

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利申请公开说明书

C08G 18/08
C08G 18/63 C08G 18/70
D21H 17/57

[21] 申请号 95194074.0

[43]公开日 1997年6月25日

[11] 公开号 CN 1152928A

[22]申请日 95.5.5

[30]优先权

[32]94.5.11 [33]DE[31]P4416621.4

[32]94.5.30 [33]DE[31]P4418836.6

[32]94.5.30 [33]DE[31]P4418835.8

[32]94.6.3 [33]JP[31]P4419572.9

[86]国际申请 PCT/EP95/01702 95.5.5

[87]国际公布 WO95/31492 德 95.11.23

[85]进入国家阶段日期 97.1.10

[71]申请人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72]发明人 J·赖纳斯 J·科普 J·柯尼格

H·特劳贝尔 E·文德沃思 B·杨森

J·普罗斯特

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵红 王景朝

权利要求书 4 页 说明书 57 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 纸张整饰用的助剂

[57]摘要

本发明涉及的是整饰纸张的组合物，它优选是水分散体形式。所述水分散体含有：(I) 带离子基团和/或醚基团的聚异氰酸酯 (PI) 和至少一个选自 (II) 多糖类的天然聚合物 (NP)、(III) 聚硅氧烷接枝共聚物 (SP1)、(IV) 水可稀释的合成聚合物 (SP2) 和 (V) 含羟基的阳离子聚合物 (SP3)；或含有 (I) 如上的聚异氰酸酯 (PI)、(II) 如上的天然聚合物 (NP) 和至少一个选自如上的 (III)、(IV) 和 (V) 的物质。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种组合物, 包括:

(I) 带有离子基团和/或聚醚基团的聚异氰酸酯(PI), 和至少一种选自下列的物质:

- 5 (II) 选自多糖的天然聚合物(NP),
(III) 聚硅氧烷接枝共聚物(SP1),
(IV) 水可稀释的合成聚合物(SP2)和
(V) 含羟基的阳离子聚合物(SP3);

或

- 10 (I) 如上所述的聚异氰酸酯(PI),
(II) 如上的天然聚合物(NP), 和至少一种选自同上的(III)、(IV)和(V)的物质。

2. 根据权利要求 1 的组合物, 其中聚异氰酸酯(I)具有如下特点:

α) 每 100g 聚异氰酸酯含 10-700 毫克当量的异氰酸酯基团,

15 β) NCO 的平均官能度 ≥ 1.0 ,

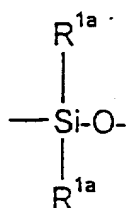
γ) 以聚异氰酸酯为准, 环氧乙烷单元的含量为 0 - 30% (重量), 聚环氧乙烷链的平均分子量(数均)为 100 - 3500, 和

δ) 每 100g 聚异氰酸酯中叔氨基和/或铵基基团的含量为 50 - 5000 毫克当量。

20 3. 根据权利要求 1 的组合物, 其中聚合物 II 选自淀粉、纤维素、半纤维素、脱乙酰壳多糖、xanthan、琼脂、半乳甘露聚糖、角叉菜、果胶、藻酸盐、植物胶和它们的衍生物。

4. 根据权利要求 1 的组合物, 其中组分 III 是下列物质形成的接枝共聚物 SP1:

25 a) 40 - 70% (重量) 作为接枝基体的聚硅氧烷, 由羟基封端并含有 v mol% 如下式的重复单元:



30

和 w mol% 下式的重复单元:



式中,

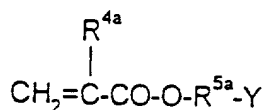
- 10 R^{1a} 表示 1 - 24 个碳原子的烷基或 6 - 10 个碳原子的芳基,
 R^{2a} 表示非支化或支化的 1 - 8 个碳原子的亚烷基,
 R^{3a} 表示 1 - 24 个碳原子的烷基, 6-10 个碳原子的芳基, 1 - 6 个碳原子的烷氧基或羟基, 或者

R^{2a} 和 R^{3a} 与 Si 原子一起形成一带一个 4 - 8 个碳原子的非支化或支化的亚烷基的三价的 5 - 或 6 - 元环,

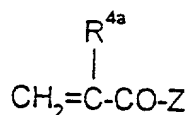
- 15 v 为 80-90mol%,

w 为 1 - 20mol%, 其中 v+w 为 100mol%, 在 25 °C 测量的 OH 封端的聚硅氧烷的粘度在 100 和 100000 毫帕·秒之间,

- 20 b) 30 - 60% (重量), 选自由苯乙烯和/或 α - 甲基苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯腈以及这些单体的混合物组成的系列的接枝单体, 该系列还任选含有一种或多种下式的乙烯基单体:



- 25 或



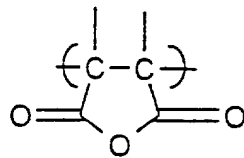
式中,

- 30 R^{4a} 表示 H 原子或甲基,
 R^{5a} 表示非支化或支化的 1 - 18 个碳原子的亚烷基,
Y 表示 H 原子或 - OH 或 C_1-C_4 - 烷氧基,

Z 表示 - OH 或 - NR₂^{4a}。

5. 根据权利要求 1 的组合物,其中组分 IV 是通过下述步骤得到的共聚物 SP2,

5 a) 将烯属不饱和二羧酸酐与其它不饱和单体进行聚合,形成下式的结构单元



10

b) 接着与一元醇 R-OH(2-50%)进行部分反应和

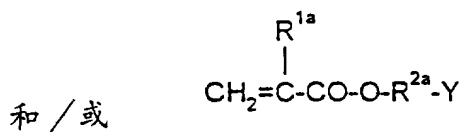
c) 将在 b)中得到的 COOH 基团与环氧化合物进行反应达到 10-95% 的程度并将剩余的 COOH 基团用碱中和。

15 6. 根据权利要求 1 的组合物,其中组分 V 是含羟基的乙烯基聚合物,该聚合物是通过下列单体混合物的聚合而得到的,

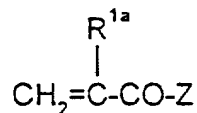
a) 至少 5% (重量) 的苯乙烯和/或 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯腈、丙烯腈或这些单体的混合物,

b) 至少 5% (重量) 的, 含 1 - 12 个碳原子的单官能醇的(甲基)丙烯酸酯,

20 c) 0.1 - 35% (重量) 的一种或多种下式的乙烯基单体:



25



式中,

R^{1a} 表示 H 原子或甲基,

R^{2a} 表示 1-18 个碳原子的非支化或支化的亚烷基,

30 Y 表示 H 原子或基团 - OR^{5a},

Z 表示 - OH 或 - NR^{3a}R^{4a}, 式中 R^{3a}、R^{4a} 和 R^{5a} 表示 H 或 1 - 4 个碳原子的烷基并且 a)+b)+c)的总和为 100% (重量)。

7. 根据权利要求 1-6 的组合物, 为水分散体形式。
8. 一种纸张的整饰方法, 其特征在于, 用权利要求 1 - 7 的组合物对含纤维素的材料进行处理, 处理时各组分可分别单独计量加入。
9. 根据权利要求 8 的方法整饰的纸。

说明书

纸张整饰用的助剂

5 本发明涉及纸张整饰用的助剂，即施胶剂，湿和干强度剂，它们是基于含离子基团和/或聚醚基团的聚异氰酸酯，优选以水分散体的形式。

为改善纸张的干和湿强度，长期以来一直采用聚胺表氯醇树脂和聚酰胺-胺表氯醇树脂。带疏水基团的阳离子缩聚物，例如基于脂肪酸改性的聚胺也适用于纸张的施胶剂。另外还已知干态时的纸张强度可通过应用淀粉来增加。

10 在纸张表面上使用淀粉也能改善纸张的印刷性能，并且常常能增加表面强度。

根据 DE - OS (德国公开说明书) 4211480 和 4226110，已知用水可分散的聚异氰酸酯进行无氯的增加湿强的方法。

15 根据 US3531429，已知有用于浸渍纸张的含有嵌段聚异氰酸酯的粘剂体系。从工业卫生角度看，分裂出的基团的释放对于使用者来说是令人满意的。

为改善湿强度和干强度，US3325346 提出了聚乙烯亚胺和聚异氰酸酯的反应产物。

20 在 DE2633396 中，为改善纸张的手感，采用了阴离子 PU 的水分散体。然而此多段处理是非常昂贵的。而且产品不含活性 NCO 基团。

JP80597 (800617) (Textilbericht reference No.576/1981) 披露了丙烯酸共聚物着色剂和例如基于聚异氰酸酯的交联剂。

EP250598 描述了多用途的压敏记录材料，其中加入了带有 OH 基团的共聚物和聚异氰酸酯用作粘合剂。

25 JP04119195 提出用醇酸树脂和聚异氰酸酯交联剂的混合物来生产透明纸。JP04146296 还描述了用于相同目的并能提高纸张强度的苯乙烯-丙烯酸酯分散体的混合物。在此，也加入聚异氰酸酯作为交联剂。

30 JP05050778 和 JP05051896 提出了用嵌段聚异氰酸酯 (NaHSO₃-加合物) 来改善纸张的干和湿强度。这里的问题是将向大气释放 SO₂ 并腐蚀机器部件。此外，还将损伤纤维素纤维。

例如根据 JP80/159993，已知有异氰酸酯和淀粉或聚乙烯醇的混合物。

FR-A2360714 提出了用于涂布纸的双组分体系，此体系含有一种多官能异氰酸酯和一个含有对异氰酸酯有反应性的活泼氢的化合物。成品纸含有 0.5 - 35 % (重量) 反应好的聚氨酯。然而多官能异氰酸酯有缺点，即为了达到在水中充分分散，必须添加有机溶剂。

5 根据 DE - OS (德国公开说明书) 2557409，已知有在非离子和阴离子乳化剂的存在下能分散于水中的树脂酸异氰酸酯。

DE - OS (德国公开说明书) 2839310 中建议，由异氰酸酯与亚硫酸氢碱金属和铵所生成的氨基甲酰基磺酸盐的分散体或乳液可用作施胶剂。

10 US - PS 4505778 披露了由芳香聚异氰酸酯的混合物组成的纸浆和表面施胶剂。此混合物含 1 - 10 % (重量) 异氰酸酯预聚物。这种预聚物例如通过芳香聚异氰酸酯与单官能聚醚反应得到。

已知还有多种可用作施胶剂的聚氨酯或聚脲分散体。然而，这些多数是阴离子产品 (参见 DE - OS (德国公开说明书) 2457972)。它们
15 不含异氰酸酯形式的活性基团。这类产品的例子可在下面的文件中找到：FR - A1496584、US3989659、DE - OS (德国公开说明书) 2537653、EP - A37379、DE - OS (德国公开说明书) 34385632 和 EP - A207414。

