

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
D21H 21/20 (2006.01)



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02132020.9

[45] 授权公告日 2006 年 2 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1243154C

[22] 申请日 2002.9.6 [21] 申请号 02132020.9
[30] 优先权
[32] 2001.10.31 [33] JP [31] 333827/2001
[71] 专利权人 第一工业制药株式会社
地址 日本京都
[72] 发明人 土居猛 宫村岳志 胡内成浩
审查员 艾变开

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司
代理人 陈长会

权利要求书 2 页 说明书 14 页

[54] 发明名称
含水溶性封端氨基甲酸酯预聚物的增加纸湿
强度的组合物

[57] 摘要
一种含有亲水基团和封端异氰酸酯基团的水溶
性封端氨基甲酸酯预聚物，与阳离子电荷调节剂结
合，用作湿强剂。当湿强剂加入造纸生料时，由
于阳离子电荷调节剂的作用，促进了纤维素纤维对
水溶性封端氨基甲酸酯预聚物的吸收和保持。

1.一种用于提高纸的湿强度的组合物，包括：

- 5 (a) 水溶性封端氨基甲酸酯预聚物，其具有亲水性基团和能热解封的封端异氰酸酯基团；和
- (b) 阳离子化合物或聚合物，其能有效地提高所述封端氨基甲酸酯预聚物在其水溶液中的阳离子电荷，

 其中所述封端氨基甲酸酯预聚物的封端剂是在邻或对位有吸电子取代基的酚类衍生物，其中所述阳离子化合物或聚合物选自具有长链脂肪烃基团的季铵或吡啶盐、具有季铵基团的水溶性聚氨酯、和水溶性的二氰基二酰胺—多亚烷基多胺-甲醛缩聚物。

10

 2. 如权利要求 1 的组合物，其中所述吸电子取代基选自三氟甲基、硝基、氰基、乙酰基、烷氧羰基、羧基和烷基磺酰基。

15 3. 如权利要求 1 的组合物，其中所述封端剂选自对羟基苯甲酸及其酯，水杨酸及其酯。

 4. 如权利要求 1 的组合物，其中所述亲水性基团是酸中和或季铵化的叔氨基。

 5. 如权利要求 1 的组合物，其中所述阳离子化合物或聚合物的比例是
20 所述水溶性封端氨基甲酸酯预聚物固体的 1—10% 重量。

 6. 如权利要求 1 的组合物，其中所述阳离子聚合物是具有季铵基团的氨基甲酸酯预聚物与水的反应产物。

 7. 制造高湿强度纸张的方法，包括：

 提供包含纤维素纤维的造纸生料；

25 将下述物质加入到所述生料中：(a) 水溶性封端氨基甲酸酯预聚物，其具有亲水性基团和用邻或对位具有吸电子取代基的酚类衍生物封端的封端异氰酸酯基团，和 (b) 阳离子化合物或聚合物，其用于促进所述水溶性封端氨基甲酸酯预聚物吸收到并保留在所述生料中的纤维素纤维上；

 由生料制成纸幅；和

30 在最高达 130℃ 的温度下干燥所述纸幅，

其中所述阳离子化合物或聚合物选自具有长链脂肪烃基团的季铵或吡啶盐、具有季铵基团的水溶性聚氨酯、或二氰基二酰胺—多亚烷基多胺-甲醛缩聚物。

5 8. 如权利要求 7 的方法，其中所述吸电子取代基选自三氟甲基、硝基、氰基、乙酰基、烷氧羰基、羧基和烷基磺酰基。

9. 如权利要求 7 的方法，其中所述酚类衍生物选自对羟基苯甲酸及其酯，水杨酸及其酯。

10. 如权利要求 7 的方法，其中所述亲水性基团是酸中和或季铵化的叔氨基。

10 11. 如权利要求 7 的方法，其中所述阳离子化合物或聚合物的比例是所述水溶性封端氨基甲酸酯预聚物固体的 1—10% 重量。

12. 如权利要求 7 的方法，其中所述水溶性封端预聚物和所述阳离子化合物或聚合物加入到所述生料中，以干燥纤维的重量计，加入量为 0.05—2% 重量。

含水溶性封端氨基甲酸酯预聚物的增加纸湿强度的组合物

5

发明领域

本发明涉及使用封端氨基甲酸酯预聚物作为湿强剂，加入到造纸生料（stock）中获得具有高湿强度的纸张。它还涉及一种制造具有高湿强度的纸张的方法，该方法包括向原材料中添加封端氨基甲酸酯预聚物。

10

发明背景

除了纤维素纤维，纸中还包含各种添加剂，例如填料、增强剂等。湿强剂是这样一种添加剂，它可赋予纸张湿态下的高强度。广泛使用的湿强剂例子包括脲醛树脂、蜜胺树脂、二醛淀粉、聚乙烯亚胺、环氧化聚酰胺等。

