав для проклейки бумаги, может содержать дополнительный этиленненасыщенный мономер. В частности, можно вводить до 10 мол.% этиленненасыщенной карбоновой кислоты или этиленненасыщенного ангидрида карбоновой кислоты. Ими могут быть, например, акриловая кислота или малеиновый ангидрид, предпочтительно используемые в количестве от 2,5 до 5,0 мол.%.

Настоящее изобретение относится к способу улучшения пригодности для печатания бумаги путем нанесения на поверхность бумаги смеси, содержащей крахмал, по выбору оптические отбеливатели и водную дисперсию полимерных частиц, которые образуют из мономера или смеси мономеров, содержащей мономер, выбранный из группы, состоящей из стирола, C₁-C₁₂-алкил(мет)акрилата, винилацетата и акрилонитрила. Предпочтительно матрица полимерных частиц образуется из 25-75 мас.%, предпочтительно 35-65 мас.%, наиболее предпочтительно 50 мас.%, мономера или смеси мономеров, выбранных из любого вещества из числа стирола, акрилонитрила, винилацетата и C₁-C₂-(мет)акрилатов, предпочтительно стирола, акрилонитрила, метилметакрилата, метилакрилата, этилметакрилата, винилацетата и 25-75 мас.%, предпочтительно 35-65 мас.%, наиболее предпочтительно около 50 мас.% мономера

или смеси мономеров, выбранных из любого вещества из числа C₃-C₁₂-алкил(мет)акрилатов, предпочтительно бутилакрилата, н-гексилакрилата, н-октилакрилата и 2-этилгексилакрилата. Наиболее предпочтительно матрица полимерных частиц образуется из 25-75 мас.%, предпочтительно 35-65 мас.%, наиболее предпочтительно 50 мас.% стирола и 25-75 мас.%, предпочтительно 35-65 мас.%, наиболее предпочтительно около 50 мас.% 2-этилгексилакрилата.

Способ улучшения пригодности для печатания бумаги желательно включает нанесение на поверхность сформованного полотна бумаги смеси крахмала и полимерных частиц, которые имеют минимальную пленкообразующую температуру от 5 до 55°C, предпочтительно от 25 до 45°C, наиболее предпочтительно около 35°C. Полимерные частицы, содержащиеся в составе для проклейки бумаги, желательно имеют степень дисперсности ниже 1 мкм, предпочтительно 80-200 нм, более предпочтительно 100-120 нм. Идеально смесь крахмала и полимерных частиц содержит 0,5-10 мас.% полимерных частиц и 90-99,5 мас.% крахмала на основе общей массы смеси.

В способе улучшения пригодности для печатания бумаги смесь крахмала и полимерных частиц наносят на поверхность сформованного полотна бумаги при дозе до 20 г/м², предпочтительно до 10 г/м², обычно около 3 г/м².

В способе улучшения пригодности для печатания бумаги неожиданно обнаружено, что бумага, обработанная с помощью этого способа, имеет приемлемый уровень водонепроницаемости в сочетании с высокой степенью белизны, а при использовании, например, в безударной печати обладает превосходными свойствами пригодности для печатания. Кроме того, клей можно удобно привносить в составы для проклейки с pH, равным лишь 1 и вплоть до 12, что обеспечивает приемлемые результаты.

Один аспект настоящего изобретения охватывает новый состав, содержащий водную дисперсию полимерных частиц, имеющих степень дисперсности до 1 мкм, причем полимерные частицы содержат нерастворимую в воде полимерную матрицу, предпочтительно образованную из стирола и 2-этилгексилакрилата, и на поверхности олигомер, образованный из смеси мономеров, содержащей

- (а) (мет)акриламид,
- (б) органический меркаптан или органический сульфон,
- (в) этиленненасыщенный мономер, содержащий или группу третичного амина, или группу четвертичного аммония, и
- (г) необязательно другие мономеры.

