



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103270216 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 24

(21) 申请号 201180062553. 4

代理人 王媛 钟守期

(22) 申请日 2011. 12. 19

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

D21H 21/16(2006. 01)

12/975, 470 2010. 12. 22 US

D21H 17/44(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2013. 06. 24

CN 101240058 A, 2008. 08. 13,

(86) PCT国际申请的申请数据

CN 101570663 A, 2009. 11. 04,

PCT/EP2011/073271 2011. 12. 19

CN 1800271 A, 2006. 07. 12,

(87) PCT国际申请的公布数据

US 3971764 A, 1976. 07. 27,

W02012/084846 EN 2012. 06. 28

审查员 宋舒苹

(73) 专利权人 拜耳知识产权有限责任公司

地址 德国蒙海姆

专利权人 拜耳材料科学有限公司

(72) 发明人 S·索默 E·吕曼 M·J·德沃夏克

S·尤纳尔

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限

公司 11285

权利要求书1页 说明书17页 附图1页

(54) 发明名称

制备施胶纸和 / 或湿强纸、纸板和硬纸板的方法

(57) 摘要

本发明涉及制备施胶纸和 / 或湿强纸、纸板或硬纸板的方法,其中含有水和至少一种聚合物的可辐射固化水分散体—其特征为所述聚合物含有阳离子基团—与悬浮的木质纸浆和 / 或化学纸浆混合并且该混合物被筛分、压缩、热干燥并且然后辐射固化,特征为分散体使用量为 0. 001 至 10 重量 %, 基于与木质纸浆和 / 或化学纸浆的固含量相关的其非水含量计,还涉及通过本方法制备的纸张、纸板和硬纸板,并且涉及包括悬浮的木质纸浆和 / 或化学纸浆和含有至少一种聚合物的可辐射固化水分散体的组合物,其特征在于所述聚合物含有阳离子基团。

1. 制备施胶纸和 / 或湿强纸、纸板和硬纸板的方法,所述方法包括使悬浮的木质纸浆和 / 或化学纸浆与含有至少一种具有阳离子基团的聚合物的可辐射固化的水分散体混合,筛分混合物、压缩混合物、热干燥混合物,并且通过对混合物进行辐射而固化混合物,其中混合物包括 0.001 至 10 重量%的可辐射固化的水分散体,基于与木质纸浆和 / 或化学纸浆的固含量相关的其非水含量计,并且其中可辐射固化的水分散体含有可辐射固化的不饱和基团,所述基团键合至聚合物和 / 或以作为所谓的活性稀释剂 (i) 的可辐射固化单体的形式存在。

2. 权利要求 1 的方法,其中可辐射固化双键的含量为 0.3 至 6.0mol/ 分散体的每 kg 非水成分。

3. 权利要求 1 的方法,其中可辐射固化的分散体的重均分子量 M_w 为 1,500 至 3,000,000g/mol。

4. 权利要求 1 的方法,其中分散体的平均粒度为 5 至 500nm。

5. 权利要求 1 的方法,其中分散体的阳离子基团密度为 0.05 至 10.0mmol/ 分散体的每 1kg 非水成分。

6. 权利要求 1 的方法,其中可辐射固化水分散体含有聚氨酯(甲基)丙烯酸酯(ii)作为所述聚合物。

7. 权利要求 1 的方法,其中聚氨酯(甲基)丙烯酸酯(ii)是以下的反应产物:

1) 具有至少一个对异氰酸酯具有活性的基团并且具有至少一个可以进行自由基聚合反应的不饱和基团的一种或多种化合物,

2) 任选地一种或多种与 1) 不同的单体的和 / 或聚合的化合物,

3) 具有至少一个对异氰酸酯具有活性的基团以及另外至少一个阳离子和 / 或潜在阳离子基团的一种或多种化合物,

4) 一种或多种有机聚异氰酸酯和

5) 任选地与 1) 至 3) 不同并且具有至少一个胺官能的化合物。

8. 权利要求 1 的方法,还包括粉碎和再悬浮已经干燥的未被固化的废纸,并且将粉碎的和再悬浮的干燥废纸返回至所述方法中。

9. 权利要求 1 的方法,其中辐射固化通过电子束进行。

10. 包括悬浮的木质纸浆和 / 或化学纸浆和含有至少一种聚合物的可辐射固化水分散体的组合物,其中分散体存在的量为 0.001 至 10 重量%,基于与木质纸浆和 / 或化学纸浆的固含量相关的其非水含量计,并且其中所述聚合物含有阳离子基团,并且其中可辐射固化的水分散体含有可辐射固化的不饱和基团,所述基团键合至聚合物和 / 或以作为所谓的活性稀释剂 (i) 的可辐射固化单体的形式存在。

制备施胶纸和 / 或湿强纸、纸板和硬纸板的方法

[0001] 发明背景

[0002] 本发明涉及通过含有至少一种聚合物的可辐射固化的水分散体制备施胶纸和 / 或湿强纸、纸板和硬纸板的方法,其特征存在于存在阳离子,涉及由其可获得的纸张、纸板和硬纸板,并且涉及包括悬浮木质纸浆、化学纸浆和 / 或纤维素、以及含有阳离子基团的可辐射固化的聚合物水分散体的组合物。

[0003] 本文使用的术语“纸张、纸板和硬纸板”包括由纤维状纤维素材料制成的片状纸浆和成形的产品,所述纤维状纤维素材料衍生自天然和合成原料。还包括由来自合成物质(例如聚酰胺、聚酯或聚丙烯酸树脂纤维)和矿物纤维(如石棉和玻璃)的纤维素和非纤维素材料的结合物制备的片状纸浆和成形产品。

[0004] 在制备纸张、纸板和硬纸板的方法中,树脂胶料、烷基烯酮二聚体 (AKD) 或烷基化琥珀酸酐 (ASA) 用作标准纸浆施胶剂(综述特别地参见 A. Pingel Keuth, Chem. Unserer Zeit, 2005, 39, 第 402-409 页 ; J. Blechschmidt, Taschenbuch der Papiertechnik, Carl Hanser Verlag, Munich, 2010, 第 228 页及以下页和第 300 页 ; R. Schumacher, Stand und Perspektiven des Einsatzes von Leimungsmitteln in der Papier-, Karton- und Papierindustrie, in: Leimen, Füllen und **Färben** von Papier und Karton, Papiertechnische Akademie, 1999, 编者 : H. G. **Völkel**, F. **Bräuning**) 。

[0005] 树脂胶料基于与铝盐结合的改性树脂,其在进入流浆箱之前悬浮于纸浆中。使用树脂胶料的缺点是难以控制施胶,因为这仅在 pH 为 4.7 时才可以最优方式进行,并且伴随高度的纸张浪费,对于其他纸张添加剂的适应性低并且由于在酸性 pH 下施胶,纸张稳定性低。

[0006] 施胶主要用烷基烯酮二聚体 (AKD) 或烷基化琥珀酸酐 (ASA) 进行。AKD 和 ASA 为疏水化学品,其借助于保护胶体(如阳离子淀粉或聚乙烯胺)而转化为水性分散体(还参见 DE-A119710616)。通过 AKD 和 ASA 施胶在中性 pH 下进行,这必须精确控制,以实现最优化的施胶 (US-A2006/0231223[0026])。在制备纸张、纸板和硬纸板中使用 AKD 和 ASA 的缺点是 AKD 和 ASA 分散体的有限的储存稳定性,因为 ASA 和 AKD 为活性物质,AKD 特别容易水解 (AKD 分散体在可控的条件下储存稳定约 30 天)。此外,分散体是高度粘稠的并且固含量仅为 20 重量 %,所以物流和使用很棘手并且成本高。

[0007] 目前在造纸中使用的湿强剂基本上基于三聚氰胺树脂或聚酰胺胺 - 环氧氯丙烷树脂 (PAAE 树脂)。两种湿强剂具有缺点 : 如果获得废纸,干的废纸仅能较差地再次打浆,即在粉碎和再悬浮后返回至流浆箱。因此在制备湿强纸中容易获得相对大量的废物。

[0008] 在 DE-A14436058 中,在纸张制备中聚醚 - 亲水性聚异氰酸酯用作湿强剂。该体系具有一定的作业时间 (pot life) 并且仅能加工数分钟至数小时。其原因是异氰酸酯与水反应,然后降解为胺,然后胺加成至仍游离的异氰酸酯。在短时间后(所谓的“作业时间”)分子量增加导致非常高的、不可接受的粘度。

[0009] US-A13971764、WO-A197/45395 和 EP-A10165150 记载了在造纸中阳离子亲水性聚氨酯分散体作为纸浆施胶剂。纸张的施胶在纸的干燥过程中进行并且与干燥不及时分开。