15

近来，已经进行了几种用聚氨酯和氨基甲酸酯预聚物作为湿强剂的尝试。JA-A-06173196 揭示，可以使用一种含叔胺或季胺而无封端游离异氰酸酯基团的氨基甲酸酯预聚物的使用。这种预聚物既可以添加到原材料中，也可以应用到由其形成的水溶性悬浮液或乳液形式的坯料中。

20 GB2068034A 揭示了可以用氨基甲酸酯预聚物胺盐作为湿强剂。通过用酮肟将有游离异氰酸酯基团的预聚物封端，将已封端异氰酸酯预聚物与多官能团胺反应，得到含已封端异氰酸酯预聚物的胺，随后反应产物在水中分解为酸加成盐的形式，制得预聚物胺盐。这种胺盐可被加到生料或应用到形成的坯料中。JP-A-05051896 揭示了一种用在纸幅（web）或纸中的此类

25 湿强剂。这种助剂包括用亚硫酸氢钠封端的水溶性氨基甲酸酯预聚物，或者用酮肟或其它封端剂封端的水溶性氨基甲酸酯预聚物，其可以通过与二甲基丙酸的反应引入亲水性部分进行溶解。

25

含游离异氰酸酯基团的氨基甲酸酯预聚物在水的存在下通常是不稳定的。另一方面，已封端的氨基甲酸酯预聚物需要加热以解除封端。对于加入生料当中的已封端的氨基甲酸酯预聚物，在造纸机烘干部件内经受的条件

30 下解除封端是必要的，典型的条件是在达到 130℃ 的温度下解除封端几

30

分钟。对于要加入生料中的湿强剂，在生料中被纤维素纤维吸收和保持是重要的。

因此，仍然需要一种加入造纸生料中、含水溶性封端氨基甲酸酯预聚物的湿强剂，它能够在造纸机器烘干部件内正常经受的条件下解除封端，
5 并在生料中被纤维素纤维尽可能的吸收和保持。

发明概述

本发明提供了如下方面：

1.一种用于提高纸的湿强度的组合物，包括：

- 10 (a) 水溶性封端氨基甲酸酯预聚物，其具有亲水性基团和能热解封的封端异氰酸酯基团；和
(b) 阳离子化合物或聚合物，其能有效地提高所述封端氨基甲酸酯预聚物在其水溶液中的阳离子电荷，

其中所述封端氨基甲酸酯预聚物的封端剂是在邻或对位有吸电子取代基的酚类衍生物，其中所述阳离子化合物或聚合物选自具有长链脂肪烃基团的季铵或吡啶盐、具有季铵基团的水溶性聚氨酯、和水溶性的二氰基二酰胺一多亚烷基多胺-甲醛缩聚物。
15