Хотя в олигомере может присутствовать любой органический меркаптан или органический сульфон, как правило, предпочтительны C₁-C₂₀- по выбору замещенные алкилмеркаптаны, C₁-C₂₀- по выбору замещенные алкилсульфоны, по выбору замещенные C₅-C₇-циклоалкилмеркаптаны, по выбору замещенные ароматические меркаптаны, по

выбору замещенные
C₅-C₇-циклоалкилсульфоны или по выбору замещенные ароматические сульфоны. Пригодные замещенные алкилмеркаптаны включают 3-меркаптопропановую кислоту, 2-меркаптоэтанол, тогда как 2-сульфонилэтанол и 3-сульфонилпропановая кислота являются пригодными замещенными алкилсульфонами. Более предпочтительны C₈-C₂₀-алкилмеркаптаны, C₅-C₇-циклоалкилмеркаптаны, ароматические меркаптаны, C₈-C₂₀-алкилсульфоны, C₅-C₇-циклоалкилсульфоны или ароматические сульфоны. Особенно предпочтителен или додецилмеркаптан, или додецилсульфон.

Количество органического меркаптана или органического сульфона, используемых в олигомере, обычно составляет до 10 мол.%. При получении олигомера возможно использование более чем одного органического меркаптана и/или органического сульфона, хотя объединенные молярные отношения органического меркаптана (меркаптанов) и/или органического сульфона (сульфонов), как правило, составляют до 10 мол.%. Предпочтительный уровень содержания соединений органического меркаптана или органического сульфона находится в пределах 2,5-5 мол.%.

В олигомер можно вводить любое количество этиленненасыщенных соединений третичного амина или этиленненасыщенных соединений четвертичного аммония, однако предпочтительные соединения представлены соединениями формулы (1), приведенной ниже в описании.

Предпочтительными соединениями этиленненасыщенными соединениями третичного амина или этиленненасыщенными соединениями четвертичного аммония являются, например, диметиламиноэтил(мет)акрилат, его кислая аддитивная соль или соль четвертичного аммония, предпочтительно диметиламиноэтил-(мет)акрилат, четвертичная аммониевая соль метилхлорида, или диметиламиноэтил(мет)акрилат, четвертичная аммониевая соль бензилхлорида.

Обычно уровень этиленненасыщенных соединений третичного амина или этиленненасыщенных соединений четвертичного аммония, вводимых в олигомер, составляет до 10 мол.%. Предпочтительно эти соединения присутствуют в олигомере в количествах 2,5-5 мол.%.

Олигомерное соединение обычно содержит более высокие уровни компонентов акриламида или (мет)акриламида. Например, молярное отношение (мет)акриламида обычно составляет, по меньшей мере, 85 мол.% и предпочтительно, по меньшей мере, 90 мол.%. Как правило, молярное отношение (мет)акриламида составляет от 90,0 до 97,5 мол.%, предпочтительно от 92,5 до 95,0 мол.%.

В олигомер также можно вводить другие этиленненасыщенные мономеры. В частности, можно вводить до 10 мол.%

этиленненасыщенной карбоновой кислоты или этиленненасыщенного ангидрида карбоновой кислоты. Ими могут быть, например, акриловая кислота или малеиновый ангидрид, предпочтительно используемые в количестве от 2,5 до 5,0 мол.%.
5

Вообще говоря, матрица полимерных частиц состоит из этиленненасыщенного мономера или смеси этиленненасыщенных мономеров, причем указанный мономер или смесь мономеров являются по существу нерастворимыми в воде при комнатной температуре. Мономеры полимеризуются с получением полимеров, которые по существу нерастворимы в воде при комнатной температуре. Обычно матрица полимерных частиц образуется из мономера или смеси мономеров с содержанием мономеров, выбранных из группы, состоящей из стирола, C₁-C₁₂-алкил(мет)акрилата, винилацетата, акрилонитрила. Предпочтительно матрица полимерных частиц образуется из 25-75% по массе мономера или смеси мономеров, выбранных из любого вещества из числа стирола, акрилонитрила, винилацетата или C₁-C₂-(мет)акрилата, особенно стирола, акрилонитрила, метилметакрилата, метилакрилата, этилметакрилата, винилацетата и 25-75 мас.% мономера или смеси мономеров, выбранных из любого вещества из числа C₃-C₁₂-алкил(мет)акрилатов, особенно
10
15
20
25