以此方式施胶的废纸打浆困难。无论如何,必须将另外的纸浆施胶剂加入至打浆的废纸,这会导致另外的加工问题,因为新加入的纸浆施胶剂难以计量。形成了干扰物质,其反过来需要加入另外的化学品。已经干燥的施胶纸不能再次打浆并且必须弃置。

[0010] 可辐射固化的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯水分散体已知作为粘合剂用于可辐射固化漆。申请 EP-A1753531、EP-A2/A31106633 和 EP-A11958974 是这些的代表。它们记载了作为水分散体特别是用于木器漆的非离子型、阴离子型或阳离子型亲水性聚氨酯(甲基)丙烯酸酯。尤其还记载了纸张、硬纸板和纸板的涂布 / 上漆。没有公开这些分散体用于制备施胶纸和 / 或湿强纸、硬纸板或纸板的用途。漆不等同于用于造纸中所用的纸浆施胶剂和 / 或湿强剂,因为漆是薄薄地施加至物体并且通过化学和 / 或物理方法而构建为密闭的固体膜的涂料组合物。其具有保护性、装饰性或功能性目的。另一方面,用于制备施胶纸和 / 或湿强纸、纸板或硬纸板的纸浆施胶剂和 / 或湿强剂在造纸后在纸内与化学纸浆和 / 或木质纸浆混合,因此不形成密闭的膜,可能与纤维素纤维反应或沉积在其上适当的位置,并且具有使纤维素纤维疏水化并且在润湿状态下赋予纸张、纸板或硬纸板尺寸稳定性的功能。

[0011] 由现有技术已知的使用已知的纸浆施胶剂和 / 或湿强剂的常规方法在纸制备过程中具有缺点:需精确地控制反应参数(例如 pH),使用的分散体缺少尺寸稳定性并且获得的废纸缺少再打浆能力,即粉碎和悬浮后再次返回至流浆箱。

[0012] 目的在于提供克服提及的缺点的制备施胶纸和 / 或湿强纸、纸板和硬纸板的新的改进的方法。此外,在本发明方法中用作纸浆施胶剂和 / 或湿强剂的分散体应该具有良好的保留特性,即应该有效地吸附至纤维素纤维,并且应该能够以各种制剂并且在可变的条件(例如 pH、温度、浓度)下使用。特别地,应该实现获得的废纸的再打浆性,即废纸在粉碎和悬浮后应该再次返回至流浆箱。此外,本发明方法中使用的分散体应该是低粘度的并且与目前为止的常规 AKD 或 ASA 分散体相比具有更高的固含量。

[0013] 出人意料地,已经发现在本发明方法中含至少一种聚合物的可辐射固化的水分散体一特征为所述聚合物含有阳离子基团一特别适于制备施胶纸和 / 或湿强纸、纸板和硬纸板并且特别适于使纤维素纤维疏水化。在本发明方法中,施胶或疏水作用仅在已经干燥的纸张辐射固化后实现。其具有优点:已经干燥但是仍未进行辐射固化的纸张、纸板和硬纸板可以再次打浆,即废纸不必弃置而且可以容易地返回至造纸过程。结果,本发明方法与目前已知的方法相比更具有灵活性。

[0014] 目前仅已知可辐射固化的水性粘合剂的密闭膜可以通过辐射固化。因此原本将预计化学纸浆或木质纸浆会对高能辐射具有高吸收,从而在本发明方法中不会发生通过辐射而施胶。出人意料地,已经发现通过辐射实现了纸张、纸板和硬纸板的施胶和湿强。

发明内容

[0015] 本发明提供了施胶纸和 / 或湿强纸、纸板和硬纸板的制备方法,其中含至少一种聚合物的可辐射固化水分散体一特征为所述聚合物含有阳离子基团一与悬浮的木质纸浆和 / 或化学纸浆混合并且该混合物筛分、压缩、热干燥并且然后进行辐射固化,特征为可辐射固化的分散体使用量为约 0.001 至 10 重量%、特别优选 0.01 至 5 重量%、极特别优选 0.1 至 3 重量%,基于与木质纸浆和 / 或化学纸浆的固含量相关的其非水含量计。

附图说明

[0016] 图 1 是示出施胶纸与未施胶纸相比在测量湿强度的湿状态下拉伸强度的相对改进的图；固化通过电子束进行，辐射剂量在括号内。

[0017] 图 2 是示出施胶纸与未施胶纸相比在测量湿强度的湿状态下拉伸强度的相对改进的图；固化通过 UV 射线进行。

[0018] 优选的实施方案的详细描述

[0019] 本发明还提供包括悬浮木质纸浆和 / 或化学纸浆和含有至少一种聚合物的可辐射固化的水分散体的组合物，其特征在于可辐射固化的分散体存在量为 0.001 至 10 重量%，基于与木质纸浆和 / 或化学纸浆的固含量相关的其非水含量计，并且特征在于所述聚合物含有阳离子基团。

[0020] 可辐射固化水分散体的特征为其含有键合至聚合物 (ii) 和 / 或以可辐射固化的单体 (所谓的活性稀释剂 (i)) 形式存在的可辐射固化不饱和基团。

[0021] 含有阳离子基团的合适的聚合物例如基于聚酯、聚氨酯、聚环氧、聚醚、聚酰胺、聚硅氧烷、聚碳酸酯、聚环氧(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚氨酯聚(甲基)丙烯酸酯和 / 或聚(甲基)丙烯酸酯的聚合物。

[0022] 如果分散体的每 1kg 非水成分中，分散体的可辐射固化双键含量为 0.3 至 6.0mol，优选 0.4 至 4.0mol，特别优选 0.5 至 3.0mol，这是有利的，在下文称为 mol/kg 非水成分。

[0023] 如果分散体的重均分子量 M_w 为 1,500 至 3,000,000g/mol，优选 2,000 至 500,000g/mol，特别优选 2,500 至 100,000g/mol，这是有利的。重均分子量 M_w 通过凝胶渗透色谱仪测定，聚苯乙烯作为标准物。

[0024] 如果分散体的每 1kg 非水成分中，分散体中阳离子基团的密度为 0.05 至 10.0mmol，优选 0.1 至 5.0mmol，特别优选 0.2 至 3.0mmol，这是有利的，在下文称为 mmol/kg 非水成分。

[0025] 如果分散体的平均粒度为 5 至 500nm，优选 30 至 300nm，特别优选 50 至 200nm，这是有利的。平均粒度通过激光关联光谱测量。

[0026] 在一个实施方案中，可辐射固化的分散体包括一种或多种聚氨酯(甲基)丙烯酸酯(ii)和任选地一种或多种含有至少一种可辐射固化的不饱和基团的活性稀释剂(i)。

[0027] 优选地，聚氨酯(甲基)丙烯酸酯(ii)是以下的反应产物：

[0028] 1) 具有至少一个对异氰酸酯具有活性的基团以及至少一个可以进行自由基聚合反应的不饱和基团的一种或多种化合物，

[0029] 2) 任选地一种或多种与 1) 不同的单体的和 / 或聚合的化合物，

[0030] 3) 具有至少一个对异氰酸酯具有活性的基团以及另外至少一个阳离子和 / 或潜在阳离子基团的一种或多种化合物，

[0031] 4) 一种或多种有机聚异氰酸酯和

[0032] 5) 任选地与 1) 至 3) 不同并且具有至少一个胺官能的化合物。

[0033] 在本发明上下文中，“(甲基)丙烯酸酯”涉及相应的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯官能或涉及两者的混合物。

[0034] 组分 1) 包括具有至少一个对异氰酸酯具有活性的基团以及至少一个可以进行自由基聚合反应的不饱和基团的一种或多种化合物。该化合物例如含有不饱和基团的低聚

物和聚合物,如聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、聚醚-酯(甲基)丙烯酸酯、具有烯丙基醚结构单元的不饱和聚酯、聚环氧(甲基)丙烯酸酯和含有分子量小于 700g/mol 的不饱和基团的单体以及所提及化合物的结合物。

[0035] 对于聚酯(甲基)丙烯酸酯,含有羟基并且 OH 值为 15 至 300mg KOH/ 每 g 物质,优选 60 至 200mg KOH/ 每 g 物质的聚酯(甲基)丙烯酸酯用作组分 1)。总共 7 组单体成分 ((a)-(g)) 在制备羟基-官能聚酯(甲基)丙烯酸酯中可以用作组分 1)。

[0036] 第一组 (a) 含有链烷二醇或二醇或这些的混合物。链烷二醇具有范围为 62 至 286g/mol 的分子量。链烷二醇优选选自乙二醇、1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇和 1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、环己烷-1,4-二甲醇、1,2-环己二醇和 1,4-环己二醇、2-乙基-2-丁基丙二醇。优选的二醇为含有醚氧的二醇,如二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、数均分子量 Mn 范围为 200 至 4,000,优选 300 至 2,000,特别优选 450 至 1,200g/mol 的聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇。上述二醇与 ϵ -己内酯或其他内酯的反应产物同样可以用作二醇。