2. 如方面 1 的组合物，其中所述吸电子取代基选自三氟甲基、硝基、氰基、乙酰基、烷氧羰基、羧基和烷基磺酰基。

3. 如方面 1 的组合物，其中所述封端剂选自对羟基苯甲酸及其酯，水杨酸及其酯。
20

4. 如方面 1 的组合物，其中所述亲水性基团是酸中和或季铵化的叔氨基。

5. 如方面 1 的组合物，其中所述阳离子化合物或聚合物的比例是所述水溶性封端氨基甲酸酯预聚物固体的 1—10% 重量。
25

6. 如方面 1 的组合物，其中所述阳离子聚合物是具有季铵基团的氨基甲酸酯预聚物与水的反应产物。

7. 制造高湿强度纸张的方法，包括：

提供包含纤维素纤维的造纸生料；

30 将下述物质加入到所述生料中：(a) 水溶性封端氨基甲酸酯预聚物，其具有亲水性基团和用邻或对位具有吸电子取代基的酚类衍生物封端的封

端异氰酸酯基团，和（b）阳离子化合物或聚合物，其用于促进所述水溶性封端氨基甲酸酯预聚物吸收到并保留在所述生料中的纤维素纤维上；

由生料制成纸幅；和

在最高达 130℃ 的温度下干燥所述纸幅，

- 5 其中所述阳离子化合物或聚合物选自具有长链脂肪烃基团的季铵或吡啶盐、具有季铵基团的水溶性聚氨酯、或二氰基二酰胺—多亚烷基多胺—甲醛缩聚物。

8. 如方面 7 的方法，其中所述吸电子取代基选自三氟甲基、硝基、氰基、乙酰基、烷氧羰基、羧基和烷基磺酰基。

- 10 9. 如方面 7 的方法，其中所述酚类衍生物选自对羟基苯甲酸及其酯，水杨酸及其酯。

10. 如方面 7 的方法，其中所述亲水性基团是酸中和或季铵化的叔氨基。

- 15 11. 如方面 7 的方法，其中所述阳离子化合物或聚合物的比例是所述水溶性封端氨基甲酸酯预聚物固体的 1—10% 重量。

12. 如方面 7 的方法，其中所述水溶性封端预聚物和所述阳离子化合物或聚合物加入到所述生料中，以干燥纤维的重量计，加入量为 0.05—2% 重量。

- 20 本发明提供了一种增加纸湿强度的组合物，它含有（a）具有亲水性基团和能热解封成游离异氰酸酯基团的封端异氰酸酯基团的水溶性封端氨基甲酸酯预聚物，和（b）用于促进水溶性封端氨基甲酸酯预聚物在纤维素纤维上吸收和保持的阳离子化合物或聚合物。

- 在本发明的一个优选实施方案中，所述封端氨基甲酸酯预聚物已被含有吸电基团（例如三氟甲基、硝基、氰基、乙酰基、羧基、烷氧羰基和烷磺酰基的邻位或对位取代）的取代酚封端。在邻位或对位有吸电取代基的酚类衍生物的使用允许已封端的氨基甲酸酯预聚物在传统或现有造纸机器的烘干部件内正常经受的条件下解除封端。有利的是，酚类衍生物封端剂是对羟基苯甲酸、其酯，水杨酸或其酯。对羟基苯甲酸盐和水杨酸盐由于对人是安全的，都已被批准作为食物、饮料、化妆品、药物制剂的防腐剂。
- 30 因此，假如它们通过封端氨基甲酸酯预聚物的解除封端反应而产生，然后保留在纸或造纸厂的污水中，也没有安全方面的担心。

在本发明的一个优选实施方案中，所述阳离子化合物或聚合物选自具有长链脂肪烃基团的季胺或吡啶盐、具有季胺基团的水溶性聚氨酯、和二氰基二酰胺-多亚烷基多胺-甲醛缩聚物。悬浮在生料中的纤维素纤维通常带负电。当与水溶性封端氨基甲酸酯预聚物结合时，阳离子化合物或聚合物通过纤维电化学提高了封端氨基甲酸酯预聚物的正电荷，促进其被纤维素纤维的吸收和保持。反过来，提高氨基甲酸酯预聚物的保持力，不仅允许为达到期望的强度水平所需的湿强度组合物的量下降，而且有助于减轻白水处理系统的负担。

另一方面，本发明提供了一种制造具有高湿强度的纸张的方法。该方法包括向造纸生料中添加按照本发明的湿强度混合物，由生料形成纸幅(web)，在封端氨基甲酸酯预聚物热解除封端的条件下干燥所述纸幅。

优选实施方案的详细描述

一种制备具有亲水性基团和能热解封成游离异氰酸酯基团的封端异氰酸酯基团的水溶性封端氨基甲酸酯预聚物的方法描述在 JP-A-2002/115198 中，它已经被转让给本申请的申请人，在此全文引入本发明作为参考。这种方法可以用来有利地制备本发明混合物的封端氨基甲酸酯预聚物成分。

众所周知，通过使聚异氰酸酯与聚醚或聚酯多元醇在 NCO/OH 当量比大于 1 时反应来生产氨基甲酸酯预聚物。生料聚醚多元醇、聚酯多元醇和聚异氰酸酯的例子在聚氨酯工业中是广为人知的。任何熟知的材料都可以在本发明中应用。

优选的多元醇的例子包括分子量为 1,000~50,000 的聚醚多元醇和聚酯多元醇。

有三个和多个官能团的聚醚多元醇可以从三元醇类，例如甘油、己烷三醇、三羟甲基乙烷或三羟甲基丙烷，三羟链烷醇胺例如三乙醇胺、三丙醇胺或三丁醇胺，或四元醇类，例如季戊四醇开始制备。聚醚多元醇可以由烯化氧，例如环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷与起始多元醇在碱性催化剂的存在下通过加成聚合反应制得。

聚酯多元醇一般是通过二元醇与二羧酸或它的酸酐反应来制备。二元醇的例子包括脂肪族和脂环族二醇，例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇，3-甲

基-1, 5-戊二醇或环己二醇。可用的二元醇也包括烯化氧与双酚, 例如双酚 A、双酚 F、双酚 S 的加成产物。二羧酸和酸酐的例子包括饱和或不饱和脂肪族二羧酸和芳香族二羧酸, 例如草酸、丙二酸、琥珀酸和酸酐、戊二酸、己二酸、癸二酸、顺丁烯二酸和酸酐、反丁烯二酸、邻苯二甲酸和酸酐、异酞酸或对苯二酸。内酯的开环聚合产物, 例如 ϵ -己内酯或环状碳酸酯, 例如三亚甲基碳酸酯也被包含在聚酯多元醇种类中。聚酯多元醇通常是双官能团的。通过将官能度大于二的多元醇或官能度大于二的多羧酸, 例如三苯六甲酸酐混合进二元醇或二羧酸组分中, 可以制备具有大于二的官能度的聚酯多元醇。