бутилакрилата, н-гексилакрилата, н-октилакрилата и 2-этилгексилакрилата. Более предпочтительно матрица полимерных частиц образуется из 25-75 мас.%, предпочтительно 35-65 мас.%, наиболее предпочтительно 50 мас.% стирола и 25-75 мас.%, предпочтительно 35-65 мас.%, наиболее предпочтительно 50 мас.% 2-этилгексилакрилата. В другом предпочтительном аспекте полимерные частицы имеют минимальную пленкообразующую температуру от - 5 до 55 °C, предпочтительно от 25 до 45 °C, наиболее предпочтительно около 35 °C. Как правило, состав содержит полимерные частицы, имеющие степень дисперсности в диапазоне 80-200 нм, предпочтительно 100-120 нм.
30
35
40
45

Таким образом, предлагаемое изобретение охватывает водную дисперсию полимерных частиц, причем полимерные частицы имеют степень дисперсности в диапазоне 80-200 нм, предпочтительно 100-120 нм, с содержанием матрицы нерастворимого в воде полимера, предпочтительно образованного из 25-75 мас.%, обычно около 50 мас.% одного или нескольких мономеров, выбранных из стирола, акрилонитрила, метилметакрилата, винилацетата, особенно стирола, и 25-75 мас.%, обычно около 50 мас.% одного или нескольких мономеров, выбранных из бутилакрилата, н-гексилакрилата, н-октилакрилата и 2-этилгексилакрилата, особенно 2-этилгексилакрилата, и полимерные частицы также содержат на их поверхности олигомер акриламида или (мет)акриламида, который дополнительно содержит органический меркаптан или органический сульфон, предпочтительно C₈-C₂₀-алкилмеркаптан или
50
55
60

C₈-C₂₀-алкилсульфон, более предпочтительно додецилмеркаптан или додецилсульфон. Предпочтительно олигомер также содержит компоненты на основе этиленненасыщенных соединений третичного амина или этиленненасыщенных соединений четвертичного аммония, например диметиламиноэтилметакрилатметилхлорид кватернизованный или диметиламиноэтилметакрилатбензилхлорид кватернизованный. Также можно вводить в олигомер другие этиленненасыщенные мономеры. В частности, можно вводить до 10 мол.% этиленненасыщенной карбоновой кислоты или этиленненасыщенного ангидрида карбоновой кислоты. Ими могут быть, например, акриловая кислота или малеиновый ангидрид, предпочтительно используемые в количестве от 2,5 до 5,0 мол.%.

Новый состав может быть использован при покрытии различных субстратов, однако желательно, чтобы составы представляли собой вещества для проклейки бумаги и картона или материалы для покрытия бумаги, которые могут улучшать водонепроницаемость и/или пригодность для печатания бумаги. Обычно новые составы смешивают с другими веществами, такими как растворы натуральных или синтетических растворимых в воде набухающих полимеров для образования проклеивающих или покровных композиций.

Олигомер получают путем смешивания компонентов с водой и по выбору другими растворителями, например спиртами, такими как этанол, или карбоновыми кислотами, такими как уксусная кислота, причем компоненты содержат по меньшей мере:

(а) (мет)акриламид и
(б) органический меркаптан или органический сульфон с последующей олигомеризацией традиционным способом.

Предпочтительная форма олигомера включает следующие компоненты:

(а) (мет)акриламид,
(б) органический меркаптан или органический сульфон,
(в) этиленненасыщенный мономер, содержащий или группу третичного амина, или группу четвертичного аммония, и
(г) необязательно другие мономеры.

Эти компоненты смешивают с достаточным количеством воды и по выбору спиртом, например этанолом, и по выбору карбоновой кислотой, такой как уксусная кислота, с получением водного раствора смеси мономеров. Олигомеризацию осуществляют с использованием пригодных инициаторов традиционным способом.

Олигомеры, образованные из любых органических меркаптанов, можно обрабатывать пригодным окислителем, например перекисью, особенно перекисью водорода, с целью превращения некоторых или всех групп меркапто в группы сульфона.