[0037] 第二组 (b) 含有分子量范围为 92 至 254g/mol 的三官能和多于三官能的醇和 / 或始自这些醇的聚醚。特别优选的三官能或多于三官能的醇为丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇和山梨糖醇。特别优选的聚醚为 1mol 三羟甲基丙烷与 4mol 环氧乙烷的反应产物。

[0038] 第三组 (c) 含有单醇。特别优选的单醇选自乙醇、1-丙醇和 2-丙醇、1-丁醇和 2-丁醇、1-己醇、2-乙基己醇、环己醇和苯甲醇。

[0039] 第四组 (d) 含有分子量范围为 104 至 600g/mol 的二羧酸和 / 或其酸酐。优选的二羧酸及其酸酐选自邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、四氢化邻苯二甲酸、四氢化邻苯二甲酸酐、六氢化邻苯二甲酸、六氢化邻苯二甲酸酐、环己烷二羧酸、马来酸酐、富马酸、丙二酸、琥珀酸、琥珀酸酐、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二酸、如第六组 (f) 所列脂肪酸的氢化二聚体。

[0040] 第五组 (e) 含有偏苯三甲酸或偏苯三甲酸酐。

[0041] 第六组 (f) 含有一元羧酸,如苯甲酸、环己烷羧酸、2-乙基己酸、己酸、辛酸、癸酸、月桂酸和天然和合成脂肪酸,如月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、十七酸、硬脂酸、山萘酸、蜡酸、棕榈油酸、油酸、icosenic 酸、亚油酸、亚麻酸和花生四烯酸。

[0042] 第七组 (g) 包括丙烯酸、甲基丙烯酸和 / 或二聚丙烯酸。

[0043] 含有羟基的合适的聚酯(甲基)丙烯酸酯 1) 包括至少一种选自组 (a) 或 (b) 的组分与至少一种选自组 (d) 或 (e) 的组分和至少一种选自组 (g) 的组分的反应产物。组 (a) 的特别优选的组分选自乙二醇、1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、环己烷-1,4-二甲醇、1,2-环己二醇和 1,4-环己二醇、2-乙基-2-丁基丙二醇、含有醚氧的二醇,选自二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇和三丙二醇。组 (b) 的优选的组分选自丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇或 1mol 三羟甲基丙烷与 4mol 环氧乙烷的反应产物。组 (d) 和 (e) 的特别优选的组分选自邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、四氢化邻苯二甲酸酐、六氢化邻苯二甲酸、六氢化邻苯二甲酸酐、马来酸酐、富马酸、琥珀酸酐、戊二酸、己二酸、十二烷二酸、如第六组 (f) 所列脂肪酸的氢化二聚体和偏苯三甲酸酐。组 (g) 的优选的组分为丙烯酸。

[0044] 通常已知的具有分散作用的基团还可以任选地纳入至这些聚酯(甲基)丙烯酸酯。因此,聚乙二醇和/或甲氧基聚乙二醇可以用作醇组分的一部分。始于醇的聚乙二醇、聚丙二醇及其嵌段共聚物和这些聚二醇的单甲醚可以用作化合物。特别合适的是数均分子量 M_n 范围为 500 至 1,500g/mol 的聚乙二醇单甲醚。

[0045] 在酯化后,一些仍然游离的、未酯化的羧基,特别是(甲基)丙烯酸的那些羧基还可以与单环氧化物、二环氧化物或聚环氧化物反应。优选的聚环氧化物为单体的、低聚的或聚合的双酚 A、双酚 F、己二醇和/或丁二醇或其乙氧基化的和/或丙氧基化的衍生物的缩水甘油醚。特别地,该反应可以用于提高聚酯(甲基)丙烯酸酯的 OH 值,因为在每种情况下在聚环氧化物-酸反应中形成 OH 基团。所得产物的酸值为 0 至 20mg KOH/每 g 物质,优选地 0 至 10mg KOH/每 g 物质并且特别优选地 0 至 5mg KOH/每 g 物质。该反应优选通过催化剂催化,所述催化剂如三苯基磷、硫二甘醇、铵和/或磷卤化物和/或锆或锡的化合物,如乙基己酸锡(II)。

[0046] 聚酯(甲基)丙烯酸酯的制备记载于 DE-A4040290 第 3 页 25 行至第 6 页 24 行,DE-A3316592 第 5 页 14 行至第 11 页 30 行和 P. K. T. Oldring(ed.) in Chemistry&Technology of UV&EB Formulations For Coatings, Inks&Paints, 卷 2, 1991, SITA Technology, London 的第 123 至 135 页。

[0047] 含有羟基并且源自丙烯酸和/或甲基丙烯酸与聚醚反应的聚醚(甲基)丙烯酸酯同样适于作为组分 1),因此例如在任何所需的羟基和/或胺官能起始分子上的环氧乙烷、环氧丙烷和/或四氢呋喃的均聚物、共聚物或嵌段共聚物,所述起始分子如三羟甲基丙烷、乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、丙三醇、季戊四醇、新戊二醇、丁二醇和己二醇。

[0048] 包括羟基并且 OH 值范围为 20 至 300mg KOH/g,优选 100 至 280mg KOH/g,特别优选 150 至 250mg KOH/g 的聚环氧(甲基)丙烯酸酯(其本身为已知)或含有羟基并且 OH 值范围为 20 至 300mg KOH/g,优选 40 至 150mg KOH/g,特别优选 50 至 140mg KOH/g 的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯同样适于作为组分 1)。该化合物同样记载于 P. K. T. Oldring(ed.), Chemistry&Technology of UV&EB Formulations For Coatings, Inks&Paints, 卷 2, 1991, SITA Technology, London 的第 37 至 56 页。含羟基的聚环氧(甲基)丙烯酸酯特别是基于丙烯酸和/或甲基丙烯酸与单体的、低聚的或聚合的双酚 A、双酚 F、己二醇和/或丁二醇或其乙氧基化的和/或丙氧基化的衍生物的聚环氧化物(缩水甘油基化合物)的反应产物。

[0049] 含(甲基)丙烯酸酯基团的单羟基官能醇同样适于用作组分 1),所述醇例如(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯的己内酯增长的改性物,如 **Pemcure[®]** 12A(Cognis, DE)、(甲基)丙烯酸 2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸 4-羟丁酯、(甲基)丙烯酸 3-羟基-2,2-二甲基丙酯、多元醇的二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯或五(甲基)丙烯酸酯(平均为单羟基官能),所述多元醇如三羟丙基丙烷、丙三醇、季戊四醇、二三羟甲基丙烷、二季戊四醇、乙氧基化的、丙氧基化的或烷氧基化的三羟甲基丙烷、丙三醇、季戊四醇、二三羟甲基丙烷、二季戊四醇或其工业级混合物。

[0050] (甲基)丙烯酸与任选地含有双键的单体环氧化合物的反应产物还可以用作含有(甲基)丙烯酸酯基团的单羟基官能醇。优选的反应产物选自(甲基)丙烯酸与叔饱和单羧酸的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯或缩水甘油酯。叔饱和单羧酸为例如 2,2-二甲基丁酸、乙基甲基丁酸、乙基甲基戊酸、乙基甲基己酸、乙基甲基庚酸和/或乙基甲基辛酸。

[0051] 组分 1) 所列化合物可以单独使用也可以作为混合物使用。

[0052] 组分 2) 可以包括在分子量各自为 32 至 240g/mol 的单体的单醇、二醇和 / 或三醇, 如甲醇、乙醇、1- 丙醇、1- 丁醇、1- 戊醇、1- 己醇、2- 丙醇、2- 丁醇、2- 乙基己醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1, 2- 丙二醇、1, 3- 丙二醇、1, 4- 丁二醇、新戊二醇、2- 乙基 -2- 丁基丙二醇、三甲基戊二醇、1, 3- 丁二醇、1, 4- 环己烷二甲醇、1, 6- 己二醇、1, 2- 环己二醇和 1, 4- 环己二醇、氢化双酚 A (2, 2- 双 (4- 羟基环己基) 丙烷)、衍生自二聚脂肪酸的二醇、2, 2- 二甲基 -3 羟基丙酸 (2, 2- 二甲基 -3- 羟丙基酯)、丙三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷和 / 或蓖麻油。优选新戊二醇、1, 4- 丁二醇、1, 4- 环己烷二甲醇、1, 6- 己二醇和 / 或三羟甲基丙烷。