利用烷基乙烯酮二聚体作为施胶剂的首要问题是，具有很低的固有
20 留着率和很差的施胶度。因此，需要阳离子添加剂来改善树脂的固有留着率。EP - A74544 描述了含有 (1) 淀粉处理过的树脂胶和 (2) 至少含 12 个碳的疏水乙烯酮二聚体或疏水异氰酸酯的分散相的分散体，这里加入阳离子分散剂 (尤其是聚酰胺 - 胺 - 表氯醇树脂) 用来改善性能。

此外，对于使用者来说，拥有在赋予纸张以湿和干强度的同时还能
25 赋予纸张以一定的疏水性，即适用于纸浆或表面施胶的助剂体系将是有益的。对于低定量涂布原纸等等来说，还经常希望增加抗裂缝强度和撕裂增长功能。因此存在的任务是提供一个借助基于不放乳化剂就能在水中乳化的并能用于纸浆和表面的非嵌段聚异氰酸酯的无氯产品，对含纤维素物质进行湿和干强处理和/或施胶的新方法。

30 存在的另一个任务是能更好的控制施胶效果。此外还应改善 LWC 涂布原纸和新闻纸的使用性能。由于纸的重量不断降低，因此，很需要增加产品的抗撕裂性、干和湿强度以及改善的可印性/书写性。

令人惊奇的发现，基于某些聚异氰酸酯的助剂能实现这些目的，并且就部分疏水作用来说，能获得优异的施胶效果；就印刷性能和强度来说，纸张性能得到改善。本发明的助剂尤其以水分散体的形式用在造纸方面，不仅可用于纸浆，而且可用于纸张表面。

5 本发明涉及的是优选是水分散体形式的组合物，包括：

(I) 带有离子基团和/或聚醚基团的聚异氰酸酯 (PI)，和至少一种选自下列的物质：

(II) 选自多糖类的天然聚合物 (NP)，

(III) 聚硅氧烷接枝共聚物 (SP1)，

10 (IV) 水可稀释的合成聚合物 (SP2) 和

(V) 含羟基的阳离子聚合物 (SP3)；

或

(I) 如上所述的聚异氰酸酯 (PI)，

(II) 如上所述的天然聚合物 (NP)，和至少一个选自如上的 (III)、

15 (IV) 和 (V) 的物质。

特别令人惊奇的是，上述的作用是协同的，因为助剂的单个组分不显示疏水性。因此，当使用单个组分时，取得大于 $70\text{g}/\text{m}^2$ 的 Cobb 值。然而，在小于 $40\text{g}/\text{m}^2$ 的值 (吸收水) 时，施胶才是明显的。

适用于本发明的水分散性聚异氰酸酯(I)是：

20 (Ia) 1)和 2)的聚异氰酸酯混合物

1) 含叔氨基和/或铵基并且不含聚醚基团的聚异氰酸酯，

2) 不含离子基团、叔氨基基团和聚醚基团的聚异氰酸酯 E)；

(Ib) 1)、 2)、 3)和 4)的聚异氰酸酯混合物

1) 含叔氨基和/或铵基并且不含聚醚基团的聚异氰酸酯，

25 2) 不含离子基团,叔氨基基团和聚醚基团的聚异氰酸酯 E),

3) 含叔氨基和/或铵基和聚醚基团的聚异氰酸酯，

4) 含聚醚基团并且不含离子基团和叔氨基基团的聚异氰酸酯；

(Ic) 1)和 2)的聚异氰酸酯混合物

1) 含聚醚基团并且不含离子基团和叔氨基基团的聚异氰酸酯；

30 2) 不含离子基团,叔氨基基团和聚醚基团的聚异氰酸酯 E)；

或聚异氰酸酯混合物(Ia)-(Ib)的混合物。

优选使用的聚异氰酸酯(I)具有如下特点：

α) 每 100g 聚异氰酸酯含 10-700 毫克当量的异氰酸酯基团,

β) NCO 的平均官能度 ≥ 1.0 ,

γ) 以聚异氰酸酯为准, 环氧乙烷单元的含量为 0 - 30% (重量), 聚环氧乙烷链的平均分子量 (数均) 为 100 - 3500, 优选 100 - 1000,

5 特别优选 100 - 600g/mol,

δ) 每 100g 聚异氰酸酯, 叔氨基和/或铵基基团的含量为 50 - 5000 毫克当量。

另外, 具有如下特点的聚异氰酸酯 (I) 也优选使用:

α) 每 100g 聚异氰酸酯含 10-500 毫克当量的异氰酸酯基团,

10 β) NCO 的平均官能度为 1.0-5.0

γ) 以聚异氰酸酯为准, 环氧乙烷单元的含量为 7 - 30% (重量), 聚环氧乙烷链的平均分子量 (数均) 为 100 - 3500, 优选 100 - 1000, 特别优选 100 - 600g/mol,

15 δ) 每 100g 聚异氰酸酯叔氨基和/或铵基基团的含量为 0 - 1000 毫克当量。

在更优选的实施方案中, 可使用具有如下特点的聚异氰酸酯 I:

α) 每 100g 聚异氰酸酯含 47 - 595 毫克当量, 优选 238 - 476 毫克当量的异氰酸酯基团,

β) NCO 的平均官能度为 1.5-4.2, 优选 2.0-4.2,

20 γ) 以聚异氰酸酯为准, 环氧乙烷单元的含量为 7 - 30% (重量), 聚环氧乙烷链的平均分子量 (数均) 为 100 - 3500, 优选 100 - 1000, 特别优选 100 - 600g/mol,

δ) 每 100g 聚异氰酸酯叔氨基和/或铵基基团的含量为 1 - 500 毫克当量, 优选 5 - 300 毫克当量。

25 聚异氰酸酯的 NCO 官能度值是根据下述公式, 根据原始组分的种类和官能度计算得到的值:

$$f = \frac{\Sigma \text{克当量 NCO} - \Sigma \text{克当量 OH}}{\Sigma \text{摩尔(NCO+OH)} - \Sigma \text{克当量 OH}}$$

30

异氰酸酯基团的含量均以 NCO 的分子量为 42g/mol 来计算。

聚异氰酸酯 (I) 可通过将 (II) 和/或 (III) 与 (IV) 以任何顺序进行反应得到,

(II) 至少含一个能与异氰酸酯反应的基团和至少含一个叔氨基和/或铵基并可能含有醚、酯或酰胺基团的 (环) 脂胺或它们的混合物,

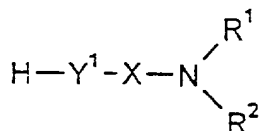
5 (III) 不含叔氨基和离子基, 也可能含酯基基团的聚环氧烷 - 聚醚醇 (F),

(IV) 不含叔氨基团、离子基团和聚醚基团的聚异氰酸酯 (E) 。
加入的组分 (IV) 的 NCO 基团与对异氰酸酯有反应性的组分 (III) 和 (II) 的基团总数之当量比至少为 1.05 : 1 至约 1000 : 1, 优选 4 : 1 至约
10 1000 : 1 。

所用的聚异氰酸酯 (I) 优选可通过将以下的 (II) 和/或 (III) 与 (IV) 以任何顺序的反应得到,

(II) A) 含有对异氰酸酯有反应性的基团的胺, 其化学式为
式 A1)

15

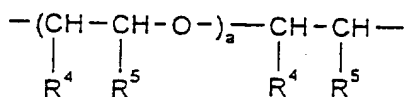


式中 Y^1 为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 或 $-\text{NR}^2-$,

20

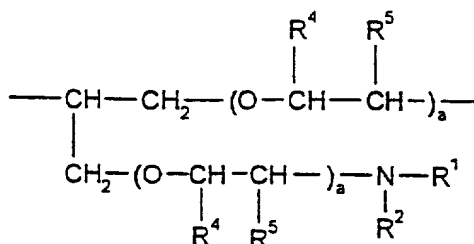
R^3 为甲基或乙基,

X 为 $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ - 亚烷基, $\text{C}_5 - \text{C}_{10}$ - 环亚烷基, 一个为下式的片段:



25

或一个为下式的片段:



30

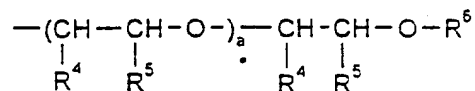
式中 R^4 , R^5 分别为氢或甲基, 前提条件为至少一个基团为氢,

a 为 0 - 10,

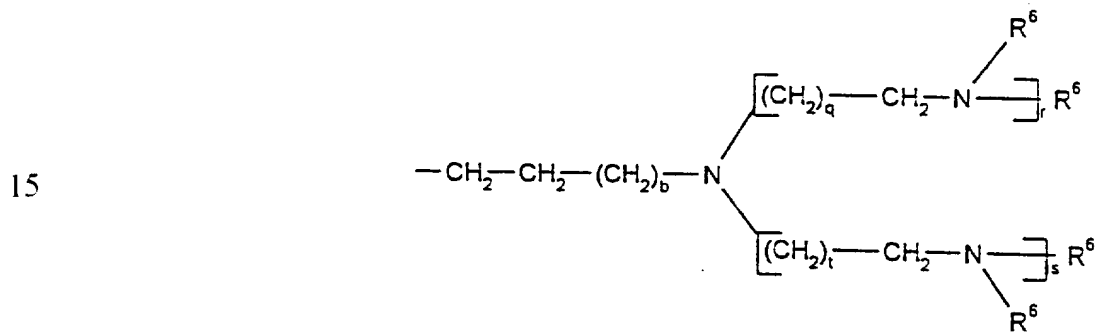
R^1 和 R^2

a) 分别表示 $C_1 - C_4$ - 烷基或 $C_3 - C_6$ - 环烷基,

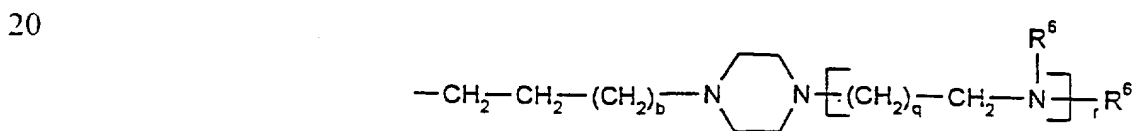
5 b) 分别表示为下式的片段:



10 c) 分别表示被一个或多个叔氨基和/或铵基取代的 $C_2 - C_4$ - 烷基片段, 见下式:



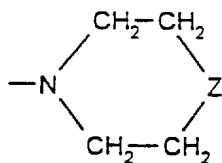
或



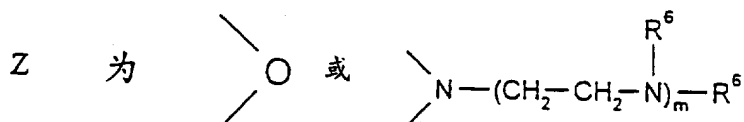
或

d) 与所连的 N 原子一起是下式的 5 - 或 6 - 元环

25

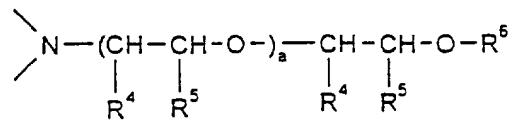


30



或一个单键或

5



R^6 表示甲基或乙基,

b 表示 0-2 的值,

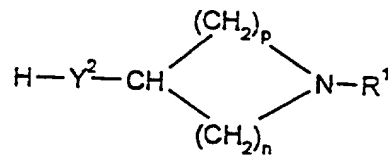
q 、 t 分别表示 1 或 2,

10 m 、 r 、 s 分别表示 0 - 3 的值,

或

式 A2):

15



式中 Y^2 表示 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 或 NR^3- ，其中 R^3 如上定义，

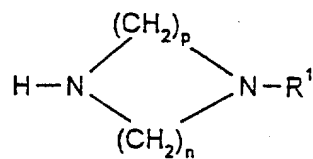
n 和 p 分别表示 1 或 2，

20 R^1 如上定义，

或

式 A3):

25

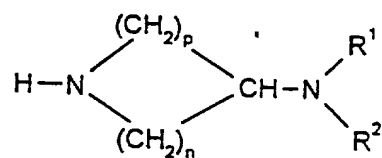


式中 n 、 p 和 R^1 如上定义，

或

式 A4)

30



式中 n 、 p 、 R^1 和 R^2 如上定义，

或

B) 含多于一个对异氰酸酯有反应性的基团，也可能含醚和/或酯和/或酰胺基团，并且分子量小于 10,000g/mol 的胺，

5 或

C) 含有通过 A)或 B)的质子化反应和/或季铵化反应而形成的铵基，并对异氰酸酯有反应性的化合物，或由 A)至 C)组成的任意混合物，

(III) 含有统计平均值为 5.0-70 个环氧乙烷单元且也可能含酯基基团的单-或多官能聚环氧烷-聚醚醇 F)，

10 (IV) 不含叔胺基、离子基和聚醚基团的聚异氰酸酯 E)，或若干种这类聚异氰酸酯 E)的混合物，聚异氰酸酯(E)具有如下特点：

— NCO 的平均官能度为 2.0 - 8.0，优选 2.0 - 6.0，特别优选 2.1 - 4.4，特别是 2.3 - 4.3，

— 以组分 (IV) 为准，异氰酸酯基团的含量为 10 - 50% (重量)，优选 19 - 24% (重量)。

15 该聚异氰酸酯 (I) 是水可分散的。

涉及聚异氰酸酯 (I) 的术语“水可分散”，意指在水中为 0.1-70% (重量)，优选 0.1 - 50% (重量)，尤其 0.1 - 30% (重量) 浓度的聚异氰酸酯能给出平均粒径 (超速离心机) 小于 500nm 的细粒的分散体，

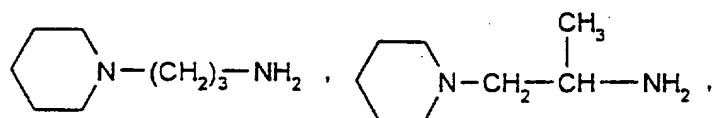
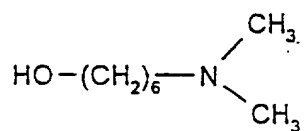
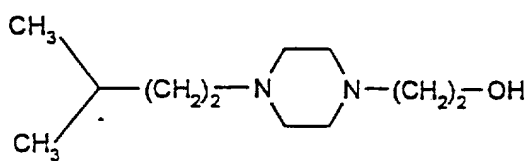
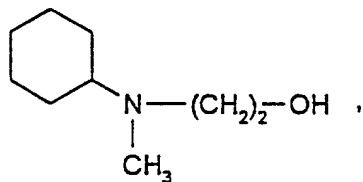
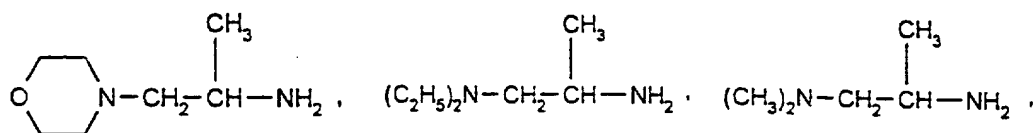
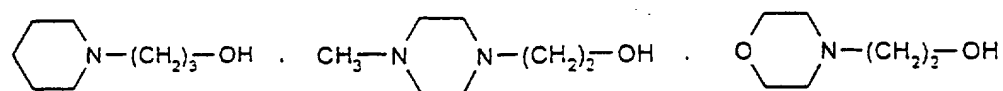
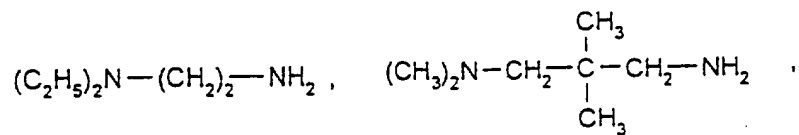
20 不沉淀且不分层。

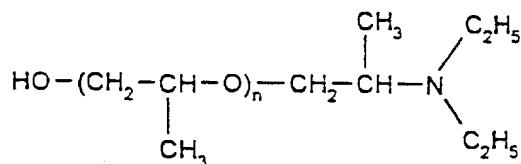
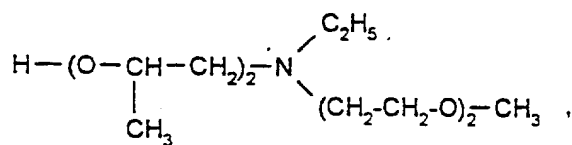
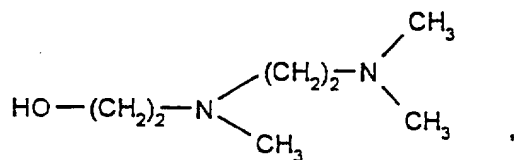
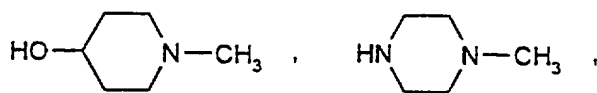
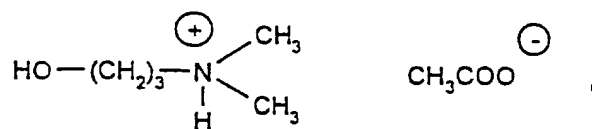
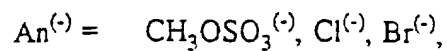
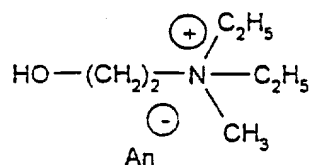
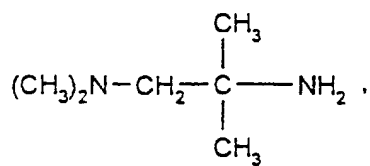
通过本发明使用的水分散性聚异氰酸酯 (I) 的质子化作用和/或季铵化作用得到的含有铵基基团的相应聚异氰酸酯混合物也适于本发明方法的实施。对于季铵化作用来说，可使用烷基化剂，例如硫酸二甲酯、硫酸二乙酯或 $C_1 - C_4$ - 烷基卤化物和 - 烷基磺酸酯。

25 所提及的胺 II A) 的例子是：

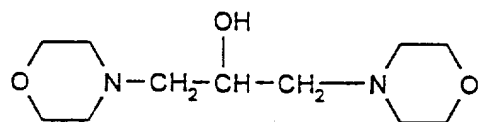
N, N - 二甲基乙二胺、二甲氨基羟基乙烷、二甲氨基羟基丙烷、二乙氨基羟基乙烷、二丁氨基羟基乙烷、二乙氨基乙氧基羟基乙烷、(2 - 二乙氨基乙氧基) - 乙氧基羟基乙烷、N, N' - 三乙基 - N' - [ω - 羟基 - 四乙氧基乙基]丙二胺、N - 羟乙基哌啶、N - 羟乙基吡咯烷、

30 4 - 羟基 - 1 - 二甲氨基环己烷、1,3 - 双(二甲氨基乙氧基) - 2 - 羟基丙烷、1,3 - 双(二甲氨基丙氧基) - 2 - 羟基丙烷和下式表示的胺：

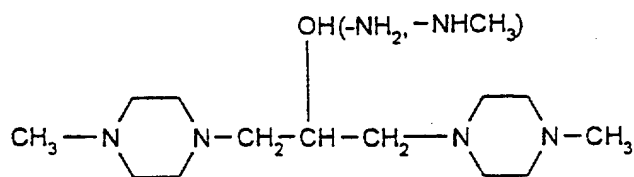




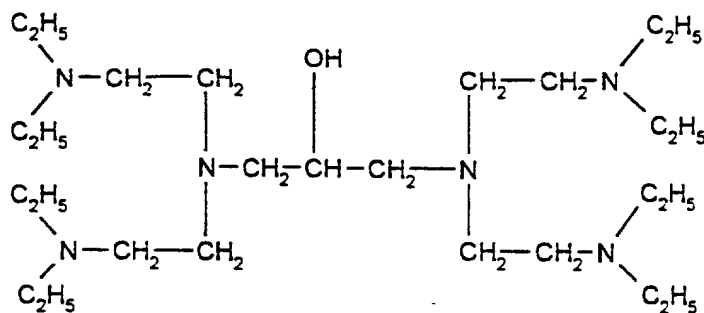
$$n = 1 - 10$$



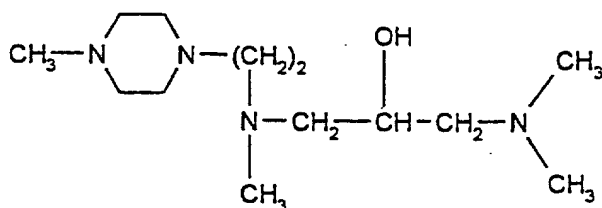
5



10



15



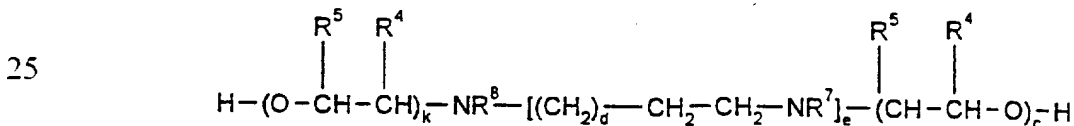
胺 II A) 还包括例如下面的氨基醇:

20 甲基 - 双 (2 - 羟乙基) - 胺、甲基 - 双 (2 - 羟丙基) - 胺、N, N' - 双 (2 - 羟乙基) - N, N' - 二甲基乙二胺、N, N'' - 双 (2 - 羟基乙氧基乙基) - N, N', N'' - 三甲基 - 二亚乙基三胺、N, N - 二甲氨基 - 丙基 - 双 [ω - 羟基四乙氧基乙基] 胺、三乙醇胺、三乙醇胺与每摩尔胺 3 - 20 摩尔环氧乙烷和/或环氧丙烷的反应产物、多胺如氨乙基哌嗪、三亚乙基四胺和双 (2 - 氨基乙基) 哌嗪与环氧乙烷和/或环氧丙烷的反应产物、
25 二亚乙基三胺二丙酰胺、N, N' - 双 - 丙酰基氨基乙基 - N'' - (2 - 羟乙基) 胺、四甲基乙二胺 - 二氯乙烷缩合物与环氧乙烷和/或环氧丙烷的反应产物。

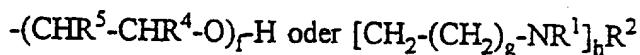
合适的胺 II) B) 为例如下面的缩聚物:

30 a) 含末端羟基的聚酯, 它们是通过 C₂ - C₈ - 二羧酸, 聚环氧乙烷和/或聚环氧丙烷或环氧乙烷和环氧丙烷的混聚醚, 和二羟烷基胺, 优选 N - 甲基 - 二乙醇胺或 N - 甲基二异丙醇胺的缩合而制得的, 且 OH 官能度为 2。

- b) 末端带羟基的聚酯，它们是通过 $C_2 - C_8$ - 二羧酸和 a) 中所列的二羟烷基胺的缩合而制得的，且 OH 官能度为 2。
- c) 末端带羟基或氨基的聚酯 - 酰胺，它们是通过 $C_2 - C_8$ - 二羧酸、 $C_2 - C_6$ - 二氨基烷烃，优选乙二胺和 a) 中所列的二羟烷基胺的缩合而制得的，且 OH 官能度为 2。
- d) 末端带羟基的聚酯，它们是通过 $C_2 - C_8$ - 二羧酸、三羟基烷烃，优选三羟甲基丙烷和它们与 1 - 10 摩尔环氧乙烷或环氧丙烷的反应产物，和 a) 中所列的二羟烷基胺的缩合而制得的，且 OH 官能度大于 2。
- e) 含羟基官能团的聚胺，它们可通过氨或直链或支链的 (聚) 亚烷基 - 聚胺例如乙二胺，二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、双 (3 - 氨基丙基) - 甲胺、带伯或仲氨基的 α, ω - 聚醚 - 二胺或这种胺与较少摩尔量的二卤代烷如二氯乙烷的缩合物，与环氧烷反应而得到，优选三乙醇胺、三 (2 - 羟基丙基) 胺、四 (2 - 羟基丙基) 乙二胺。
- f) 含羟基官能团的聚酰胺 - 胺，它们通过由 $C_2 - C_8$ - 二元羧酸、二元胺和至少含三个可酰基化氨基的多胺如二亚乙基三胺或三亚乙基四胺和/或至少带有二个可酰基化的氨基及叔氨基的多胺如双 - (3 - 氨基丙基) 甲胺以及如果需要的话己内酰胺或可有可无的聚醚二元醇或聚醚二元胺所生成的直链或支链缩聚物与环氧烷反应得到。进行反应时，对应缩聚物中的每摩尔伯和仲氨基，加入 1 - 3 摩尔环氧烷。
- g) 按照 f) 含羟基官能团的聚酰胺 - 胺，它们含羟乙基末端基，并且不是通过与环氧烷的反应而是通过与乙醇胺的共缩合而得到。
- h) 具有下式的氨基醇：



式中， R^4 和 R^5 表示氢或甲基，前提条件是，至少一个基团为氢， R^8 和 R^7 各自单独表示甲基，乙基或下式的基团：



式中， R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 有以上含义，

- g 为 1-6 的值,
h 为 0 - 4,
k、c 和 f 为 0 - 20,
e 为 0 - 3,
5 d 为 0 或 1。

胺 II)B)的平均分子量优选小于 10,000g/mol, 特别优选平均分子量小于 5000g/mol, 特别是小于 3000g/mol 的那些胺。

合适的胺 II)C)是例如通过酸或烷基化剂与组分 II)A)或 II)B)的反应得到的胺, 其全部或一部分叔氨基已转化成铵基基团。

- 10 适用于此反应的酸优选为乙酸、甲酸和 HCl; 烷基化剂例如可以是 C₁ - C₄ - 烷基氯化物和溴化物, 以及硫酸二烷基酯, 如硫酸二甲酯或硫酸二乙酯。

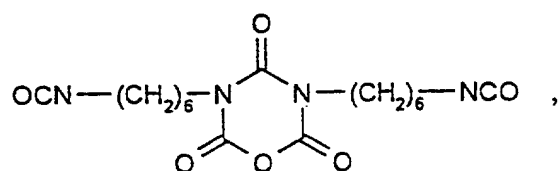
- 不含叔氨基、离子基团和聚醚基团的, IV) 中提及的聚异氰酸酯 E) 是带有 uretdione 和/或异氰酸酯、氨基甲酸酯和/或脲基甲酸盐 (或酯), 15 缩二脲或噁二嗪结构的任何希望的聚异氰酸酯, 并且可通过简单的优选 (环) 脂族二异氰酸酯的改性而制备, 例如, 如 DE - OS (德国公开说明书) 1670666 和 3900053 或 EP - A 336205 和 339396 中所述。合适的聚异氰酸酯 E) 也可以是含酯基的聚异氰酸酯, 例如它们是通过季戊四醇 - 或三羟甲基丙烷 - 甲硅烷醚与异氰酸根合己酰氯的反应而得到的四 - 20 和三异氰酸酯 (参见 DE - A3743782)。此外还能使用三异氰酸酯, 例如三 - 异氰酸根合二环己基甲烷。

- 原则上, 用于制备不含叔胺基、离子基团和聚醚基团的聚异氰酸酯 E) 的合适的二异氰酸酯是分子量从 140 至 400 且带有 (环) 脂族连接的异氰酸酯基团的那些异氰酸酯, 例如 1, 4 - 二异氰酸根合丁烷、1, 6 - 25 二异氰酸根合己烷、1, 5 - 二异氰酸根合 - 2, 2 - 二甲基戊烷、2, 2, 4 - 或 2, 4, 4 - 三甲基 - 1, 6 - 二异氰酸根合己烷、1, 3 - 和 1, 4 - 二异氰酸根合环己烷、1 - 异氰酸根合 3, 3, 5 - 三甲基 - 5 - 异氰酸根合甲基 - 环己烷、1 - 异氰酸根合 - 1 - 甲基 - 4 - 异氰酸根合甲基 - 环己烷和 4, 4' - 二异氰酸根合二环己基 - 甲烷、或这些二异氰酸酯的任何混合 30 物。

不含叔氨基、离子基团和聚醚基团的聚异氰酸酯 E) 优选是主要由三聚 1, 6 - 二异氰酸根合己烷或 1 - 异氰酸根合 - 3, 3, 5 - 三甲基 - 5 -

5 异氰酸根合甲基环己烷并且有可能由二聚 1,6 - 二异氰酸根合己烷或 1 - 异氰酸根合 - 3,3,5 - 三甲基 - 5 - 异氰酸根合甲基环己烷和相应的较高的同系物组成的, 并且含有异氰脲酸酯基团, 也可能含有 uretdione 基团, 其 NCO 含量为 19 - 24 % (重量) 的聚异氰酸酯混合物。用作
 10 组分 E) 的特别优选的聚异氰酸酯是: 基本不含 uretdione 基团, 含异氰脲酸酯基团且具有上述 NCO 含量的相应的聚异氰酸酯, 它们可通过 1,6 - 二异氰酸根合己烷或 1 - 异氰酸根合 - 3,3,5 - 三甲基 - 5 - 异氰酸根合甲基环己烷的已知的催化三聚作用和同时形成异氰脲酸酯而得到, 并且其 (平均) NCO - 官能度优选从 3.2 至 4.2。优选的组分 E) 还可以是
 15 通过 1,6 - 二异氰酸根合己烷与不足量的水用已知的反应方法得到的三聚异氰酸酯, 该酯主要含有缩二脲基团, 且 NCO 含量为 19 - 24 % (重量)。

15 优选的组分 E) 也可以是带有脲基甲酸酯和异氰脲酸酯基的, 通过氨基甲酸酯 - 异氰酸酯在二异氰酸酯过量情况进行催化三聚作用得到的, 以及含有噁嗪三酮结构的聚异氰酸酯, 例如



20

其它尽管不是优选的但是合适的聚异氰酸酯 E) 为脂族或芳族二异氰酸酯, 如六亚甲基二异氰酸酯、甲苯基二异氰酸酯、1,5 - 二异氰酸根合萘、二苯基甲烷二异氰酸酯和带有 uretdione、异氰脲酸酯、脲基甲酸酯 (或酯) 和缩二脲等基团的它们的更高同系物。

25 另外, 优选的聚异氰酸酯 E) 为由二异氰酸酯和它们的氨基甲酸酯衍生物通过用已知方法进行三聚作用/形成脲基甲酸酯 (或酯) 而得到的聚异氰酸酯。这些酯具有小于 5000 毫帕·秒/23 °C 的特别低的粘度。

其粘度在 23 °C 小于 4000 毫帕·秒, 特别是小于 2000 毫帕·秒的聚异氰酸酯 E) 特别优选。

30 在 III 处提及的聚环氧烷基聚醚醇 F) 是单或多官能度的聚环氧烷基聚醚醇。它们所含环氧乙烷单元的统计平均值为每摩尔 5 - 70, 优选 6 - 60 个环氧乙烷单元。它们可用已知的方式通过合适的起始分子的烷氧基

化作用得到。

任何分子量为 32 - 150g/mol 的单 - 或多元醇均可用作制备聚环氧烷基聚醚醇 F) 的起始分子。这些醇在 EP - A 206059 中也有应用。含 1 - 4 个碳原子的单官能脂族醇优选用作起始分子。特别优选使用甲醇。

5 特别适用于烷氧基化反应的烯化氧是环氧乙烷和环氧丙烷。在进行烷氧基化反应时，它们可按任何顺序或也以混合物的形式加入。

聚环氧烷基聚醚醇 F) 或者优选是纯的聚环氧乙烷聚醚，或者是至少含有一个聚醚链段的混合聚环氧烷基聚醚；所述链段至少有 5 个，通常有 5 - 70，优选 6 - 60，特别优选 7 - 20 个环氧乙烷单元，所述聚醚的烯化氧单元由至少 60 % (摩尔)，优选至少 70 % (摩尔) 环氧乙烷单元组成。