Получение водной дисперсии полимерных частиц в соответствии с настоящим изобретением желательно осуществлять путем суспензионной полимеризации или эмульсионной полимеризации. В предпочтительном способе растворимые в воде мономеры эмульгируют в водной среде, содержащей олигомер в количестве до 30 мас.%, предпочтительно 10-20 мас.%.
5

Полимеризацию проводят обычным путем, однако можно и с использованием окислительно-восстановительных инициаторов, термических инициаторов, ультрафиолетового излучения или их сочетания. Образованный состав содержит водную дисперсию полимерных частиц, имеющих степень дисперсности до 1 мкм, предпочтительно 80-200 нм, более предпочтительно 100-120 нм, причем полимерные частицы содержат нерастворимую в воде полимерную матрицу и на поверхности олигомер, образованный из смеси мономеров, содержащей

(а) (мет)акриламид и
(б) органический меркаптан или органический сульфон.

В предпочтительном виде состава олигомер образуют из смеси мономеров, содержащей

(а) (мет)акриламид,
(б) органический меркаптан или органический сульфон,
(в) этиленненасыщенный мономер, содержащий или группу третичного амина, или группу четвертичного аммония, и
(г) необязательно другие мономеры.

Ниже представлены примеры в соответствии с настоящим изобретением.

Пример 1

Получение полимера А

45 частей по массе стирола и 45 частей по массе 2-этилгексилакрилата эмульгируют в 125 частях по массе воды, содержащих 10 частей по массе олигомера, образованного из 20 молярных частей акриламида и 1 молярной части додецилмеркаптана, и олигомеризуют в среде 50/50% по массе воды/этанола. Эмульсионную полимеризацию осуществляют традиционным способом с использованием окислительно-восстановительных инициаторов и термического инициатора с получением устойчивой дисперсии полимерных частиц.

Получение полимера В

Повторяют способ получения полимера А за исключением того, что используемый олигомер содержит 19 молярных частей акриламида, 1 молярную часть додецилмеркаптана и 1 молярную часть метилхлоридной четвертичной аммониевой соли диметиламиноэтилметакрилата.

Получение полимера С

Повторяют способ получения полимера А за исключением того, что используемый олигомер содержит 19 молярных частей акриламида, 1 молярную часть додецилмеркаптана и 1 молярную часть метилхлоридной четвертичной аммониевой соли диметиламиноэтилметакрилата.

Получение полимера D

Повторяют способ получения полимера А за исключением того, что олигомер получают в растворителе 50/50% по массе воды/уксусной кислоты.

Получение полимера Е

Повторяют способ получения полимера D за исключением того, что используемый олигомер содержит 90 молярных частей акриламида, 5 молярных частей додецилмеркаптана и 5 молярных частей диметиламиноэтилметакрилата.

Получение полимера F

Повторяют способ получения полимера D

за исключением того, что используемый олигомер содержит 92,5 молярных частей акриламида, 2,5 молярных частей додецилмеркаптана и 5,0 молярных частей диметиламиноэтилметакрилата.

Получение полимера G

Повторяют способ получения полимера D за исключением того, что используемый олигомер содержит 85 молярных частей акриламида, 10 молярных частей додецилмеркаптана и 5 молярных частей диметиламиноэтилметакрилата.

Получение полимера H

Повторяют способ получения полимера D за исключением того, что используемый олигомер содержит 93,5 молярных частей акриламида, 1,5 молярных частей додецилмеркаптана и 5,0 молярных частей диметиламиноэтилметакрилата.

Получение полимера I

Повторяют способ получения полимера D за исключением того, что используемый олигомер содержит 92,5 молярных частей акриламида, 5,0 молярных частей додецилмеркаптана и 2,5 молярных частей диметиламиноэтилметакрилата.

Получение полимера J

Повторяют способ получения полимера D за исключением того, что используемый олигомер содержит 95 молярных частей акриламида, 5 молярных частей додецилмеркаптана.

Получение полимера K

Повторяют способ получения полимера D за исключением того, что используемый олигомер содержит 80 молярных частей акриламида, 5 молярных частей додецилмеркаптана и 15 молярных частей диметиламиноэтилметакрилата.