[0053] 组分 2) 还可以包括低聚的和 / 或聚合的羟基官能化合物。这些低聚和 / 或聚合的羟基官能化合物例如为聚酯、聚碳酸酯、聚醚碳酸酯多元醇、C₂- 聚醚、C₃- 聚醚和 / 或 C₄- 聚醚、官能度为 1.0 至 3.0 的聚醚酯和 / 或聚碳酸酯聚醚, 在每种情况下重均分子量 Mw 范围为 300 至 4,000, 优选 500 至 2,500g/mol。

[0054] 羟基官能聚酯醇为基于单羧酸、二羧酸和三羧酸与单体的二元醇和三元醇的那些, 如组分 2) 已经列出的那些, 和基于内酯的聚酯醇。羧酸例如为邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三甲酸、己二酸、马来酸、富马酸、四氢化邻苯二甲酸、六氢化邻苯二甲酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二酸、脂肪酸和饱和和不饱和的脂肪酸的氢化二聚物, 所述脂肪酸如棕榈酸、硬脂酸、肉豆蔻酸、棕榈油酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、蓖麻油酸及其工业级混合物。对于二羧酸和三羧酸, 还可以使用类似的酸酐。

[0055] 羟基官能聚醚醇可以通过例如环醚的聚合反应或通过环氧烷与起始分子的反应而获得。

[0056] 羟基官能聚碳酸酯为羟基封端的聚碳酸酯, 聚碳酸酯可以通过二醇、内酯改性的二醇或双酚 (例如双酚 A) 与光气或碳酸二酯 (如碳酸二苯酯或碳酸二甲酯) 反应而获得。羟基官能聚醚碳酸酯多元醇为如 DE-A102008000478 中所记载用于构建聚氨酯分散体的那些。

[0057] 聚合的羟基官能聚酯、聚碳酸酯、聚醚碳酸酯多元醇、C₂-、C₃- 和 / 或 C₄- 聚醚、聚醚酯和 / 或平均 OH 官能度为 1.8 至 2.3, 特别优选 1.9 至 2.1 的聚碳酸酯聚醚优选作为组分 2)。

[0058] 组分 3) 可以包括具有至少一个对异氰酸酯具有活性的基团和另外地至少一个阳离子和 / 或潜在阳离子基团的化合物。潜在阳离子基团例如通过成盐而转化为相应的阳离子基团。合适的阳离子基团为铵基, 潜在阳离子基团为伯氨基、仲氨基或叔氨基, 特别优选的潜在阳离子基团为叔氨基。优选合适的异氰酸酯活性基团为羟基和伯氨基或仲氨基。

[0059] 适合作为组分 3) 的具有潜在阳离子基团的化合物例如为乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、2- 丙醇胺、二丙醇胺、三丙醇胺、N- 甲基乙醇胺、N- 甲基二乙醇胺和 N, N- 二甲基乙醇胺, 优选地三乙醇胺、三丙醇胺、N- 甲基乙醇胺、N- 甲基二乙醇胺和 N, N- 二甲基乙醇胺, 特别优选 N- 甲基二乙醇胺和 N, N- 二甲基乙醇胺。

[0060] 潜在阳离子基团通过与中和剂反应而转化为相应的盐, 所述中和剂例如为无机酸如盐酸、磷酸和 / 或硫酸, 和 / 或有机酸如甲酸、乙酸、乳酸、甲磺酸、乙磺酸和 / 或对甲基苯磺酸。在本文中, 中和度优选为 50 至 125%。在碱官能化的聚合物的情况下, 中和度定义为酸

与碱的商。如果中和度高于 100%，在碱官能化的聚合物的情况下与聚合物中存在的碱性基团的情况相比要加入更多的酸。

[0061] 组分 3) 所列的化合物还可以用于混合物。

[0062] 组分 4) 可以包括选自以下的聚异氰酸酯：芳族、芳脂族、脂族或环脂族聚异氰酸酯或这些聚异氰酸酯的混合物。合适的聚异氰酸酯为例如 1,3-环己烷-二异氰酸酯、1-甲基-2,4-二异氰酸根合-环己烷、1-甲基-2,6-二异氰酸根合-环己烷、四亚甲基-二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷、2,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷、2,4-二异氰酸根合甲苯、2,6-二异氰酸根合甲苯、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基间亚二甲苯基二异氰酸酯或 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基对亚二甲苯基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基-二异氰酸酯、1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷（异佛尔酮-二异氰酸酯或 IPDI）、4,4'-二异氰酸根合-二环己基甲烷、4-异氰酸根合甲基-1,8-辛烷-二异氰酸酯（三异氰酸根合壬烷、TIN）（EP-A928799），所列的这些聚异氰酸酯与缩二脲、碳二亚胺、异氰脲酸酯、脲基甲酸酯、亚氨基噁二嗪二酮和 / 或脲二酮基团的同系物或低聚物，及其混合物。

[0063] 具有至少两个游离异氰酸酯基团、至少一个脲基甲酸酯基团和能够进行自由基聚合反应并且通过脲基甲酸酯基团键合的至少一个 C=C 双键的化合物（如在 WO-A2006/089935 中作为组分 a）记载的那些）同样适于作为组分 4）。

[0064] 1,6-六亚甲基-二异氰酸酯、1-异氰酸酯基根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸酯基根合甲基环己烷（异佛尔酮-二异氰酸酯或 IPDI）和 4,4'-二异氰酸酯基根合-二环己基甲烷，如 WO-A2006/089335 记载的 1,6-六亚甲基-二异氰酸酯、1-异氰酸酯基根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸酯基根合甲基环己烷（异佛尔酮-二异氰酸酯或 IPDI）和 4,4'-二异氰酸酯基根合-二环己基甲烷与缩二脲、碳二亚胺、异氰脲酸酯、脲基甲酸酯、亚氨基噁二嗪二酮和 / 或脲二酮基团和脲基甲酸酯（甲基）丙烯酸酯的同系物或低聚物及其混合物优选作为组分 4）。

[0065] 单胺和二胺和 / 或单官能或二官能氨基醇可以作为组分 5) 以提高本发明聚氨酯（甲基）丙烯酸酯 (ii) 的重均分子量 M_w 。优选的二胺为与水相比对异氰酸酯基团具有更高活性的那些，因为聚氨酯（甲基）丙烯酸酯的增长任选地在水性介质中进行。二胺特别优选选自乙二胺、1,6-环己二胺、异佛尔酮二胺、1,3-苯二胺、1,4-苯二胺、哌嗪、4,4'-二苯基甲烷二胺、氨基官能聚环氧乙烷、氨基官能聚环氧丙烷（已知名称为 **Jeffamin®** D 系列 [Huntsman Corp. Europe, Zavantem, Belgium]）和胂，特别优选为乙二胺。

[0066] 优选的单胺选自丁胺、乙胺和 **Jeffamin®** M 系列的胺 (Huntsman Corp. Europe, Zavantem, Belgium)、胺官能聚环氧乙烷、胺官能聚环氧丙烷和 / 或氨基醇。

[0067] 活性稀释剂 (i) 应理解为含有至少一个可以进行自由基聚合反应的基团，优选丙烯酸和甲基丙烯酸基团，并且优选地不含有对异氰酸酯或羟基具有活性的基团的化合物。优选的化合物 (i) 含有 2 至 6 个、特别优选 4 至 6 个（甲基）丙烯酸酯基团。

[0068] 特别优选的活性稀释剂 (i) 在常压下沸点高于 200℃。

[0069] 活性稀释剂通常记载于 P. K. T. Oldring (编者), Chemistry & Technology of UV&EB Formulations for Coatings, Inks & Paints, 卷 II, 第 III 章: Reactive Diluents for UV&EB Curable Formulations, Wiley and SITA Technology, London 1997。

[0070] 活性稀释剂 (i) 可以为例如醇，如甲醇、乙醇、1-丙醇、1-丁醇、1-戊醇、1-己醇、

2-丙醇、2-丁醇、2-乙基己醇、二氢二环戊二烯醇、四氢化糠醇、3,3,5-三甲基己醇、辛醇、癸醇、十二烷醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、2-乙基-2-丁基丙二醇、三甲基戊二醇、1,3-丁二醇、1,4-环己烷二甲醇、1,6-己二醇、1,2-环己二醇和1,4-环己二醇、氢化双酚A(2,2-双(4-羟基环己基)丙烷)、丙三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、季戊四醇、二三羟甲基丙烷、二季戊四醇和用(甲基)丙烯酸完全酯化的山梨糖醇和所列的乙氧基化和/或丙氧基化衍生物和在上述化合物(甲基)丙烯酸化过程中获得的工业级混合物。