10 通过将上述聚醚多元醇或聚酯多元醇与 NCO/OH 当量比大于 1 的聚氰酸酯反应, 可以制备氨基甲酸酯预聚物。任何聚异氰酸酯都可以应用。它的例子包括甲苯二异氰酸酯 (TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)、聚合的 MDI、六亚甲基二异氰酸酯 (HMDI)、亚二甲苯基二异氰酸酯 (XDI)、四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯 (TMXDI)、异佛乐酮二异氰酸酯 (IPDI) 和氢化 MDI。当想要得到不泛黄性质时, 可以使用不泛黄的二异氰酸酯, 例如 HMDI, IPDI, XDI, TMXDI 或氢化 MDI。

20 将亲水性基团引入封端氨基甲酸酯预聚物的第一种方法, 包含如下步骤: 使由聚合物多元醇成分和聚异氰酸酯成分生产出的氨基甲酸酯预聚物中的一部分游离异氰酸酯基团与引入亲水性基团的活泼氢化合物 (亲水性基团母体) 反应, 然后用封端剂将剩余的游离异氰酸酯基团封端。

25 当聚合物多元醇成分是含有大于二官能度的聚醚多元醇时, 第一种方式是适合的。氨基甲酸酯预聚物必须有至少 2% (重量) 的游离异氰酸酯含量, 优选 5—10% (重量)。一部分游离异氰酸酯通过与引入亲水性基团的活泼氢化合物反应而消耗。在上面引用的 JP-A-06017196, GB2068034A 和 JP-A-05051896 中公布了大量此类活泼氢化合物。任何公布的活泼氢化合物可以应用在本发明中。但是, 有叔氨基和含活泼氢的基团, 如羟基或伯胺基团的脂肪族活泼氢化合物是优选的。它的典型例子是 N,N-二甲基二乙醇胺、N,N-二甲基乙二胺或它们的同系物。二羟基叔胺基醇是优选的。通过其中的含活泼氢基团与氨基甲酸酯预聚物的一部分游离异氰酸酯基团之间的反应, 亲水性母体化合物结合到氨基甲酸酯预聚物上面。然后,

30

残余的游离异氰酸酯基团被本发明公开的封端剂封端。通过用季铵化剂，例如二甲基硫酸酯，进行的已结合的叔氨基基团的季铵化作用，制得水溶性封端氨基甲酸酯预聚物。另外，结合的叔氨基可以用合适的酸中和，使已封端的氨基甲酸酯以酸加成盐的形式溶解。以季胺盐的形式溶解是优选的。这是因为，将它溶解不需要酸，因此，生料可以在中性到碱性的范围配制。

为了至少一部分游离异氰酸酯基团保持未反应，引入亲水性基团的活泼化合物与氨基甲酸酯预聚物间的比率必须足以使氨基甲酸酯预聚物具有水溶性，但又不足以使所有游离异氰酸酯基团封端。根据氨基甲酸酯预聚物起始多元醇和聚异氰酸酯成分的性质，以及采用的引入亲水性基团的活泼化合物特殊类型，这个比率自然会有所变化。相对于氨基甲酸酯预聚物的游离异氰酸酯含量，这个比率通常为10%—50%当量。

氨基甲酸酯预聚物的游离异氰酸酯剩余量用在邻或对位有吸电子取代基的酚类化合物封端。在指定位置有氨基的酚类化合物被从本发明应用的封端剂中排除。这是因为氨基通过与游离异氰酸酯基团的反应，不可逆地形成脲键，这个反应不能被当作“封端”。在指定位置有吸电子基团，例如三氟甲基、硝基、氰基、乙酰基、烷氧羰基、羧基或烷基磺酰基的酚类都可以使用。最优选的吸电子基团的具体例子包括游离或酯化的羧基。具有这种吸电子基团的具体化合物的例子是对羟基苯甲酸、其酯，水杨酸和其酯。由于对人和环境是安全的，它们被用在食物、化妆品或药物制剂上作为防腐剂或止痛剂。因此，如果优选的封端剂保留在纸中或包含在造纸厂的污水中，则安全方面的担心是可以忽略的。

在封端氨基甲酸酯预聚物中引入亲水性基团的第二种方法，应用了一种有叔氨基的多元醇作为氨基甲酸酯预聚物合成中多元醇成分的一部分。适合的叔氨基醇类例子包括N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺和类似N-烷基二乙醇胺。三乙醇胺也能使用。这种方法特别适于氨基甲酸酯预聚物的合成中聚酯多元醇用作多元醇成分的情况。假如多元醇成分包含双官能团叔氨基醇和双官能团聚酯多元醇，那么官能度大于二的氨基甲酸酯预聚物可以通过将官能度大于二的低分子量多元醇例如甘油或三羟甲基丙烷引入反应体系来生产。这种情况下，相对于聚酯多元醇、多官能叔氨基