Получение полимера L

Повторяют способ получения полимера D за исключением того, что используемый олигомер содержит 85 молярных частей акриламида, 5 молярных частей додецилмеркаптана и 10 молярных частей диметиламиноэтилметакрилата.

Получение полимера M

Повторяют способ получения полимера D за исключением того, что используемый олигомер содержит 90 молярных частей акриламида, 5 молярных частей додецилмеркаптана и 5 молярных частей диметиламиноэтилметакрилата.

Получение полимера N

Повторяют способ получения полимера D за исключением того, что используемый олигомер содержит 85 молярных частей акриламида, 5 молярных частей додецилмеркаптана, 5 молярных частей диметиламиноэтилметакрилата и 5 молярных частей акриловой кислоты.

Получение полимера O

Повторяют способ получения полимера D за исключением того, что используемый олигомер содержит 82,5 молярных частей акриламида, 5,0 молярных частей додецилмеркаптана, 5,0 молярных частей диметиламиноэтилметакрилата и 7,5 молярных частей акриловой кислоты.

Получение полимера P

Повторяют способ получения полимера D за исключением того, что используемый олигомер содержит 87,5 молярных частей акриламида, 5,0 молярных частей додецилмеркаптана, 5,0 молярных частей

диметиламиноэтилметакрилата и 2,5 молярных частей акриловой кислоты.

Получение полимера Q

Повторяют способ получения полимера N за исключением того, что смесь мономеров содержит 63 молярных части стирола и 27 молярных частей 2-этилгексилакрилата.

Получение полимера R

Повторяют способ получения полимера Q за исключением того, что используют 20 мас.% олигомера.

Получение полимера S

Повторяют способ получения полимера R за исключением того, что 0,25 мас.% этиленгликольдиметакрилата используют в сочетании со смесью мономеров на основе стирола и 2-этилгексилакрилата.

Получение полимера T

Повторяют способ получения полимера R за исключением того, что 0,50 мас.% этиленгликольдиметакрилата используют в сочетании со смесью мономеров на основе стирола и 2-этилгексилакрилата.

Получение полимера U

Повторяют способ получения полимера R за исключением того, что 0,25 мас.% дивинилбензола используют в сочетании со смесью мономеров на основе стирола и 2-этилгексилакрилата.

Получение полимера V

Повторяют способ получения полимера Q за исключением того, что используемый олигомер получают с помощью 5 молярных частей малеинового ангидрида, используемого вместо акриловой кислоты.

Пример 2

Полимеры из примера 1 смешивают с предварительно сваренной водной 6% суспензией крахмала при соотношении 40:1 крахмала/полимера с получением композиции для проклейки. Композиции для проклейки наносят на поверхность стандартного неклееного картона для наружных слоев гофрированного картона с использованием клеящего пресса №7 K-bar, получая покрытие 5 гм⁻², сушат в течение 30 минут при температуре 110°C в печи и смешивают каждый полимер примера 1 с заранее приготовленным крахмальным раствором, чтобы получить смесь при соотношении 40:1. Полученные листы испытывают в течение 60 секунд, используя тест Кобба. Результаты испытания приведены в таблице 1.

Таблица 1	
Полимер	Средняя величина по тесту Кобба (гм ⁻²)
A	22,1
D	17,2
E	22,6
F	22,0
G	25,9
H	24,1
I	21,5
J	21,3
K	23,8
L	22,5
M	21,8
N	25,6
O	25,1
P	21,6
Q	20,2
R	19,6
S	20,1
T	19,1
U	20,9

Как показывают результаты, все продукты придают бумаге приемлемую водонепроницаемость. Особенно хорошими результатами обладают композиции, содержащие полимеры B, I, J, M, Q, R, S, T, U и V.

Пример 3

Полимеры из примера 1 смешивают с водной 6% суспензией крахмала при

соотношении 20:1 крахмала/полимера. Смеси наносят на бумажные листы UMIST при дозе 5 гм⁻². Тесты на пригодность для печатания проводят с использованием принтера Hewlett Packard DeskJet 560°C. Плотность почернения (ПП) и цветную плотность (ЦП) измеряют на бумаге, покрытой с использованием соответствующих продуктов. Результаты испытания приведены в таблице 2.