[0071] 现有技术已知的所有方法可以用于制备可辐射固化的水分散体,优选基于聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的水分散体,所述方法如乳化剂剪切力法、丙酮法、预聚物混合法、熔融乳化法、酮亚胺法和固体自发分散方法或其衍生物。这些方法的概述见例如 *Methoden der Organischen Chemie*, Houben-Weyl, 第4版, 第1659页的卷E20/部2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987。优选熔融乳化和丙酮方法。特别优选为丙酮方法。

[0072] 在本发明的方法中,在剪切力下可辐射固化的水分散体与木质纸浆和/或化学纸浆在进入流浆箱前混合,任选地加入另外的造纸化学品和/或添加剂。然后通过流浆箱施加至筛和工业制备纸张、纸板或硬纸板的另外的常规步骤,如压缩和热干燥。干燥的纸张、纸板或硬纸板进行辐射固化,进行实际施胶和/或湿增强。纸张、纸板或硬纸板在辐射固化前或后可以另外进行加工步骤,例如施加表面施胶、光泽整理和/或施加着色颜色(见 J. Blechschmidt, *Taschenbuch der Papiertechnik*, Carl Hanser Verlag, Munich, 2010 中的信息)。在本发明方法中,已经干燥但没有进行辐射固化的废纸可以再次打浆,即可以返回至流浆箱,即在粉碎和再悬浮后返回至方法中。这是本发明方法与已知方法相比非常大的优点。

[0073] 本发明方法中使用的分散体与其他纸化学品或添加剂例如钙盐或镁盐相容。实际施胶和/或湿增强首先在干纸张、纸板或硬纸板中进行并且因此主要取决于 pH。正是精确保持 pH 在树脂、ASA 或 AKD 施胶中起到重要的作用并且迅速导致某些造纸化学品或添加剂被排出。

[0074] 已经通过本发明方法制备的干纸张、纸板和硬纸板可以在辐射固化前卷起并且在辐射固化后的某个时间点任选地在不同位置再次展开。

[0075] 在本发明方法中,能量(任选地加入合适的光敏引发剂)足够使(甲基)丙烯酸酯双键的自由基聚合反应进行的电磁辐射适于纸张、纸板或硬纸板的辐射固化。

[0076] 由辐射化学引发的聚合反应优选通过波长小于 400nm 的辐射进行,所述辐射优选为 UV 射线和/或电子束。

[0077] 如果使用 UV 辐射,固化在光敏引发剂存在下引发。原则上分为两类光敏引发剂,单分子类型(I)和双分子类型(II)。合适的类型(I)体系为芳族酮化合物,例如苯甲酮结合叔胺、烷基苯甲酮、4,4'-双(二甲基氨基)苯甲酮(Michler 酮)、蒽酮和卤化苯甲酮或所提及类型的混合物。类型(II)引发剂,如安息香及其衍生物,苯偶酰缩酮、酰基氧化膦、2,4,6-三甲基-苯甲酰基-二苯基氧化膦、二酰基氧化膦、苯甲酰甲酸酯、樟脑醌、 α -氨基烷基酰苯、 α , α -二烷氧基乙酰苯和 α -羟基烷基酰苯也合适。优选可以容易地纳入至水分散体的光敏引发剂。该产品例如 **Irgacure® 500** (苯甲酮和(1-羟基环己基)苯酮, BASF SE, Ludwigshafen, DE)、**Irgacure® 819DW** (苯基-双-(2,4,6-三甲基苯甲

酰)-氧化膦、BASF SE, Ludwigshafen, DE)、**Esacure®** KIP EM (低聚-[2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)-苯基]-丙酮], Lamberti, Aldizzate, Italy)。也可以使用这些化合物的混合物。

[0078] 有利的是使光敏引发剂共价结合至分散在水中的聚合物。对于聚氨酯(甲基)丙烯酸酯分散体, OH 官能光敏引发剂, 如 **Irgacure®** 2959 (1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮, BASF SE, Ludwigshafen, DE) 适于通过加成至 NCO 官能基团而连接至聚氨酯(甲基)丙烯酸酯。

[0079] 极性溶剂例如丙酮和异丙醇也可以用于引入光敏引发剂。

[0080] 电子束特别优选用于辐射固化。

[0081] 辐射固化可以在任何使得纸张、纸板和硬纸板保持无损的温度下进行。辐射固化有利地在 30 至 70℃ 下进行, 因为在高于室温 (23℃) 的温度下, 分散体中可聚合的双键的转化率更高并且纸张、纸板和硬纸板保持无损。

[0082] 如果合适, 固化可以在惰性气体气氛中进行, 即排除氧气, 以防止氧抑制自由基交联。

[0083] 在本发明方法中, 分散体还可以与其他纸浆施胶剂和 / 或湿强剂结合, 所述纸浆施胶剂和 / 或湿强剂例如树脂施胶剂、AKD 分散体、ASA 分散体、聚氨酯分散体、三聚氰胺树脂、PAAE 树脂和乙二醛树脂。还可以将其与交联剂例如嵌段和 / 或非嵌段的聚异氰酸酯(其可以为亲水的或非亲水的)、聚氮丙啶和聚碳二亚胺一起使用。

[0084] 优选地, 分散体不与其他纸浆施胶剂和 / 或湿强剂结合。

[0085] 在本发明方法中, 在造纸技术中已知的矿物质和化学添加剂, 例如矿物填料和颜料、助留剂、脱水促进剂、定影剂、荧光增白剂、染料和生物杀灭剂可以加入或与分散体结合。

[0086] 本发明还提供通过本发明方法制备的纸张、纸板和硬纸板。

[0087] 通过本发明方法制备的纸张、纸板和硬纸板特征为易于调节的疏水性。其制备方法变得更灵活, 因为实际施胶仅通过辐射固化进行并且因此与热干燥分开。这具有优点: 已被干燥但是还没进行辐射固化的纸张可以很容易地再次打浆并且返回至流浆箱(降低纸张浪费)。此外, 在本发明方法中几乎没有如在常规的例如树脂施胶、AKD 施胶或 ASA 施胶的方法中具有 pH 依赖性。在本发明方法中使用的分散体特征为相对高的非水含量、低粘度以及与常规 AKD 或 ASA 分散体相比更高的储存稳定性。

实施例

[0088] 方法

[0089] 在每种情况下根据 DIN53185 滴定监测 NCO 含量。

[0090] 聚氨酯分散体的固含量在所有非水成分已经蒸除后根据 DIN53216 测量重量而确定。

[0091] 平均粒度通过激光关联光谱测量。

[0092] 流动时间根据 DIN53211 借助于 4mm DIN 杯测量。

[0093] 通过凝胶渗透色谱法测量聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的重均分子量 M_w 在以下系统中进行:

[0094]

泵	Hewlett Packard 1100 系列 II
注射器	Hewlett Packard 1100 系列 II
柱温箱	VDS-Optilab Jetstream 2 Plus
检测器	折射率检测器, Hewlett Packard 1100 系列 II

[0095]

柱	1. PSS HEMA 40; 50 x 7.8 mm 2. PSS HEMA 1000; 300 x 7.8 mm 3. PSS HEMA 300; 300 x 7.8 mm 4. PSS HEMA 40; 300 x 7.8 mm 5. PSS HEMA 40; 300 x 7.8 mm
流动相	N,N-二甲基乙酰胺
流率	0.6 ml/min
压力	100 巴
温度	30 °C
注射体积	100 µl
样品浓度	13.4 g/l
分子量标准	PSS Polymer-Standard-Service GmbH, Mainz, DE
分子样品[g/mol]	162; 374; 1620; 9130; 18100; 32500; 67500; 128000; 246000; 659000; 1000000

[0096] 聚酯丙烯酸酯的粘度根据 DIN53019 在 23°C 下在 40/ 秒的剪切速率下在球板粘度计上测量。

[0097] OH 值根据 DIN53240 使用乙酸酐测量, 酸值根据 DIN EN ISO2114 测量并且碘比色指数根据 DIN6162 测量。

[0098] 浊度根据 DIN EN ISO7027 在购自 Hach 的浊度计(2100AN 型)上测量。单位为 TU (浊度单位)。

[0099] 可辐射固化的聚合物水分散体的合成

[0100] 1) 聚酯丙烯酸酯

[0101] 将 58.8g 马来酸酐、734.4g 的 OH 值为 550 的乙氧基化三羟甲基丙烷、77.6g 聚乙二醇 1500、78.4g 二乙二醇、12.5g 对甲苯磺酸、0.1g 甲基氢醌和 300g 异辛烷在通入氮气流