醇类和官能度大于二的低分子量多元醇类拥有的 OH 总量，聚异氰酸酯成分的 NCO/OH 当量比必须超过 1，以致得到的氨基甲酸酯预聚物异氰酸酯基团含量为 0.5—8%（重量），优选的是 2—6%（重量）。

对于第一种方法，得到的含有亲水性基团或其母体基团的氨基甲酸酯预聚物中所有游离异氰酸酯基团用上面提到的封端剂封端，然后母体基团（叔氨基）用季铵化剂，例如二甲基硫酸酯进行季铵化，或象第一种方法一样，用合适的酸中和，得到有亲水性基团和封端异氰酸酯基团的水溶性封端氨基甲酸酯预聚物。

正如上面描述的，邻或对位取代酚可用来可逆地封端水溶性氨基甲酸酯预聚物，生产出添加到造纸生料中的湿强剂。对于其它的在解除封端条件不会被传统造纸机器烘干部件限制的应用，例如将湿强剂应用到准备制造的纸或纸幅中，其它的封端剂也可以使用。其例子包括咪唑及其衍生物，例如 2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-甲基-4-乙基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-苯基咪唑或 2-苯基 4-甲基咪唑，脲类，例如 2-丁酮脲。

聚合多元醇和聚氰酸酯在过量 NCO/OH 比率下反应产生氨基甲酸酯预聚物，这是本领域众所周知的。该反应通常在没有任何溶剂的情况下进行。然而，可与水混溶且无活泼氢原子的溶剂，例如二氧杂环己烷、甲乙酮、二甲基甲酰胺、四氢呋喃、N-甲基-2-吡咯烷酮或丙二醇甲基醚醋酸酯，可以在反应体系变得非常粘的情况下应用在反应中。当向本发明的湿强组合物中添加抗氧剂，例如受阻酚或氨基脲抗氧剂，或者光稳定剂，例如受阻胺、二苯酮或苯并三唑光稳定剂，作为溶液或乳液时，此类溶剂可用作溶剂。

根据本发明，湿强组合物包含上面描述的水溶性封端氨基甲酸酯预聚物和阳离子化合物或聚合物，它们结合起来用于改善纤维素纤维对于封端氨基甲酸酯预聚物的吸收和保持。当结合在一起时，阳离子化合物或聚合物能够使为达到同样的湿强水平而需要的氨基甲酸酯预聚物量与氨基甲酸酯预聚物单独存在时相比有显著下降。

用于上述目的的化合物或聚合物必须具有能够在水溶液中离子化成阳离子的基团或部分。有几类有用的阳离子化合物或聚合物。优选的一类是具有长链脂肪烃基团，例如辛基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、

十八烷基的季铵或吡啶盐。这种具有氯或溴反离子的铵或吡啶盐是公知的阳离子表面活性剂或杀菌剂。

由于废液中存在卤离子尤其是氯离子，使得造纸工业废液的处理很困难。具有非卤素反离子，例如辛基三乙基乙氧基亚硫酸盐、十二烷基三乙
5 基胺乙氧基亚硫酸盐或十二烷基吡啶乙氧基亚硫酸盐的季铵或吡啶盐是优选的。

另一类优选的阳离子化合物或聚合物是分子中有季铵基团的水溶性聚氨酯。通过与上面描述的第一或第二种生产含亲水性基团和封端异氰酸酯基团的氨基甲酸酯预聚物的方法相似的方法，进行一定修改后生产有季铵
10 基团的水溶性聚氨酯。和第一种方法一样，通过使一部分游离异氰酸酯基团与含活泼氢的母体，如叔氨基醇反应，亲水性基团被引入氨基甲酸酯预聚物中。用一种季铵化剂，例如二甲基硫酸酯或二乙基硫酸酯，将叔氨基进行季铵化后，剩余的游离异氰酸酯基团与水反应来扩链或交联。做为选择方案，和第二种方法一样，通过使双官能团叔氨基醇、双官能团聚酯多元醇和具有三官能团或多官能团的低分子量多元醇的混合物与 NCO/OH
15 当量比大于 1 的聚异氰酸酯反应来生产官能度大于二的氨基甲酸酯预聚物。用非卤素季铵化剂对叔氨基进行季铵化后，氨基甲酸酯预聚物和上面一样通过与水反应进行扩链或交联。