Таблица 2

Deskjet - товарный знак компании Hewlett Packard.									
Поли-мспр	ЦП Цан	ЦП Зеленый	ЦП Желтый	ЦП Голубой	ЦП Фуксен	ЦП Красный	Прокол Шелуха	Плотность почернения (ПП) (мин)	
A	2	2	1	4	1	1	Прокол	1,386	
B	2	2	0	4	1	1	Прокол	1,332	
C	2	2	0	3	1	1	Прокол	1,356	
D	2	2	0	3	1	1	Прокол	1,39	
N	2	2	1	4	1	2	Прокол	1,412	
O	2	2	1	4	1	2	Прокол	1,420	
P	2	2	1	4	1	2	Прокол	1,430	
Q	2	1	2	-1	1	2	Прокол	1,353	

Как можно видеть, все полимеры приводят к приемлемым результатам.

Пример 4

Композиции на основе смесь 20:1 крахмала/полимера из примера 3 наносят на стандартные бумажные листы UMIST, после чего проводят стандартные тесты на проверку степени белизны. Результаты испытания приведены в таблице 3.

Таблица 3

Поверхностная проклейка	Степень белизны
Только крахмал	75,75
Крахмал + ОВА + Полимер А	82,58
Крахмал + ОВА + Полимер В	82,06
Крахмал + ОВА + Полимер С	82,62
Крахмал + ОВА + Полимер D	82,63
Крахмал + ОВА + Полимер I	81,0
Крахмал + ОВА + Полимер J	80,6
Крахмал + ОВА + Полимер K	81,1
Крахмал + ОВА + Полимер L	81,3
Крахмал + ОВА + Полимер M	81,5
Крахмал + ОВА + Полимер N	83,39

Полимеры в соответствии с настоящим изобретением приводят к получению высокой степени белизны. Наилучшие результаты достигнуты при использовании полимеров А, В, С, D и N.

Пример 5

Полимеры D и Q из примера 1 смешивают с предварительно сваренной водной 6% суспензией крахмала при соотношении 40:1 крахмала/полимера с получением различных композиций для проклейки, имеющих разные pH. Композиции для проклейки наносят на поверхность стандартного картона для наружных слоев гофрированного картона, как в примере 2. Результаты приведены в таблицах 4 и 5.

Таблица 4

		Величина по тесту Кобба (гм ⁻²)								
Состав	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH
Полимер D	21,2	21,0	20,6	21,3	21,1	22,0	20,6	20,7	21,9	

Таблица 5

	Величина по тесту Кобба (см ²)					
Состав	pH 1,5	pH 3,6	pH 7,1	pH 9,2	pH 10,3	pH 11,7
Полимер О	19	18,1	19,3	18,8	18,3	18,8

Результаты этого теста показывают, что полимеры приводят к получению бумаги с хорошей водонепроницаемостью при кислотном, нейтральном или щелочном pH.

Пример 6

Полимер Q добавляют в форме водной эмульсии непосредственно к двум видам массы для бумажного производства, и сформированные бумажные листы испытывают на водонепроницаемость (см. таблицу 6).

Таблица 6

		Величина по тесту Кобба (гм ⁻²)			
Доза (кг/т)		2	4	8	12
Композиция бумаги (сходной)		185	74	34	25
Композиция бумаги (высокортная)		188	44	24	26

Как можно видеть, использование полимеров в соответствии с настоящим изобретением в качестве проклеивающих веществ приводит к получению хороших свойств водонепроницаемости у двух разных видов бумажной массы.

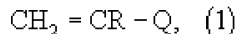
Результаты всех этих примеров явно демонстрируют, что продукты в соответствии с настоящим изобретением приводят к получению бумаги с хорошими свойствами водонепроницаемости, пригодности к печати и белизны.