下在可加热反应容器中在回流下搅拌 4 小时,所述容器具有搅拌器、内部温度计、气体入口和蒸馏附件。然后将 345.6g 丙烯酸、3.5g 对甲苯磺酸、3.6g 氢醌单甲醚和 0.3g 的 2,5-二叔丁基氢醌加入至冷却的混合物。混合物在水分离器上加热,强烈沸腾约 14 小时同时通入空气。当混合物的酸值降低至低于 4mg KOH/g 时终止反应。冷却至 80℃后,加入 36.8g 的双酚 A 的二缩水甘油醚并且在真空下(50 毫巴)蒸馏除去异辛烷。聚酯丙烯酸酯 1)的碘比色指数为 0.7,23℃下粘度为 390mPa·s 并且 OH 值为 128mg KOH/ 每 g 物质。

[0102] 2) 制备用水稀释至相同程度的可辐射固化聚氨酯丙烯酸酯水分散体,而不使用聚氨酯丙烯酸酯分散体(根据本发明)

[0103] 将 528 份聚酯丙烯酸酯 1),组分 1)、23.8 份 N-甲基二乙醇胺,组分 3)、178 份 1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷,组分 4)、0.75 份 2,6-二叔丁基-4-甲酚和 0.30 份二月桂酸二丁基锡在 60℃下在搅拌的同时反应至 NCO 含量为 0.1 重量%。然后通过加入和搅拌 19.1 份乳酸而中和。然后在强烈搅拌下引入 1,100 份水。获得可辐射固化的聚氨酯丙烯酸酯水分散体 (UV-PUD2),其固含量为 40 重量%,流动时间为 13 秒,平均粒度为 150nm,pH 为 4.2,双键密度为 3.5mol/kg 非水含量并且重均分子量 M_w 为 5,121g/mol。当施加至玻璃时,该分散体在 50℃下干燥 10 分钟后得到粘的膜。

[0104] 3) 制备可辐射固化的聚氨酯丙烯酸酯水分散体(根据本发明)

[0105] 将 86.2 份丙烯酸 2-羟乙酯,组分 1)、10.7 份 N-甲基二乙醇胺,组分 3)、195 份六亚甲基二异氰酸酯三聚体 **Desmodur**[®] N3300 (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE),组分 4)、0.33 份 2,6-二叔丁基-4-甲酚和 0.08 份二月桂酸二丁基锡溶解于 076 份乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯 **Photomer**[®] 4172F (Cognis AG, Düsseldorf, DE),组分 (i) 并且溶液在搅拌的同时在 60℃下反应至 NCO 含量为 0.1 重量%。然后通过加入和搅拌 8.6 份乳酸而中和。然后在搅拌的同时将 570 份水引入至澄清的溶液。获得可辐射固化的聚氨酯丙烯酸酯水分散体 (UV-PUD3),其固含量为 41 重量%,流动时间为 32 秒,平均粒度为 71nm, pH 为 3.6,双键密度为 1.8mol/kg 非水含量并且重均分子量 M_w 为 2,907g/mol。当施加至玻璃时,该分散体在 50℃下干燥 10 分钟后得到粘的膜。

[0106] 4) 制备可辐射固化聚氨酯丙烯酸酯水分散体(对比)

[0107] 固含量为 38 重量%,流动时间为 20 秒,平均粒度为 71nm 并且 pH 为 7.8 的阴离子亲水化的可辐射固化的聚氨酯丙烯酸酯水分散体 **Bayhydrol**[®] UV2280 (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE) (UV-PUD4) 作为对比 4)。当施加至玻璃时,该分散体在 50℃下干燥 10 分钟后得到无粘性的膜。

[0108] 5) 制备可辐射固化聚氨酯丙烯酸酯水分散体(对比)

[0109] 固含量为 50 重量%,流动时间为 24 秒,平均粒度为 110nm 并且 pH 为 7.8 的阴离子亲水化的可辐射固化的聚氨酯丙烯酸酯水分散体 **Bayhydrol**[®] UV2687 (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE) (UV-PUD5) 作为对比 5)。当施加至玻璃时,该分散体在 50℃下干燥 10 分钟后得到粘的膜。

[0110] 制备手工纸

[0111] 将 40g 报纸在厨房搅拌机中在 1,000ml 水中在最大水平下粉碎 5 分钟。形成均匀

的、细分散的纸浆。将 1 重量 % **Irgacure® 500** (苯甲酮和购自 BASF SE Ludwigshafen, DE 的 (1-羟基环己基) 苯酮的混合物; 基于水性输送形式) 通过剪切力引入至实施例 2) 至 5) 的可辐射固化的聚氨酯丙烯酸酯水分散体并且获得的分散体用水稀释至固含量为 4 重量 %。将确定量的这些可辐射固化的聚氨酯丙烯酸酯水分散体(表 1) 于 1 分钟温和地搅拌引入至在玻璃烧杯中的如上所述制备的 40g 纸浆和 960ml 水的混合物中。然后获得的纸张悬浮液可以在直径为 15cm 的滤纸上过滤。进一步研究滤液(表 1 和 2) 以确定聚氨酯丙烯酸酯分散体的助留特性, 并且研究纸张(表 3) 以确定施胶性。

[0112] 确定聚氨酯丙烯酸酯分散体的助留特性

[0113] 搅拌可辐射固化聚氨酯丙烯酸酯水分散体与纸浆(表 1) 和与辐射纸浆(表 2) 后测量滤液的浊度。通过对比具有纸浆(表 1) 和不具有纸浆(表 2) 的分散体的滤液的浊度, 可以确定各种分散体如何吸附至纤维素纤维。作为滤液的最低浊度的参考值, 纸浆仅用相应量的水处理(表 1 和 2: “不具有 UV-PUD”), 而不是具有可辐射固化的聚氨酯丙烯酸酯水分散体处理。

[0114] 表 1: 助留特性的评估: 测量在用纸浆搅拌后滤液的浊度, 以 TU (浊度单位) 计

[0115]

不含 UV-PUD	聚氨酯丙烯酸酯的 用量, 基于纸的量 计 (固体/固体)	UV-PUD 2)	UV-PUD 3)	UV-PUD 4) (对比)	UV-PUD 5) (对比)
1.8	2.5 重量% ¹	5.8	3.3	57	400
	0.25 重量% ²	4.3	2.3	10	30
	0.025 重量% ³	2.0	2.7	1.5	11

[0116] ¹1g 可辐射固化聚氨酯丙烯酸酯水分散体(固含量 4 重量 %) 施加至 1.6g 悬浮于 1,000ml 水中的纸。

[0117] ²0.1g 可辐射固化聚氨酯丙烯酸酯水分散体(固含量 4 重量 %) 施加至 1.6g 悬浮于 1,000ml 水中的纸。

[0118] ³0.01g 可辐射固化聚氨酯丙烯酸酯水分散体(固含量 4 重量 %) 施加至 1.6g 悬浮于 1,000ml 水中的纸。

[0119] 表 2: 评估助留特性的对比值: 如表 1 中用相同量水稀释的聚氨酯丙烯酸酯分散体的浊度, 但是不含纸浆, 以 TU (浊度单位) 计

[0120]

不含 UV-PUD	稀释的 UV-PUD 的固含量	UV-PUD 2)	UV-PUD 3)	UV-PUD 4) (对比)	UV-PUD 5) (对比)
1.8	0.004 重量% ⁴	359	150	60	574
	0.0004 重量% ⁵	19	33.2	6.9	67
	0.00004 重量% ⁶	1.8	6.9	1.8	6.3

[0121] ⁴1g 可辐射固化聚氨酯丙烯酸酯水分散体(固含量 4 重量%)用 1,000ml 水稀释。

[0122] ⁵0.1g 可辐射固化聚氨酯丙烯酸酯水分散体(固含量 4 重量%)用 1,000ml 水稀释。

[0123] ⁶0.01g 可辐射固化聚氨酯丙烯酸酯水分散体(固含量 4 重量%)用 1,000ml 水稀释。

[0124] 表 1 示出了所述滤液——特别是相对大量的加入可辐射固化聚氨酯丙烯酸酯水分散体(表 1, UV-PUD2 和 3)的情况下——与相应不含纸浆的滤液(表 2, UV-PUD2 和 3)相比具有显著更低的浊度。这意味着大量本发明分散体的阳离子亲水聚氨酯丙烯酸酯(表 1, UV-PUD2 和 3)吸附至纤维素纤维。本领域技术人员认为施胶剂具有非常良好的助留特性。在将可辐射固化的聚氨酯丙烯酸酯水分散体 2) 和 3) 加入至纸浆的过程中,已经观察到纸张颗粒清晰的絮凝,其同样表明非常良好的助留特性。

[0125] 具有纸浆的对比实施例 UV-PUD4) 和 5) 的滤液的浊度显示出与相应不含纸浆的滤液(表 2, 对比实施例 UV-PUD4 和 5)相比浊度几乎没有降低。并且将可辐射固化的聚氨酯丙烯酸酯水分散体 4) 和 5) 加入至纸浆,没有观察到纸张颗粒清晰的絮凝。因此将对对比实施例 UV-PUD4 和 5 的助留特性评估为差。