另外一类优选的阳离子化合物或聚合物是二氰基二酰胺—多烷烯多胺
20 -甲醛缩聚物，例如，二氰基二酰胺—二乙烯基三胺—甲醛缩聚物。这种缩聚物包含很多羟甲基化仲和/或叔氨基基团，其不仅作为电荷调节剂，而且作为湿强剂，象尿素或蜜胺一样。

调节电荷的阳离子化合物或聚合物可以与水溶性封端氨基甲酸酯预聚物按照相对于氨基甲酸酯预聚物 1—10%（固体重量）的比例进行混合。

25 本发明的湿强组合物与其它添加剂例如填料一起加到生料中。然后按照传统的造纸方法加工生料，通过丝网（wire）工序、压制工序和干燥工序，赋予纸张高湿强度。经过一系列通常加热到最高温度达 130℃ 的圆筒使纸干燥。在上面的加热条件下，本发明的水溶性封端氨基甲酸酯预聚物可以完全解除封端，重新就地生成反应性氨基甲酸酯预聚物用作增强纤维
30 维粘合性的粘合剂。湿强组合物也可用作象上浆剂的情况一样应用到做好

的纸或纸幅上的湿强剂。

本发明湿强组合物加到纸中的用量可以根据经整理的纸中所需要的强度性能有所变化，用量范围通常为，基于纤维（纸浆）干重，0.05%到 2%（固体重量）。在需要更高湿强度的地方，用量可以增加超过 2%（重量）。

实施例

下面的例子用来说明本发明，但并不是对本发明的限制。除非另外说明，这里的所有份数和百分数都是指重量份和重量百分比。

实例 1

向甘油中随意加入 70:30 的环氧乙烷（EO）和环氧丙烷（PO）制得的 300 份平均分子量为 3000 的聚醚多元醇，和 50.4 份六亚甲基二异氰酸酯（HMDI）在 100℃反应 150 分钟，产生游离异氰酸酯含量为 4%的氨基甲酸酯预聚物。反应产物冷却到 70℃，向其中加入 8.9 份 N,N-二甲基乙醇胺。混合物在 70℃搅拌下保持 100 分钟，于是游离异氰酸酯含量降至 2.5%。反应产物进一步冷却到 50℃，向其中加入 29.5 份对羟基苯甲酸。加入后，将混合物在内部温度 70℃下反应 120 分钟。

在确认没有游离异氰酸酯后，将反应产物用 12.6 份二甲基硫酸酯在 55℃季铵化 30 分钟，然后与 12.6 份十二烷基三乙基铵乙氧基硫酸盐混合，接着用 1560 份水稀释。得到清澈、粘稠、含 20%固体的热反应性封端氨基甲酸酯预聚物溶液（下文称作“溶液 A”）。

实例 2

将 300 份通过添加 70:30 的反应性 EO 和 PO 到甘油中制成的平均分子量为 3000 的聚醚多元醇，和 100 份羟端基聚己烯己二酸酯（MW=1000）混合。将该混合物与 67.2 份 HMDI 在 100℃反应 2 小时，产生游离异氰酸酯含量为 3%的氨基甲酸酯预聚物。反应产物冷却到 70℃，加入 8.9 份 N,N-二甲基乙醇胺。混合物在 70℃搅拌下反应 100 分钟，游离异氰酸酯含量降至 1.8%。反应混合物进一步冷却到 50℃，加入 41.5 份丁基对羟基苯甲酸酯。然后，使混合物在内部温度 70℃下反应 120 分钟。

在确认游离异氰酸酯不存在之后，反应产物用 15.4 份二乙基硫酸酯在

55℃季铵化 30 分钟，然后与 43 份乙氧基硫酸十二烷基三乙基铵盐混合，然后用 1690 份水稀释。得到清澈、粘稠、含 20%固体的热反应性封端氨基甲酸酯预聚物溶液（下文称作“溶液 B”）。

实例 3

5 将 300 份通过将 10:90 的反应性 EO 和 PO 加入到三羟甲基丙烷中制成的聚醚多元醇（MW=3000），和 50.4 份 HMDI 在 100℃反应 2 小时，产生游离异氰酸酯含量为 4%的氨基甲酸酯预聚物。反应产物冷却到 70℃，加入 8.9 份 N,N-二甲基乙醇胺。混合物在 70℃搅拌下反应 100 分钟，于是游离异氰酸酯含量降至 1.2%。反应混合物进一步冷却到 50℃，加入
10 15 份对羟基苯甲酸。内部温度升高到 70℃，反应继续进行 120 分钟。在确认游离异氰酸酯不存在之后，反应产物与 15.4 份二乙基硫酸酯在 55℃反应 30 分钟，然后与 39 份二氰基二酰胺-二乙烯基三胺-甲醛缩聚物（MW=5000）混合，然后用 1520 份水稀释。得到清澈、粘稠、含 20%固体的热反应性封端氨基甲酸酯预聚物溶液（下文称作“溶液 C”）。