15 优选的聚环氧烷基聚醚醇 F) 是由含 C₁ - C₄ 的脂族醇起始的单官能聚环氧烷基聚醚。它们含有统计平均值为 6 - 60 的环氧乙烷单元。特别优选的聚环氧烷基聚醚醇 F) 是纯的聚乙二醇单甲基醚醇类，它们所含环氧乙烷单元的统计平均值为 7 - 20。

20 合适的含酯基基团的聚环氧烷基聚醚醇 F) 是含末端羟基的聚酯醚，后者可通过脂肪族 C₂ - 至 C₈ - 二羧酸或酯或它们的酰基氯与选自聚环氧乙烷、聚环氧丙烷或它们的混合物或它们的共聚醚的反应而得到。反应时聚醚的每当量羟基使用 0.6 - 0.99 当量的羧基或它们的衍生物，并且该聚醚醇的平均分子量小于 10000g/mol，优选小于 3000g/mol，并含有末端羟基。

在胺或氨基醇 II)A) - II)C) 含有聚醚链的情况下，A) 和/或 B) 和/或 C) 与聚异氰酸酯 E) 的反应也能直接形成水分散性的聚异氰酸酯，因此，在这种情况下可减少组分 F) 的含量。

25 本发明使用的聚异氰酸酯 (I) 也可与外加的离子或非离子乳化剂结合使用。这些乳化剂例如描述于：“有机化学方法” (Houben - Weyl)，第 XIV/1 卷, 第 1 部分, 第 190 - 208 页, Georg Thieme - Verlag, Stuttgart (1961)，US 3428592 或 EP - A13112 中. 乳化剂的用量以保证分散性为准。

30 组分 A) 和/或 B) 和/或 C) 和/或 F) 与组分 E) 的反应以任何顺序在没有水份, 优选没有溶剂的情况下进行。随着醇组分用量的增加，最终产物的粘度变高，因此，在某些非优选的情况下 (当粘度例如升至 100 Pa.s 以

上时)，可添加某种优先与水混溶但对聚异氰酸酯是惰性的溶剂。合适的溶剂是：烷基醚-乙酸酯、乙二醇二酯、甲苯、羧酸酯、丙酮、甲乙酮、四氢呋喃和二甲基甲酰胺。借助本身已知的催化剂如二月桂酸二丁基锡、辛酸锡(II)、或1,4-二氮杂环[2,2,2]辛烷可加速该反应。催化剂的用量以反应组分为准为10-1000ppm。优选没有催化剂的反应。

该反应可在至多130℃，优选在10℃-100℃，特别优选在20℃-80℃之间进行。通过对NCO含量进行滴定或测量IR光谱并在约2100cm⁻¹处评估羰基谱带可监测该反应。当异氰酸酯含量达到了完全转化时的预定化学计量法含量，不再大于0.1%（重量）时，说明反应达到终点。一般来说，低于24小时的反应时间已足够。本发明所使用的聚异氰酸酯优先采用无溶剂合成方法来合成。

在非优选的实施方案中，本发明使用的聚异氰酸（I）也可通过混合下列物质制备：

- 1) 不含叔胺基、离子基团和聚醚基团的聚异氰酸酯 E)，
- 15 2) 通过聚异氰酸酯 E)与 II)中提及的胺的反应而得到的聚异氰酸酯。在此反应中，对异氰酸酯有活性的 II) 的基团与加入的组分 I)的 NCO 基团的当量比为 1:1 至 1:1000
- 3) 通过聚异氰酸酯 E)与聚环氧烷基聚醚醇 F)的反应而得到的聚异氰酸酯，进行此反应时对异氰酸酯有活性的组分 III)的基团与加入的组分 I)的 NCO 基团的当量比为 1:1 至 1:1000。

在此，胺的当量数、聚醚含量、NCO含量和NCO官能度可通过技术熟练人员通过适当的称重进行调节，以便使得到的混合物具有水分散性所需的组成，在这里已提及的优选范围是有效的。然而，分散性不象在混合物中反应的那样好。

25 聚异氰酸酯 I 还能进行阴离子化改性。所述阴离子化改性的聚异氰酸酯例如可通过羟基羧酸或羟基磺酸以及如果需要的话在（III）中所述的聚环氧烷基聚醚醇 F)与（IV）中所述的聚异氰酸酯 E)的反应得到。适用于此的羟基羧酸和羟基磺酸包括例如下述化合物：

- a) 羟基羧酸,如乳酸、三氯化乳酸、二羟基甲基丙酸、苹果酸、二羟基马来酸、二羟基富马酸、酒石酸、二羟基酒石酸、粘酸、葡糖二酸、柠檬酸、水杨酸、2,6-二羟基苯甲酸、原儿茶酸、 α -二羟基苯甲酸、 β -二羟基苯甲酸、氢醌-2,5-二甲酸、4-羟基间苯二酸、4,6-二

羟基间苯二酸、羟基对苯二酸、5,6,7,8-四氢萘-2-酚-3-甲酸、1-羟基-2-萘甲酸、2,8-二羟基-3-萘甲酸、 β -羟基丙酸和间-羟基苯甲酸,

5 b) 羟基磺酸,如2-羟基乙烷磺酸、苯酚-2-磺酸、苯酚-3-磺酸、苯酚-4-磺酸、苯酚-2,4-二磺酸、萘-1-酚-磺酸、萘-1-酚-二磺酸、8-氯萘-1-酚-二磺酸、萘-1-酚-三磺酸、萘-2-酚-1-磺酸、萘-2-酚-三磺酸、1,7-二羟基萘-3-磺酸、1,8-二羟基萘-2,4-二磺酸,

10 还有含乙氧基或聚乙氧基的磺酸盐醇,它们被描述于DE-OS(德国公开说明书)2446440中。为了制备阳离子化和阴离子化改性的聚异氰酸酯I,优选将含离子基团的单元醇作为原料。

本发明使用的水可分散的聚异氰酸酯(I)在技术上易操作,并且不含水份时具有数月的储存稳定性。

天然聚合物(NP)的说明

15 天然聚合物(NP)优选包括淀粉、纤维素、半纤维素、脱乙酰壳多糖、xanthan、琼脂、半乳甘露聚糖、角叉菜、果胶、藻酸盐、植物胶和它们的衍生物。

20 合适的淀粉类型有取自土豆、玉米和麦子的淀粉,它们的阳离子和阴离子衍生物,还有两性淀粉和疏水改性的淀粉。此外,合适的还有优选能溶于冷水的纤维素醚,例如羟乙基纤维素,羧甲基纤维素和羟丙基纤维素。

25 另外也合适的有脱乙酰壳多糖、xanthan、琼脂、半乳甘露聚糖、角叉菜、果胶、藻酸盐、植物胶和它们的衍生物。特别优选的是市售的淀粉(衍生物),如酶或热降解的天然淀粉以及阳离子、阴离子或两性离子改性的淀粉。

根据文献(例如参见Wochenblatt für Papierfabrikation,第109-134及140-167页,(1991))已知有许多淀粉的预加工方法。

对于用于纸浆来说,淀粉的用量以纸张为准约为1%(重量);对于用于纸张表面来说,淀粉的用量以纸张为准约为5%(重量)。

30 在下列参考文献中可得到造纸工业中使用淀粉的概观:

1) Ullmanns Enzyklop die der technischen Chemie,第22卷,第165页等(1982),

2) Wochenblatt fiir Papierfabrikation 119 (5), 第 149 - 156 / 157 - 160 (1991) ,

3) Das Papier, 10A, 第 V40 页等 (1993) 。

造纸工业对生产纸张和纸板用的专用淀粉产品感兴趣。例如, 天然淀粉十分便宜, 但是由于它的高直链淀粉含量, 往往会变稠; 因此经常导至降低膜的强度, 形成大量沉积物以及施胶设备迅速污染。淀粉的粘度太大将出现施胶问题(喷溅), 如果粘度太小, 则在表面施胶时会使纸张完全浸渍并且使表面性能变差。

用于纸浆时, 优选阳离子型淀粉, 因为它们被纤维吸附的量最多可达 90 %。因而可降低废水及纸机运转的负荷。

然而, 淀粉的衍生作用会关系到成本。不过由于阳离子淀粉在废水中几乎不产生 COD 并且在废纸再加工期间仍保留在纤维上, 因此它们仍有一些优点。

在废纸再加工时, 在形成的纸浆体系中, 阴离子淀粉起干扰作用。

因此, 仍需要没有上述缺陷的、改善了纸张改进剂。

已知有将阳离子表面淀粉的优点与按照 Hercules 试验和 Cobb 试验的施胶性能结合起来的阳离子 - 疏水蜡质玉米淀粉 (EP277633 、 EP406837)。例如在涂布原纸时, 通过涂布减少染色剂的渗透, 可节省昂贵的染色剂。利用这类淀粉还可增加表面强度 (R. Sirois, Wochenblatt fiir Papierfabrikation (10), 第 402 页等 (1993)。缺点是对每个需求均需进行一定的淀粉预处理 - 衍生作用。

在高含干扰物质的纸浆体系中, 阳离子淀粉不适合用作干扰物质捕捉剂, 因为在这种场合淀粉的取代度必须大大高于市售的淀粉。(N. O. Bergh 等人, Wochenblatt fiir Papierfabrikation 5 第 162 - 170 页 (1993))。因此, 建议使用阳离子聚合物如聚 - DADMAC 作为干扰物质捕捉剂。

JP79/034408 描述了由淀粉和含 COOH 的乙烯单体合成的接枝聚合物组成的表面施胶剂。

含有机卤素的化合物常用作纸浆淀粉的阳离子化剂。因此, 特别关心用不含氯试剂对淀粉进行衍生作用的方法。

本发明的组合物具有很广的变更可能性, 这主要取决于要改进施胶性能或改进强度, 还是两者都需要。

合成聚合物 (SP) 的说明

聚硅氧烷接枝共聚物 (SP1) 的分散体本身是已知的, 并可根据 EP - A 407799 或 421588 进行制备。给出根据本发明的组分 SP1 的两个例子, 以阐明本发明。

- 5 优选在侧链上带有巯基取代基的线性聚硅氧烷, 所述取代基起接枝活性基团的作用。用本身已知的方法, 在水乳液中在聚合引发剂的存在下, 用乙烯基单体对该聚硅氧烷进行接枝。合适的乙烯基单体是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、(甲基)丙烯酸酯如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸羟丙酯和甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸、
10 丙烯酸等。反应条件本身是已知的并可在上述资料中找到。

优选的聚硅氧烷接枝共聚物 (SP1) 是下述 a) 与 b) 的产物:

- a) 40 - 70 % (重量), 优选 50 - 65 % (重量) 作为接枝基体的聚硅氧烷, 此聚硅氧烷由羟基封端并含有 v mol % 的下式的重复单元:



和 w mol% 下式的重复单元:



式中

R^{1a} 表示 1 - 24 个碳原子的烷基或 6 - 10 个碳原子的芳基,

R^{2a} 表示非支化或支化的 1 - 8 个碳原子的亚烷基,

- R^{3a} 表示 1 - 24 个碳原子的烷基, 6 - 10 个碳原子的芳基, 1 - 6
30 个碳原子的烷氧基或羟基,

R^{2a} 和 R^{3a} 与 Si 原子一起可形成一个带 4 - 8 个碳原子的非支化或支化的亚烷基的三价的 5 - 或 6 - 元环,

v 为 80 - 90 % (mol), 优选 90 - 97 % (mol),
 w 为 1 - 20 % (mol), 优选 3 - 10 % (mol), 其中 v+w 为 100 % (mol),
 在 25 °C 测量的 OH 封端的聚硅氧烷的粘度在 100 和 100000 毫帕·秒
 之间,

- 5 b) 30 - 60 % (重量), 优选 35 - 50 % (重量) 接枝单体, 选自苯乙烯和/或 α - 甲基苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯腈以及这些单体的混合物。所述单体还可能包括有一种或多种下式的乙烯基单体:



或



式中

R^{4a} 表示一个 H 原子或一个甲基,

R^{5a} 表示非支化或支化的 1 - 18 个碳原子的亚烷基,

Y 表示一个 H 原子或 - OH 或 C₁ - C₄ - 烷氧基,

20 Z 表示一个 - OH 或 - NR₂^{4a}。

合适的水可稀释的合成聚合物 (SP2) 是烯属不饱和化合物的共聚物, 这种共聚物带有:

- a) 结合的 COOH 基, 其中有 10 - 100 % 被中和, 每 100g 固体总共有 60 - 250 毫克当量,
 25 b) 化学结合的形成酯基的 - OR 基团, - OR 基团的量为 15 - 20 % (重量), 此处 R 表示 12 - 22 个碳原子的单-或多烯属不饱和脂族烃基。

按照本发明, 聚合物 SP2 如果含有以上 a) 所提及的部分或全部中和了的羧基, 那么聚合物 SP2 就是“水可稀释的”。

这类产品例如可根据 EP350684 得到。

- 30 所涉及的共聚物可通过下述步骤得到, a) 将烯属不饱和二羧酸酐与其它不饱和单体进行聚合, 形成下式的结构单元

ii) 45 - 95 重量份选自乙烯基芳烃、异丙烯基芳烃、乙烯基醚、在醇基中有 1 - 6 个碳原子的甲基丙烯酸酯和这些单体的任何混合物, 和

iii) 0 - 50 重量份选自在醇基中有 1 - 18 个碳原子的丙烯酸酯、在醇基中有 7 - 18 个碳原子的甲基丙烯酸酯和这些单体的任何混合物。

5 ii) 中合适的单体例如是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、在芳香环上被 $C_1 - C_4$ -烷基取代的苯乙烯、醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、乙基·乙烯基醚、丁基·乙烯基醚、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸正己酯或甲基丙烯酸环己酯。

10 iii) 中合适的单体例如是丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸己酯、丙烯酸 2 - 乙基己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸 2 - 苯基乙酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸硬脂酰酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸 2 - 乙基己酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸癸酯或甲基丙
15 烯酸硬脂酰酯。

优选使用下述组成的单体混合物来制备实施步骤 a) 的共聚物, 下述组分的百分数相加至多为 100:

i) 10 - 30 % (重量) 的马来酸酐,

ii) 65 - 90 % (重量) 的苯乙烯、乙烯基甲苯、甲基丙烯酸甲酯、甲基
20 丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸正己酯或甲基丙烯酸环己酯和

iii) 0 - 25 % (重量) 的丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2 - 乙基己酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸 2 - 苯基乙酯、丙烯酸硬脂酰酯、甲基丙烯酸 2 - 乙基己酯、甲基丙烯酸硬脂酰酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸癸酯。

25 通常, 共聚合是在 60 - 160 °C, 优选在至少 75 % (重量) 的溶液中进行, 溶剂和如果需要的话一些单体混合物通常一开始就加入并加热至所希望的反应温度。用 3 - 6 小时连续加入剩余的单体混合物和引发剂。如果需要, 在聚合结束时, 至少蒸馏出部分溶剂。

30 然后, 将如此制备的含分子内酸酐基团的共聚物在 b) 步骤中与一元醇反应, 通过开环酯化作用, 至少 50 %, 优选至少 85 % 的酸酐基团被转化成半酯, 如果需要, 在该改性反应的之前、同时和/或之后, 通过与低分子量不饱和一元醇的反应, 至多 50 %, 优选至多 15 % 的酸酐基团

被转化成半酯。

优选一元醇为分子量大于 183，式 R - OH 的单-或多烯属不饱和一元醇，式中，

5 R 如上述含义，并且优选表示有 14 - 18 个碳原子的单-或多烯属不饱和脂族烃基。

这类合适的醇例如是樟烯醇、油醇、亚油醇、亚麻醇、反油醇、顺 9 - 二十碳烯醇、花生四烯醇、瓢儿菜醇、elupanodonyl 醇和这些醇的混合物。

10 优选的醇类是由天然存在的油，如豆油或亚麻子油通过酯基交换作用和氢化作用而得到的脂肪醇混合物。

半酯的形成通常是在共聚物制备之后，通过将醇或醇的混合物加入到共聚物中，并使反应混合物在 100 - 160 °C 维持 2 - 10 小时，或直到总酸值恒定为止。如果需要，事先将共聚物中可能存在的溶剂全部或部分除去。

15 在步骤 b) 中所用醇的量，以步骤 a) 的聚合物中至少 50 %，优选至少 85 % 的酸酐基团通过开环成酯转化成半酯基团为准，即在进行 b) 步骤时酸酐基团与醇的羟基的摩尔比通常为 1 : 0.5 - 1 : 1，优选 1 : 0.85 - 1 : 1。在完成 b) 步骤之后，在如此改性的共聚物中通常有 15 - 50 % (重量)，优选 20 - 40 % (重量) 的，结合的 - O - R 结构单元存在。

20 为保证如此得到的氧化干燥型粘结剂的水稀释性，必须将存在的羧基通过用合适的碱中和而至少部分地转化成羧酸盐基团。

含水无机碱，例如氢氧化钠、氢氧化钾或氨水可用于中和作用。有机碱，例如三甲基胺、三乙基胺、二乙醇胺、甲基二乙醇胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺或 2 - 氨基 - 2 - 甲基 - 丙醇，以及这些醇的混合物和
25 其它的中和剂同样是合适的。

在进行中和反应时，至多 100 %，优选 20 - 80 % 的羟基通过中和被转化成羧酸盐基团。

特别优选的是，EP-B350684 中实施例 1 - 5 的产物。反应条件本身是已知的并可在上述的专利说明书中找到。

30 阳离子型的含羟基基团的聚合物 (SP3) 包括聚合物、缩聚物和加聚物，优先选自：

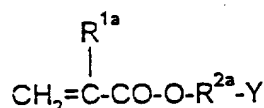
A) 乙烯基聚合物 (以下称之为 Vpol)，它们优先用来自下列单体的单

体混合物，经乳液聚合得到。

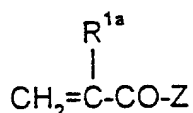
a) 至少 5 % (重量) 的苯乙烯和/或 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯腈、丙烯腈或这些单体的混合物，

5 b) 至少 5 % (重量) 的，含 1 - 12 个碳原子的单官能醇的 (甲基) 丙烯酸酯，

c) 0.1 - 35 % (重量) 的一种或多种下式的乙烯基单体：



和 / 或



10

式中

R^{1a} 表示 H 原子或甲基，

15 R^{2a} 表示 1 - 18 个碳原子的非支化或支化的亚烷基，

Y 表示 H 原子或基团 - OR^{5a} ，

Z 表示 - OH 或 - $NR^{3a}R^{4a}$ ，式中 R^{3a} 、 R^{4a} 和 R^{5a} 表示 H 或 1 - 4 个碳原子的烷基并且 a)+b)+c) 的总和为 100 % (重量)，(优选在阳离子乳化剂的存在下) 进行乳化并使得到的乳液进行游离基聚合，

20 B) 含羟基基团的阳离子缩聚物 (下面称之为 Pcond)，和/或

C) 含羟基基团的阳离子加聚物 (以下称之为 PAdd)。

含羟基的阳离子聚合物 (SP3) 由分子量 M_n 在 500 以上，优选在 1500 以上，并且羟基官能度至少为 2，通常至少为 3 的至少一种含羟基加聚物和/或缩聚物和/或乙烯基聚合物组成。组分 SP3 至少含有一部分，
25 优选只含那些其铵基含量达到能使组分 SP3 在水中产生溶解性或分散性的较高分子量的组分。原则上能 (但不优选) 使用那些较高分子量的多羟基化合物 SP3 的混合物。所述 SP3 是阳离子改性的阳离子多元醇和不是离子改性的多元醇，前提条件是，阳离子改性的多元醇的含量要足够，以保证整个混合物的分散性或溶解性。较高分子量的多元醇组分 SP3 的
30 化学结合的铵基含量为，每 100g 固体 8 - 450，优选 25 - 250 毫克当量。

在分子量至多为 5000 的场合，通过在二噁烷和丙酮中用蒸汽压渗透

压测定法来测定分子量 M_n ；在分子量大于 5000 的场合，通过在丙酮中的膜渗透压测定法来测定分子量 M_n 。

通常，通过引入叔氮原子，然后通过用酸进行中和或用季铵化剂进行季铵化作用将它们转化成铵基而对较高分子量的多羟基化合物进行阳离子改性。

合适的较高分子量的多羟基化合物是，与上述定义一致的加聚物、缩聚物和/或聚合产物。这些化合物常含有通过加聚反应形成的链段和通过缩聚反应形成的链段，或还含有通过聚合反应形成的链段。

可用作组分 SP3 或 SP3 的一部分，或通过简单的中和作用或季铵化作用可转化成这类化合物的例子是：

(i) 可通过对含胺氮的起始分子进行丙氧基化和/或乙氧基化而制备的带有叔氮的聚醚多元醇。这样的聚醚多元醇例如是氨、乙醇胺、三乙醇胺、乙二胺或这些胺的混合物的丙氧基化和/或乙氧基化产物。

(ii) 含叔氮原子并且与上述说明一致的聚酯或聚酰胺，它们可通过多官能原料化合物，如果需要同时使用单官能原料化合物的缩聚而得到，按照已知的方法通过醇或胺和羧酸的缩聚得到，如在 Römpp's Chemielexikon, 第 1 卷, 第 202 页, (Frankh'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1966,) 中定义的，或由 D. H. Solomon, 在 The Chemistry of Organic Filmformers, 第 75 - 101 页, (John Wiley & Sons Inc., New York, 1967) 中所描述的。