[0126] 确定纸张的施胶性

[0127] 如上所述过滤的纸在 50℃ 下干燥 4 小时并且分为各自尺寸相等的三部分。一部分不进行辐射固化,一部分用 UV 光固化并且一部分用电子束固化。为评估纸张的施胶性,将一滴水置于纸张的表面并且测量纸张吸收该水滴所用的时间(表 3)。“不含 UV-PUD”的时间作为参比,因为这是非施胶的纸,即没有加入可辐射固化的聚氨酯丙烯酸酯水分散体。

[0128] 纸张的再打浆性

[0129] 已经干燥但是未进行辐射固化并且已经用可辐射固化聚氨酯丙烯酸酯水分散体 2) 处理的纸在搅拌机中在 1,000ml 水中再次打浆并且如上所述过滤和干燥混合物。省去可辐射固化聚氨酯水分散体的重新加入。为评估再打浆纸张的施胶性,将一滴水置于纸的表面上并且再次测量纸张吸收该水滴所用的时间(表 3, UV-PUD2, “再打浆”)。

[0130] 表 3 :施胶性的评估 :其中一滴水被纸张吸收的时间

[0131]

	不含 UV-PU D ⁷	聚氨酯丙烯酸酯 的用量, 基于纸 的计量 (固体/ 固体)	UV-P UD 2)	UV-P UD 3)	UV-PU D 4) (comp.)	UV-PU D 5) (comp.)	UV-PUD 2) – 再 打浆 ⁸
没有辐 射固化	27 秒	2.5 重量% ⁹	90 秒	125 秒	14 秒	11 秒	94 秒
		0.25 重量% ¹⁰	9 秒	6 秒	20 秒	8 秒	10 秒
		0.025 重量% ¹¹	8 秒	11 秒	16 秒	9 秒	11 秒
UV 固 化 ¹²	25 秒	2.5 重量% ⁹	104 秒	134 秒	13 秒	16 秒	121 秒
		0.25 重量% ¹⁰	13 秒	9 秒	17 秒	16 秒	13 秒
		0.025 重量% ¹¹	7 秒	14 秒	16 秒	12 秒	10 秒
电子束 固化 ¹³	29 秒	2.5 重量% ⁹	402 秒	291 秒	17 秒	34 秒	390 秒
		0.25 重量% ¹⁰	33 秒	13 秒	18 秒	18 秒	32 秒
		0.025 重量% ¹¹	23 秒	11 秒	23 秒	14 秒	20 秒

[0132] comp. = 对比

[0133] ⁷仅用水而不是用可辐射固化的聚氨酯丙烯酸酯水分散体处理的纸张。获得的时间值为未施胶纸的疏水性 / 亲水性的参考值。

[0134] ⁸已经干燥但是没有进行辐射固化并且已经用可辐射固化的聚氨酯水分散体 2) 处理的纸在搅拌机中在 1,000ml 水中再次打浆并且如上所述在过滤器上过滤和干燥混合物。省去可辐射固化聚氨酯丙烯酸酯水分散体的重新加入。

[0135] ⁹1g 可辐射固化聚氨酯丙烯酸酯水分散体(固含量 4 重量%)施加至悬浮于 1,000ml 水中的 1.6g 纸。

[0136] ¹⁰0.1g 可辐射固化聚氨酯丙烯酸酯水分散体(固含量 4 重量%)施加至悬浮于 1,000ml 水中的 1.6g 纸。

[0137] ¹¹0.01g 可辐射固化聚氨酯丙烯酸酯水分散体(固含量 4 重量%)施加至悬浮于 1,000ml 水中的 1.6g 纸。

[0138] ¹²带速 = 5m/min, 汞蒸汽灯, 辐射功率 = 80W/cm

[0139] ¹³能量剂量 = 5Mrad (毫拉德)

[0140] 聚氨酯丙烯酸酯含量为 2.5 重量%的本发明的 UV-PUD2) 和 3) 甚至不进行辐射固化即具有疏水效果或纸张的施胶性。该效果通过 UV 灯照射, 特别是通过用电子束照射而显著增强。

[0141] 用可辐射固化聚氨酯丙烯酸酯水分散体 2) 处理的再打浆纸张在施胶作用中类似于没有再打浆的纸(表 3)。这表明干燥纸张的再打浆性没有问题。

[0142] 对比实施例 UV-PUD4) 和 5) 在辐射固化前或后均未示出可检测到的纸张的疏水性和施胶性。

[0143] 分散体的储存稳定性

[0144] 在另一个试验中,本发明分散体 2)和 3)在 23℃下一次储存 6 个月并且在 40℃且再一次储存 4 周。在所有情况下分散体是储存稳定的并且没有显示出沉降或凝结。本发明分散体 2)和 3)具有 40 重量 % 的非水含量。由物流观点看,其优于 AKD 或 ASA 分散体,并且此外为非常稀薄的液体,即其容易加工。

[0145] 湿强度测试

[0146] 纸张的湿强度根据 ASTM 标准测试方法 D829-97、D828-97 和 D685-93 测试。

[0147] 手工纸的制备

[0148] 将 80g 纸浆和确切计算量的聚氨酯丙烯酸酯分散体加入至 341ml 水以获得一定含量的聚氨酯丙烯酸酯,基于纸张(固体 / 固体)计。例如,对于具有 1 重量 % 聚氨酯丙烯酸酯的纸张,将 0.125g 的 40% 浓度聚氨酯丙烯酸酯分散体加入至 80g 固含量为 6.25 重量 % 的纸浆和 341ml 水中。该混合物在 600 转 / 分钟下进行剪切力作用 10 分钟并且然后立即刷至纸模具。上侧用吸墨水纸覆盖并且模具置于桌上,吸墨水纸朝下,而金属筛在相对一侧。移出金属筛并且另外的吸墨水纸置于新形成的纸张上。然后整个体系在轧光机中在两个毛毡布之间压缩。移出毛毡布和吸墨水纸,并且纸张在 121℃下干燥 5 分钟。

[0149] 纸张的辐射固化

[0150] 具有可辐射固化分散体的湿增强的干纸张通过电子束在固定的辐射剂量(表 4)下固化或用 UV 射线(表 5)固化。在制备用 UV 辐射固化的湿强纸中,2 重量 % **Irgacure[®]** 819DW(分散在水中的二酰基氧化膦, BASF SE, Ludwigshafen, DE) 在加入至纸浆前通过剪切力引入至使用的聚氨酯丙烯酸酯分散体,并且干纸张在带速为 3m/ 秒下在铁掺杂和镓掺杂汞灯(在每种情况下灯输出为 80W/cm)下固化。

[0151] 然后已经进行辐射固化的纸张在其剪成尺寸为 25.4mm x203.2mm 的纸条之前在 23℃和 45.6% 相对大气湿度下储存 24 小时。

[0152] 湿强度

[0153] 纸条放在水中两小时,在两张吸墨水纸之间简单压缩以移除多余水,并且在 **Instron[®]** 4444 中测量拉伸强度(夹具距离 101.6mm,牵引速率 25.4mm/min)。

[0154] 测量施胶纸(即用可辐射固化聚氨酯水分散体处理的纸张)相对于未施胶纸(即没有用可辐射固化聚氨酯水分散体处理的纸张),在湿状态下拉伸强度的相对改进。用电子束固化而实现的相应值见表 4 和图 1。通过 UV 固化而实现的相应值见表 5 和图 2。

[0155] 表 4:施胶纸相对于未施胶纸在用于确定湿强度的湿状态下拉伸强度的相对改进¹⁴;固化通过电子束进行,辐射剂量在括号内。

[0156]

聚氨酯丙烯酸酯的含量, 基于纸张的量计 (固体/固体)	0.5 重量%	1.0 重量%	2.0 重量%
UV-PUD 2) - (3 Mrad) ¹⁵	110 %	178 %	241 %
UV-PUD 4) (对比) (3 Mrad)	68 %	78 %	68 %
UV-PUD 5) (对比) (3 Mrad)	82 %	73 %	80 %
UV-PUD 2) - (7 Mrad) ¹⁵	163 %	233 %	378 %
UV-PUD 4) (对比) (7 Mrad)	96 %	136 %	108 %
UV-PUD 5) (对比) (7 Mrad)	95 %	99 %	111 %