15 实例 4

将 100 份由 3-甲基-1,5 戊二醇和对苯二甲酸制得的聚酯多元醇（MW=1000），6.7 份三羟甲基丙烷和 21 份 N-甲基二乙醇胺的混合物与 79 份 HMDI 在 65℃反应 120 分钟，产生游离异氰酸酯含量为 5.0%的氨基甲酸酯预聚物。反应产物冷却到 50℃，加入 51 份对羟基苯甲酸。混合物在内部温度 70℃下反应 120 分钟。
20

在确认游离异氰酸酯不存在之后，将反应产物用 22.2 份二乙基硫酸酯在 55℃反应 30 分钟进行季铵化，然后与 13 份乙氧基硫酸辛基三乙基铵盐混合。用 1020 份水稀释混合物，获得清澈、粘稠、含 20%固体的封端氨基甲酸酯预聚物溶液（下文称作“溶液 D”）。

25 实例 5

将由马来酸和双酚 A/EO（2 摩尔）制得的 200 份聚酯多元醇（MW=1000），5 份三羟甲基丙烷和 20 份 N-甲基二乙醇胺的混合物与 96 份 HMDI 在 65℃反应 120 分钟，产生游离异氰酸酯含量为 3.6%的氨基甲酸酯预聚物。反应产物冷却到 30℃，加入 55 份丁基对羟基苯甲酸酯。混合物在 60
30 ℃下反应 90 分钟。在确认游离异氰酸酯不存在之后，反应产物与 46.2 份

二甲基硫酸酯在 55℃反应 30 分钟进行季铵化，然后与 42 份二氰基二酰胺—二乙烯基三胺—甲醛缩聚物（MW=5000）混合。用 1650 份水稀释混合物，获得一种清澈、粘稠、含 20%固体的热反应性氨基甲酸酯预聚物溶液（此后称作“溶液 E”）。

5 实例 6

第 1 部分

将 300 份由 3-甲基-1,5 戊二醇和对苯二甲酸制得的聚酯多元醇（MW=1500），与 100.8 份 HMDI 在 100℃反应 2 小时，产生游离异氰酸酯含量为 8.4%的氨基甲酸酯预聚物。将该预聚物冷却到 50℃，加入 35.7 份 N-甲基二乙醇胺。混合物在 65℃搅拌 60 分钟，游离异氰酸酯含量降至 2.0%。反应产物冷却到 50℃后，用 37.8 份二甲基硫酸酯在 50℃反应 20 分钟季铵化，然后用 1897 份水稀释。得到一种粘稠、含 25%固体的阳离子聚异氰酸酯溶液。

第 2 部分

由 1,4 丁二醇和己二酸制得的 200 份聚酯多元醇（MW=1000），5 份三羟甲基丙烷和 20 份 N-甲基二乙醇胺的混合物与 96 份 HMDI 在 50℃反应 120 分钟，产生游离异氰酸酯含量为 3.6%的氨基甲酸酯预聚物。反应产物冷却到 30℃，加入 55 份丁基对羟基苯甲酸酯。混合物在 60℃下反应 90 分钟。在确认游离异氰酸酯不存在之后，反应产物用 87.5 份丙二酸的 20%水溶液中和。向其中加入 79 份在第 1 部分生产的阳离子聚异氰酸酯溶液和 1420 份水。得到一种清澈、粘稠、含 20%固体的热反应性封端氨基甲酸酯溶液（此后称作“溶液 F”）。

比较实例 1

将通过随意添加 70:30 的环氧乙烷和环氧丙烷到甘油中，制成的 300 份平均分子量为 3000 的聚醚多元醇，和 50.4 份六亚甲基二异氰酸酯（HMDI）在 100℃反应 150 分钟，产生游离异氰酸酯含量为 4%的氨基甲酸酯预聚物。反应产物冷却到 70℃，加入 8.9 份 N,N-二甲基乙醇胺。混合物在 70℃搅拌下保持 100 分钟，游离异氰酸酯含量降至 2.5%。反应混合物进一步冷却到 50℃，往里面加入 20 份苯酚。添加后，混合物在内部温度 80℃下反应 120 分钟。

在确认游离异氰酸酯不存在之后，反应产物用 12.6 份二甲基硫酸酯在 70℃季铵化 180 分钟，然后用 1570 份水稀释。得到一种清澈、粘稠、含 20%固体的热反应性封端氨基甲酸酯预聚物溶液（此后称作“溶液 G”）。