在用带多于两个伯/仲氨基的聚胺与羧酸进行缩合来制备聚酰胺的情况下，优选将保留在聚酰胺中的伯/仲氨基转化成叔氨基。为此，特别适合用环氧乙烷和/或环氧丙烷进行烷基化作用或使氨基加成到丙烯酸衍生物如丙烯腈或带 1 - 18 碳原子的丙烯酸烷基酯的双键上。

制备缩聚物的原料例如是：

— 分子量从 32 - 500，优选 62 - 250 的 1 - 6 元，优选 2 - 4 元的醇，如乙二醇、丙二醇、丁二醇、新戊二醇、环己烷-二甲醇、2 - 乙基丙烷 - 1,3 - 二醇、己二醇；醚醇类如二-或三甘醇、乙氧基化双酚类、全氢化双酚类三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、丙三醇、季戊四醇、二季戊四醇、甘露糖醇、山梨醇、一价的引起链终止的醇如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙基乙醇和苯甲醇、和葡糖酸内酯。

— 单或多官能脂族或芳族羧酸或羧酸酐、酯或酰胺如邻苯二甲酸、间

苯二甲酸、对苯二甲酸、均苯四酸酐、偏苯三酸酐、马来酸酐、丁二酸酐、己二酸、草酸、丁二酸二甲酯、戊二酸、苯甲酸、四氢化邻苯二酸、六氢化苯甲酸、椰子脂肪酸、己内酰胺或 ω -十二碳内酰胺。

— 烯属不饱和脂肪酸和衍生物，如亚麻子油、豆油、木油、红花油、
5 脱氢蓖麻油、棉子油、花生油或妥尔油脂肪酸，或合成的不饱和 C_{12} - C_{22} -
脂肪酸，以及通过对这些不饱和脂肪酸进行共轭作用，异构化作用或二
聚/三聚作用而得到的衍生物。

— 相应于上述天然脂肪酸的油是：亚麻子油、豆油、木油、红花油、
脱氢蓖麻油、棉子油、花生油、妥尔油或还有蓖麻油。

10 — 含叔氮原子的胺和/或醇如 N - 甲基二乙醇胺、N - 甲基 - 二丙醇
胺、N - 丁基二乙醇胺、N - 硬脂酰 - 二乙醇胺、三乙醇胺、三丙醇胺、
羟乙基吗啉、2 - 羟丙基吗啉、羟乙基哌嗪、2 - 羟丙基哌嗪，以及分
子量 M_n 在 3000 以下的它们的简单的烷氧基化产物。

— 带或不带叔氨基的多元胺，如乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四
15 胺、二 - 3 - 氨基丙基 - 甲胺、氨基乙基哌嗪和较高级的支化或未支化
的同类的多亚乙基多胺、氨基乙醇或 1,6 - 己二胺。

(iii) 含氨基甲酸酯和叔氮原子并且与上述定义相一致多元醇，它
们是由聚氨酯工业常用的原料用已知的方法制备的。

为制备这些聚氨基甲酸酯，例如将上述的，优选至少是二官能的，
20 并带有叔氮原子和对异氰酸酯有反应性的基团的低分子量原料组分；带
或不带结合叔氮原子，分子量 M_n 为 250 - 10000，优选 1000 - 5000 的
聚酯 - 多元醇；具有相同分子量，带或不带结合叔氮原子的聚醚 - 多元
醇；作为例子在上面已提及的分子量 M_n 从 62 - 250 的简单的多元醇，
或这些多羟基化合物的任何希望的混合物与有机聚异氰酸酯在异氰酸酯
25 过量的情况下反应。选择各反应物的性质和比率，以便给出就叔氮原子
含量，分子量和羟基官能度而言与上述条件一致的聚氨基甲酸酯改性的
多羟基化合物。

适于制备这些树脂的聚异氰酸酯有，例如：1,6 - 己二异氰酸酯、异
佛尔酮二异氰酸酯、4,4' - 二环己基甲烷 - 二异氰酸酯、2,4 - 和/或 2,5
30 - 二异氰酸根合甲苯、dimeryldiisocyanate、双 - 异氰酸根合己基 - 噁二
嗪三酮和/或类似的聚异氰酸酯或聚异氰酸酯的混合物。

(iv) 与上述相应的含羟基的乙烯基聚合物，它们可通过烯属不饱和单

体与含羟基的共聚单体和含叔氮原子的共聚单体进行共聚合而得到。适于制备这些乙烯基聚合物的单体是，例如甲基丙烯酸 $C_1 - C_8 -$ ，优选 $C_1 - C_4 -$ 烷基酯，特别是甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸乙酯或甲基丙烯酸正丁酯；苯乙烯；丙烯酸 $C_1 - C_8 -$ 烷基酯，如丙烯酸的甲酯。乙酯、
5 异丙酯、正丁酯、正己酯或 2 - 乙基己酯；（甲基）丙烯酸 $C_2 - C_8 -$ 羟烷基酯，优选甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸 4 - 羟基丁酯或这些单体的任何希望的混合物；乙烯基甲苯；乙烯基酯，如乙酸乙烯酯；以及含叔氮原子的单体，如甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、2 - 羟乙基吗啉或 - 哌啶或 N, N - 二甲基氨基乙醇；（甲基）丙烯腈；
10 （甲基）丙烯酰胺；二烯丙基二烷基氯化铵（优选 $C_1 - C_4 -$ 烷基）；甲基丙烯酰氨基乙醇酸甲基酯(MAGME)；三甲基铵 - 乙基甲基丙烯酰胺或其作为氯化物盐的酯；含叔氮原子的单体，如含叔氮二胺的（甲基）丙烯酸酰胺如 N, N - 二甲基丙二胺的（甲基）丙烯酸酰胺。

原则上，含叔氮原子的乙烯基聚合物也可通过不含氮的原料经过形成氨基酯键而引入上述含叔氮原子的醇的反应得到，就是说通过使乙烯基聚合物的部分羟基与含叔氮的异氰酸酯或异氰酸酯 - 氨基甲酸酯进行反应得到。异氰酸酯 - 氨基甲酸酯是这样合成的：使具有上述特性的含叔氮原子的一元醇与大大过量的二异氰酸酯反应，紧接着用蒸馏方法除去未反应的二异氰酸酯。此外，还能通过聚丙烯腈共聚物与含叔氨基和伯
20 氨基的胺进行聚合物相似转化反应而得到含叔氨基的聚合物。特别优选的组分 SP3 是上述的乙烯基聚合物多元醇（VPol）。另外还优选的是，原料组分选自己二酸、己内酰胺、丙烯酸甲酯、乙二胺、氨基乙醇、二乙三胺、氨基乙基哌嗪、二聚脂肪酸、硬脂酸、棕榈油脂肪酸、椰子脂肪酸、三乙四胺和它们与环氧乙烷和/或环氧丙烷的反应产物、丙烯腈、
25 丙烯酸甲酯和葡萄糖酸的聚酰胺 - 胺缩合物（PCond）。

组分 SP3 可由如上述例子所述的较高分子量的多羟基化合物的任何希望的混合物组成，前提条件是，就胺基含量而言这些化合物与上述例子所述的相一致。叔氮原子通过中和或季铵化作用转化成铵离子。特别适于中和叔氮原子的酸是脂族酸，如乙酸、甲酸、酒石酸、甲基 - 磺酸、
30 马来酸、乳酸、丙二酸、己二酸、丁二酸或富马酸。中和可在本体中、水中或有机相中进行。

为制备组分 SP3 的水分散体，经常只需将含叔氮原子的多羟基化合

物与适用于中和的酸的水溶液进行混合便可。如果要制备不含水的，但能溶于水或能在水中分散的组分 SP3，建议使用无水酸例如甲基磺酸进行中和，以便形成不含水的盐。这种盐可在任何时候通过与水进行简单搅拌便能溶解或分散。中和时，可考虑同时使用与水可混溶的溶剂，如丙酮。至少部分中和了的多羟基化合物的丙酮溶液可用特别简单的方法与水进行搅拌，然后通过蒸馏除去丙酮。

合适的烷基化剂例如是，氯代甲烷、溴代甲烷、碘代甲烷、碘代乙烷、硫酸二甲酯、硫酸乙酯、对甲苯磺酸乙酯、环氧乙烷和环氧丙烷。烷基化作用可在例如共用溶剂如丙酮、二噁烷、丙烯腈、乙酸乙酯或叔丁醇中，于 20 - 100 °C，如果可能在压力下进行，然后除去溶剂。另外有益的是，烷基化作用在少量的极性高沸点溶剂存在下进行，然后不除去该溶剂，并且如果需要可用作聚结剂。溶剂的例子有 N - 甲基吡咯烷酮以及丙二醇和丙三醇的乙酸酯。

本发明优选的实施方案包括含如下成分的组合物：

- 15 A: 1. 10 - 90 重量份的聚异氰酸酯 (PI)，
2. 0 - 450 重量份的天然聚合物 (NP) 和
3. 10 - 90 重量份聚硅氧烷接枝共聚物 (SP1) 或含羟基的阳离子聚合物 (SP3)；
- B: 1. 10 - 90 重量份的聚异氰酸酯 (PI)
20 2. 0 - 450 重量份的天然聚合物 (NP) 和
3. 0 - 90 重量份可水稀释的合成聚合物 (SP2)

前提条件是，如果没有组分 B3)，组分 B2) 至少含 50 重量份；如果没有组分 B2)，组分 B3) 至少含 10 重量份。

25 应指出的是，根据本发明不同合成聚合物 SP1、SP2 和 SP3 的混合物原则上均能使用。

另外，本发明还涉及纸张整饰的方法，即生产改善了干强度和/或湿强度和/或施了胶的含纤维素材料的方法，其特征在于，用上述组合物之一对含纤维素材料的浆料和/或表面进行处理，处理时单个组分能分别单独计量加入。

30 在本发明中，含纤维素的材料是基于化学纤维素、机械木纤维素、半化学纤维素、废纸、棉短绒、大麻、黄麻属、亚麻属和其它天然纤维材料的造纸纤维材料。根据本发明，也能使用上述纤维材料与合成纤维