[0157] ¹⁴湿纸张拉伸强度相对改进值基于每种情况下 6 次测量的平均值。

[0158] ¹⁵具有聚氨酯丙烯酸酯分散体 2) 的纸张的湿纸张拉伸强度的改进——对于所有的聚氨酯丙烯酸酯含量——在辐射固化前为 2 至 16%。

[0159] 图 1 为示出施胶纸相对于未施胶纸在用于确定湿强度的湿状态下拉伸强度的相对改进¹⁶的图; 固化通过电子束进行, 辐射剂量在括号内。

[0160] ¹⁶湿纸张拉伸强度相对改进值基于每种情况下 6 次测量的平均值。

[0161] 表 5: 施胶纸相对于未施胶纸在用于测量湿强度的湿状态下拉伸强度的相对改进¹⁴。固化通过 UV 射线进行。

[0162]

聚氨酯丙烯酸酯的含量, 基于纸张的量计 (固体/固体)	0.5 重量%	1.0 重量%	3.0 重量%
UV-PUD 2) ¹⁸	235 %	337 %	903 %
UV-PUD 4) (对比)	未测定	145 %	未测定
UV-PUD 5) (对比)	未测定	136 %	未测定

[0163] ¹⁷湿纸张拉伸强度相对改进值基于每种情况下 6 次测量的平均值。

[0164] ¹⁸具有聚氨酯丙烯酸酯分散体 2) 的纸张的湿纸张拉伸强度的改进——对于所有的聚氨酯丙烯酸酯含量——在辐射固化前为 2 至 16%。

[0165] 对于聚氨酯丙烯酸酯含量为 0.5 重量% 至 3.0 重量% (基于纸张的量计 (固体 / 固体)) 的对比实施例 UV-PUD4) 和 5), 没有测量拉伸强度的改进, 因为拉伸强度的改进已经显著低于聚氨酯丙烯酸酯含量为 1 重量% 的本发明实施例 2) 的拉伸强度的改进。

[0166] 图 2 是示出施胶纸相对于未施胶纸在用于确定湿强度的湿状态下拉伸强度的相对改进¹⁹的图; 固化通过 UV 射线进行。

[0167] ¹⁹湿纸张拉伸强度相对改进值基于每种情况下 6 次测量的平均值。

[0168] 电子束固化后, 随着纸张中聚氨酯丙烯酸酯分散体 2) 浓度的提高, 本发明方法中使用的聚氨酯丙烯酸酯 2) 产生更好的湿强度 (表 4 和图 1)。同样发现湿强度随辐射剂量提高而提高。在本发明方法中, 因此湿强度可以通过使用的分散体的浓度和通过辐射剂量而调节。

[0169] 对于聚氨酯丙烯酸酯分散体 2), 在辐射固化前湿纸张拉伸强度的改进对于所有的聚氨酯丙烯酸酯浓度为 2 至 16% (表 4 和 5 中的脚注), 其实际上意味着拉伸强度几乎没有改进。这表明湿强度首先受辐射固化所影响。

[0170] 聚氨酯丙烯酸酯分散体 4) 和 5) 的对比实施例给出纸张中拉伸强度显著更低的改进(即更低的湿强度)。具有更高聚氨酯丙烯酸酯浓度的实施例 4 和 5, 纸张的湿强度不再提高。

[0171] 本发明方法使用的聚氨酯丙烯酸酯分散体 2) 还可以通过 UV 辐射固化(表 5, 图 2)。湿强度还可以通过纸张中聚氨酯丙烯酸酯浓度而调节。

[0172] 尽管为了解释的目的在前面已经详细地描述了本发明, 应理解该详细描述仅用于解释目的并且本领域技术人员可以在不偏离本发明精神和范围下做出改变, 除非其已被权利要求所限制。

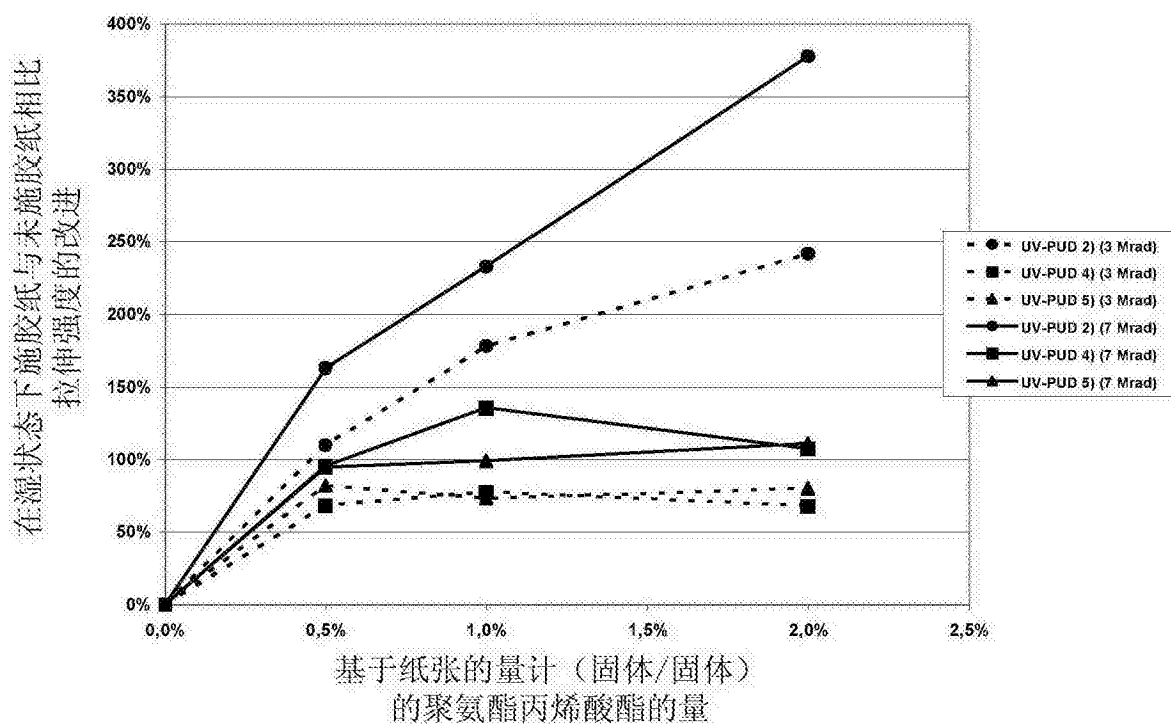


图 1

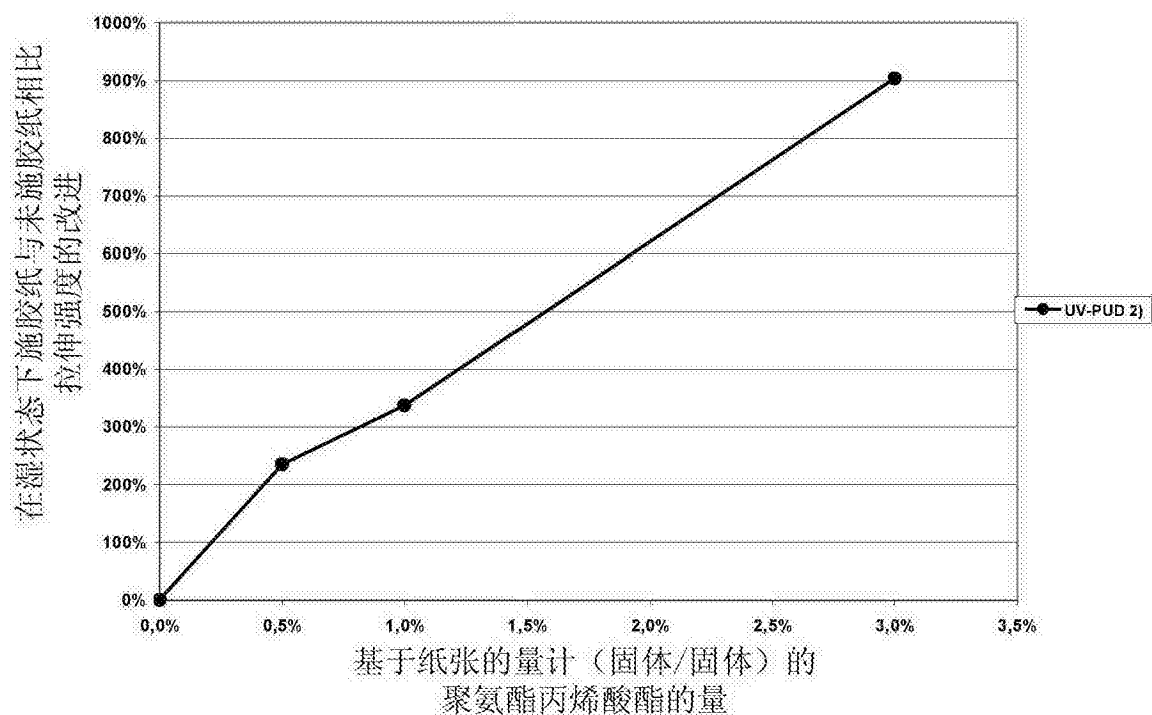


图 2