Формула изобретения:

1. Способ проклейки бумаги или картона, в котором по крайней мере на поверхность сформованного бумажного или картонного полотна или в целлюлозную суспензию перед обезвоживанием наносят состав (А), отличающийся тем, что в качестве состава (А) используют водную дисперсию полимерных частиц, имеющих степень дисперсности до 1 мкм, причем полимерные частицы содержат не растворимую в воде полимерную матрицу, состоящую из этиленненасыщенного мономера или смеси этиленненасыщенных мономеров, и на поверхности полимерных частиц расположен олигомер, образованный из смеси мономеров, содержащей (а) (мет)акриламид и (б) органический меркаптан.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что компонент (б) выбирают из группы, состоящей из C₈-C₂₀-алкилмеркаптанов, C₅-C₇-циклоалкилмеркаптанов, ароматических меркаптанов, предпочтительно додецилмеркаптана.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что олигомер дополнительно содержит компонент (в), представляющий собой соединение формулы (1)



где Q обозначает -C(O)-Z-A-,
-CH₂-N⁺R₁R₃CH₂CR=CH₂ X⁻ или
-CH₂NR₁CH₂CR=CH₂;

Z обозначает -O- или -NH-;

A обозначает -C_nH_{2n}-B-;

n обозначает целое число от 1 до 4;

B обозначает -NR₁R₂ или -N⁺R₁R₂R₃ X⁻;

R обозначает -H или -CH₃;

R₁ обозначает C₁-C₄-алкил;

R₂ обозначает C₁-C₄-алкил;

R₃ обозначает -H или C₁-C₈-алкил, C₅-C₇-циклоалкил или бензил;

X⁻ обозначает анион, предпочтительно галогенид, наиболее предпочтительно хлорид.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что компонент (в) представляет собой диметиламиноэтил(мет)акрилат, его кислотную аддитивную соль или соль четвертичного аммония, предпочтительно диметиламиноэтил(мет)акрилат, четвертичную аммониевую соль метилхлорида, или диметиламиноэтил(мет)акрилат, четвертичную аммониевую соль бензилхлорида.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что олигомер содержит по меньшей мере 85,0 мол.% компонента (а), предпочтительно по меньшей мере 90,0 мол.%.

6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что олигомер содержит компонент (б) в количестве до 10,0 мол.%, предпочтительно 2,5-5,0 мол.%.
 7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что олигомер содержит компонент(в) в количестве до 10,0 мол.%, предпочтительно 2,5-5,0 мол.%.
 8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что олигомер содержит также компонент (г), представляющий собой этиленненасыщенную карбоновую кислоту или этиленненасыщенный ангидрид карбоновой кислоты, в количестве до 10,0 мол.%.
 9. Способ по п.8, отличающийся тем, что компонент (г) представляет собой акриловую кислоту или малеиновый ангидрид, которые используют в количестве от 2,5 до 5,0 мол.%.
 10. Способ по любому из пп.1-9, отличающийся тем, что матрица полимерных частиц образуется из мономера или смеси мономеров, выбранных из группы, содержащей стирол, C₁-C₁₂-алкил(мет)акрилат, винилацетат и акрилонитрил.
 11. Способ по любому из пп.1-10, отличающийся тем, что матрица полимерных частиц образуется из 25-75 мас.%, предпочтительно 35-65 мас.%, наиболее предпочтительно 50 мас.%, мономера или смеси мономеров, выбранных из группы стирола, акрилонитрила, винилацетата и C₁-C₂-алкил(мет)акрилата, предпочтительно стирола, акрилонитрила, метилметакрилата, метилакрилата, винилацетата, и 25-75 мас.%, предпочтительно 35-65 мас.%, наиболее предпочтительно 50 мас.%, мономера или смеси мономеров, выбранных из группы C₃-C₈-алкил(мет)акрилата, предпочтительно бутилакрилата, н-гексилакрилата, н-октилакрилата и 2-этилгексилакрилата.
 12. Способ по любому из пп.1-11, отличающийся тем, что матрица полимерных частиц образуется из 25-75 мас.%, предпочтительно 35-65 мас.%, наиболее предпочтительно 50 мас.% стирола и 25-75 мас.%, предпочтительно 35-65 мас.%, наиболее предпочтительно 50 мас.% 2-этилгексилакрилата.
 13. Способ по любому из пп.1-12, отличающийся тем, что полимерные частицы образованы из смеси мономеров, содержащей сшитый мономер.
 14. Способ по любому из пп.1-13, отличающийся тем, что полимерные частицы имеют минимальную пленкообразующую температуру от -5 до 55°C, предпочтительно от 25 до 45°C, наиболее предпочтительно около 35°C.
 15. Способ по любому из пп.1-14, отличающийся тем, что полимерные частицы имеют степень дисперсности в диапазоне 80-200 нм, предпочтительно 100-120 нм.
 16. Способ по любому из пп.1-15, отличающийся тем, что состав (А) содержит 0,5-10,0%, предпочтительно 2,5-5,0%, полимерных частиц и 90,0-99,5%, предпочтительно 95,0-97,5% крахмала в расчете на общую сухую массу полимерных частиц и крахмала.
 17. Способ улучшения пригодности для печатания листа бумаги путем нанесения на поверхность сформованного бумажного листа состава, содержащего олигомер,