比较实例 2

- 5 将 200 份 EO:PO 比率为 10:90 的双官能聚醚多元醇（MW=1000），5 份三羟甲基丙烷和 20 份 N-甲基二乙醇胺的混合物与 96 份 HMDI 在 50℃反应 120 分钟，产生游离异氰酸酯含量为 3.6%的氨基甲酸酯预聚物。然后，预聚物冷却到 30℃，往里面加入 55 份丁基对羟基苯甲酸酯。添加后，混合物在 60℃下反应 90 分钟。在确认游离异氰酸酯不存在之后，反
- 10 应产物用 46.2 份二甲基硫酸酯在 55℃反应 30 分钟季铵化，然后用 1690 份水稀释，得到一种清澈、粘稠、含 20%固体的热反应性封端氨基甲酸酯预聚物溶液（此后称作“溶液 H”）。

比较实例 3

- 将 100 份甘油/PO 加合物（MW=3000）与 16.8 份 HMDI 在 100℃反
- 15 应 2 小时，产生游离异氰酸酯含量为 3.6%的氨基甲酸酯预聚物。然后将 40.5 份 30%亚硫酸氢钠水溶液加入到预聚物中，让其在 40℃下搅拌反应 60 分钟。通过用 427 份水稀释亚硫酸氢盐封端的预聚物，得到半透明、粘稠、含 20%固体的亚硫酸氢盐封端的氨基甲酸酯预聚物溶液（此后称作“溶液 I”）。

20 比较实例 4

- 重复实例 1，直到将氨基甲酸酯预聚物与 N,N-二甲基乙醇胺的反应步骤。向游离异氰酸酯含量 2.5%的反应产物中添加 12.6 份二甲基硫酸酯，同时保持内部温度在 50℃。让混合物在 70℃下反应 180 分钟。用 1570 份水稀释季铵化的氨基甲酸酯预聚物，然后用 6.4 份乙二胺交联。得到含 20
- 25 %固体的水溶性聚氨酯水溶液（此后称作“溶液 J”）。

造纸试验：

按照 JIS P 8209-1961 进行的造纸实验如下。

- 135.3g NBKP（针叶漂白牛皮纸纸浆）被撕成约 3cm 的正方形碎片，
- 30 浸泡在 1668.7g 水中过夜，在标准搅拌器中搅拌 3 小时，直至加拿大标准

打浆度 (Canadian standard freeness) 为 527ml (20℃, 0.3%), 获得 7.5% 的纸浆。400g 这种浆料、1.0g 非离子防沫剂 (ANTIFROTH F-120)、5.0 g 聚乙二醇 1,000,000 的 0.1% 水溶液和 1.5g 实例和比较实例中被调整到 2% 固体含量 (相应于 0.1% 的干纸浆) 的每一种溶液加入到 593g 水中, 制备
5 纸浆含量为 3% 的生料。

将 32g 制得的生料在制片机上制片, 在压机上以 3.5g/m² 的压力压制 5 分钟, 在 20℃、相对湿度 65% 条件下空气干燥过夜, 最后在 120℃ 下加热干燥 5 分钟, 制得定量为 50g/m² 的样品纸。

样品纸被切成 11cm×1.5 的尺寸, 夹在标准绘图拉伸实验机上, 夹具
10 间的距离为 5cm。使用刷子 (brush) 将纸片中心区域用水润湿, 并测试湿拉伸强度。

在比较实例 5 中, 将 1.8g 可商购的基于聚酰胺表氯醇的湿强剂加到 3% 纸浆浓度的生料中, 作为 5% 的水分散体 (这个量相当于 0.3% 的干纸浆 (重量))。结果显示在下表中。

15

湿强剂	相对于干纸浆重量的添加量 (%)	湿拉伸强度 (kg/cm)
实例 1 的溶液 A	0.10	1.91
实例 2 的溶液 B	0.10	1.951
实例 3 的溶液 C	0.10	1.90
实例 4 的溶液 D	0.10	2.05
实例 5 的溶液 E	0.10	2.15
实例 6 的溶液 F	0.10	2.18
比较实例 1 的溶液 G	0.10	0.48
比较实例 2 的溶液 H	0.10	1.10
比较实例 3 的溶液 I	0.10	0.48
比较实例 4 的溶液 J	0.10	0.51
比较实例 5	0.30	1.85

从上表可以意识到, 本发明的湿强剂甚至在三分之一的添加量时, 也

至少与可商购的基于聚酰胺表氯醇的湿强剂同样有效。然而，当分别将比较实例 1 和 3 的溶液 G 和 I 添加到生料中后，纸的湿强度并没有有效地提高，这是因为其封端氨基甲酸酯预聚物成分在上述加热和干燥条件下没有被解除封端。比较实例 2 的溶液 B 没有电荷调节剂成分，不像实例 1—6 5 的湿强剂那样有效，因为封端的氨基甲酸酯预聚物成分不能在负电荷纤维素纤维上充分吸收和保持。比较实例 4 的溶液 J 不能有效地用作湿强剂，因为聚氨酯没有热可逆的封端异氰酸酯基团。