образованный из смеси мономеров, отличающийся тем, что олигомер образован из смеси мономеров, содержащей (а) (мет)акриламид, (б) органический меркаптан, (в) этиленненасыщенный мономер, содержащий группу третичного амина или группу четвертичного аммония.
 18. Способ по п.17, отличающийся тем, что олигомер образован из смеси мономеров, дополнительно содержащей акриловую кислоту или малеиновый ангидрид.
 19. Способ по п.17 или 18, отличающийся тем, что состав содержит водную дисперсию полимерных частиц, имеющих степень дисперсности до 1 мкм, предпочтительно 80-200 нм, причем полимерные частицы содержат не растворимую в воде полимерную матрицу, предпочтительно образованную из стирола и 2-этилгексилакрилата, а олигомер расположен на поверхности полимерных частиц.
 20. Способ по любому из пп.17-19, отличающийся тем, что олигомер образован из смеси мономеров, содержащей, мол.%:
 (а) (Мет)акриламид 85,0-95,0
 (б) Органический меркаптан, предпочтительно додецилмеркаптан 2,5-10,0
 (в) Этиленненасыщенный мономер, содержащий группу третичного амина или группу четвертичного аммония, предпочтительно диметиламиноэтилметакрилат 2,5-10,0
 г) Этиленненасыщенный мономер, предпочтительно акриловая кислота или малеиновый ангидрид 0-10,0
 21. Способ по любому из пп.17-20, отличающийся тем, что состав содержит 0,5-10%, предпочтительно 2,5-5,0% полимерных частиц и 90,0-99,5%, предпочтительно 95,0-97,5% крахмала в расчете на общую сухую массу полимерных частиц и крахмала.
 22. Способ по любому из пп.17-21, отличающийся тем, что состав содержит вспомогательные вещества в виде оптических отбеливателей.
 23. Состав, содержащий водную дисперсию полимерных частиц, отличающийся тем, что водная дисперсия полимерных частиц имеет степень дисперсности до 1 мкм, причем полимерные частицы содержат не растворимую в воде полимерную матрицу, предпочтительно образованную из стирола и 2-этилгексилакрилата, и на поверхности полимерных частиц расположен олигомер, образованный из смеси мономеров, содержащей, мол.%:
 (а) (Мет)акриламид 85,0-95,0
 (б) Органический меркаптан 2,5-10,0
 (в) Этиленненасыщенный мономер, содержащий группу третичного амина или группу четвертичного аммония 2,5-10,0
 (г) Этиленненасыщенный мономер, предпочтительно акриловая кислота или малеиновый ангидрид 0-10,0
 24. Состав по п.23, отличающийся тем, что полимерные частицы имеют степень дисперсности 80-200 нм.
 25. Состав по п.23 или 24, отличающийся тем, что компонент (б) представляет собой додецилмеркаптан и присутствует в количестве 2,5-5,0 мол.% в расчете на общее

количество олигомера.

26. Состав по любому из пп.23-25, отличающийся тем, что компонент (в) представляет собой диметиламиноэтилметакрилат и присутствует в количестве 2,5-5,0 мол.% в расчете на общее количество олигомера.

5

27. Состав по любому пп.23-26, отличающийся тем, что компонент

(г) представляет собой акриловую кислоту или малеиновый ангидрид и присутствует в количестве 2,5-5,0 мол.%, в расчете на общее количество олигомера.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60