的混合物。用来生产纸张、裱糊纸板和卡片纸板的纤维浆还可含常用的填料，如高岭土、陶土、白垩、二氧化钛等，和助剂如留着剂、消泡剂、生物杀伤剂等。

使用

5 为实施本发明的方法，优选使用不含溶剂的聚异氰酸酯（I）。它们在加酸和/或在至多 100 °C 情况下极易在水中乳化。乳液中有效物质的含量可多至 70 %（重量）。然而更有利的是，制备有效物质含量为 1 - 30 %（重量）的乳液，然后如果需要，可在计量加料点之前，再进行稀释。现有技术中常用的混合装置（具有转子-定子原理的搅拌器、
10 混合器，例如高压乳化机）均适用于乳化作用。优选的聚异氰酸酯是自动乳化的，即在添加水相后，在没有高剪切力的作用下它们也能容易地乳化。因此，静态混合器已足够。得到的乳液有一定的处理时间，这取决于所用聚异氰酸酯的结构，特别是取决于它们的碱性 N 原子的含量。这种水乳液在室温下的处理时间通常至多约为 24 小时。处理时间被定义
15 为获得最佳干-和湿强度效果或施胶效果的时间。阳离子聚异氰酸酯乳液的处理时间约为 7 小时。

为了有利于掺入到水相中，有利的是，将本发明要使用的聚异氰酸酯溶解在对异氰酸基团惰性的溶剂中再使用。合适溶剂的例子是乙酸乙酯、乙二醇二乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、2-丁酮、乙酸 1-甲氧基丙
20 - 2-酯、甲苯或它们的混合物。在聚异氰酸酯溶液中溶剂的含量应不大于 80 %（重量），优选不大于 50 %（重量）。然而，特别优选使用无溶剂的聚异氰酸酯。在此，特别优选的是，在 25 °C 测定的粘度小于 5000 毫帕·秒，优选小于 2500，特别是小于 1600 毫帕·秒的聚异氰酸酯 I。

适用于本发明方法的含纤维素的材料包括，例如纸或纸状材料，如
25 裱糊纸板或卡片纸板。处理是用本身已知的方式进行的。

为实施本发明的方法，例如，将本发明的组合物或分散体用于纸浆中。宜用于制备本发明处理的纸张用的原料浆料是漂白和非漂白化学浆，薄页纸浆，机械木浆和回用的和脱墨的纸浆，它们可另外含有填料或常用的添加剂。可以这样进行，即在水中于 10 - 80 °C 对聚异氰酸酯
30 进行乳化，将乳液与其它的组分混合并将由此得到的乳液加至纤维原料的悬浮液中或直接分散于纤维材料的悬浮液中，由该悬浮液通过脱水形成纸然后进行干燥。为了乳化聚异氰酸酯，有益的是先加入适量的水。

优选连续地在计量和分散装置中进行分散操作。

在表面上使用时，将做好的原纸用本发明的水分散体进行处理，然后进行干燥。用上述的化学浆体系在酸性或中性条件下生产的原纸均适于进行表面处理，例如用于生产卫生纸、层压纸、涂布原纸、印刷纸、
5 标签纸、无碳复写纸和包装纸和卡片纸板。

这些纸张可含有常用的填料如白土、白垩、二氧化钛、染料、颜料、增白剂和常用的造纸助剂，如施胶剂、湿强度剂、留着剂和固定剂。这些材料可在施胶机或薄膜压榨中或通过刮刀使用。在该步骤中，将如上所述已在水中乳化的聚异氰酸酯与其它组分一起加至做好的纸幅上，还能进行喷涂。在干燥后将立即获得本发明的效果。通过表面处理而获得的湿强度效果将大大超过使用含相同有效物质剂量的至今已知的湿强度剂所获得的效果。通过各组分的比率可控制施胶效果。
10

本发明分散体的一个巨大优点是，通过控制各组分的用量可很好地在很大的范围内、彼此互不影响地调整增加湿强度、干强度、抗撕裂增长性和施胶效果，下面将更详细地描述特别合适的分散体的例子。
15

本发明的分散体通常如下进行制备：

聚异氰酸酯 I + 聚硅氧烷接枝共聚物 (SP1) + 可有可无的天然聚合物 (NP)

如上所述，将聚异氰酸酯 I 在水中乳化成乳液。将该乳液稀释至 0.1 - 10 % (重量) 的浓度。相应地将聚硅氧烷接枝共聚物的在水中的分散体稀释至 0.1 - 10 % (重量)。然后将两种分散体混合并加入到纸浆中和/或纸表面以对含纤维素的基材进行处理。然而，它们也能各自分别加入到纸浆中和/或纸表面上。通常优选将事先得到的混合物一起加入。
20

然而，也能在纸浆中使用聚异氰酸酯 I 的分散体，在纸表面上使用聚硅氧烷接枝共聚物的分散体，或反之亦然。
25

如果另外还使用天然聚合物 (NP)，那么，将聚异氰酸酯 I (PI) 的和合成聚合物 (SP1) 的分散体分散在准备好的淀粉溶液中是有益的。然而，在这种场合各组分也能单独加入。

在所有场合均以含纤维素的材料为准，以有效物质计的本发明分散体的用量为，
30

0.005 - 10 % (重量) 的聚异氰酸酯 I (PI)，

0.005 - 10 % (重量) 的聚硅氧烷接枝共聚物 (SP1) 和

可有可无的 0.005 - 10 % (重量) 的天然聚合物 (NP)。

以含纤维素的材料为准, 使用 0.05 - 5 % (重量) 的聚异氰酸酯 I (PI), 0.05 - 5 % (重量) 的聚硅氧烷接枝共聚物 (SP1) 和可有可无的 0.5 - 7 % (重量) 的天然聚合物 (NP) 是特别优选的。

5 聚异氰酸酯 (PI) 和聚硅氧烷接枝共聚物 (SP1) 有效物质的重量比优选应在 PI:SP1=1:20 - 20:1, 特别优选的是在 5:1 - 1:5 之间。为了取得本发明处理纸, 裱糊纸板或卡片纸板的效果, 通常已足够的是, 有效物质聚异氰酸酯 I 的用量大于 2 % (重量) 和有效物质聚硅氧烷接枝共聚物 SP1 的用量不大于 1 % (重量)。在此, 淀粉的用量通常至多
10 为有效物质的 5 % (重量)。

术语“有效物质”或“有效化合物”与特定组分的分散体的各组成部分 PI、SP 或 NP 的含量有关, 并且, 通常相当于蒸发掉水后作为残留物的固含量。

完成的纸张另外还可含有常用的填料如白垩、高岭土、二氧化钛、
15 铁颜料、膨润土等。以纤维材料为准, 填料的含量可高达 40%。

利用本发明的组合物或分散体获得了显著的施胶效果。以含纤维素的材料为准, 当有效物质的比率为约 1 重量份聚异氰酸酯混合物 I 比 0.5 重量份聚硅氧烷接枝共聚物 (SP1) 时, 施胶效果达到其最大值。

为达到在纸浆中所希望的效果, 特别优选的是, 在 60 分钟内, 优选
20 在 15 分钟内, 将本发明使用的聚异氰酸酯水乳液计量加入到纤维材料中。特别优选的是, 连续地分散和计量加入聚异氰酸酯。为了在实际操作条件下获得最佳的湿强度效果或施胶效果, 特别优选的是, 将聚异氰酸酯计量加入到纸浆中, 例如在纸机网前箱前一点的位置添加, 或者部分计量加入到纸浆控制装置中。由于不会出现发泡问题, 因此在施胶机
25 中使用不会有任何困难。为了进行试验, 通常在实验室制备定量为 20 - 100g/m² 的纸片。当然, 也能制备高定量的产品(卡片纸板)而不会有任何问题。

本发明使用的聚异氰酸酯的 NCO 基团在水中缓慢水解, 放出 CO₂ 以给出相应的胺, 后者部分地与仍然存在的 NCO 基团反应, 从而形成脲
30 基团。有益的是, 部分或全部水解的聚异氰酸酯分散体仍然是稳定的分散体, 在这里不生成沉淀。

在本发明的方法中, 可在 pH 范围 4 - 10, 优选 pH 范围 5.5 - 9 将

本发明的产品计量加入纤维浆料中。特别优选的是，在 pH 范围 6 - 7.5 使用本发明的产品。

5 在该 pH 范围，部分叔氨基以质子化的形式存在。另外还能在添加酸的情况下进行分散操作。如果使用通过叔氨基的季铵化作用而得到的聚异氰酸酯，那么就能得到与 pH 值无关的阳离子电荷。然而对于绝大多数使用场合来说，无需进行季铵化作用。

10 本发明的组合物或分散体能使刚从纸机上得到的待用纸张获得良好的强度和施胶。通过对成品纸的储存和/或后缩合，可实现进一步的增强作用。然而，与常用的湿强度剂或施胶剂相比，在这里通常刚从纸机上得到的纸张便能达更高水平。与常用的干强度剂相比，在某些场合也能进一步改善干强度。当遵循异氰酸酯 I 和/或聚硅氧烷接枝共聚物 (SP1) 和天然聚合物 (NP) 的一定用量比率时，才产生本发明的效果。有益的是，在有或没有光学增白剂 (强化白度) 存在时，还发现了对白度有有益的影响。

15 本发明的方法在造纸工业中常用的处理温度下实施。处理时间取决于温度。在 20 - 25 °C 时，处理时间相当长。例如，在乳液储存 6 小时后，其作用仍然只达到立即使用乳液所达到值的约 70 %。在较高的温度，例如 50 °C，推荐 2 小时的处理时间。在已知的分散/计量加料装置中进行分散和计量加料是特别有益的。因为在这些装置中能实现只是几分钟的短的滞留时间。

20 本发明的组合物或分散体可与其它的助剂，如留着剂、固着剂、施胶剂、干强度剂、粘结剂、增白剂和湿强度剂结合使用。特别是，通过添加市售的阳离子型缩聚物和聚合物留着剂，例如聚酰胺、聚乙烯亚胺、聚酰胺-胺和聚丙烯酰胺、以及含阳离子或阳离子和阴离子的以及可有可无的颗粒组分如硅溶胶等的双组分体系的留着剂，可进一步增强填料的固着。如果打算在层压纸领域中使用的话，这将是特别令人感兴趣的。

25 本发明优选的留着剂是多胺的阳离子缩聚物，优选 N - 甲基 - 双 (3 - 氨基丙基) 胺和亚烷基二卤化物，优选二氯乙烷。然而需强调的是，在不添加特定的固着剂时，也能获得希望的效果。本发明的组合物或分散体与常用的光学增白剂有良好的相容性。它们不会像例如基于表氯醇的常用的湿强度剂那样导致白度下降。此外用于卫生纸时，可使纸张获得轻柔的手感。当本发明的分散体用于涂布时将使白度增加约 1 - 10 %。

30

涂布加工改善了纸张的使用性能，特别是书写性、印刷性、强度和吸尘倾向，并降低吸水性及对白度产生有益的影响。上述的效果可通过 Cobb₆₀ 值、IGT 掉毛试验、强度测试和墨水飘浮试验和水滴试验来衡量。

5 聚异氰酸酯 I + (天然聚合物 (NP) 和/或合成聚合物 (SP2))

A) 淀粉 + 聚异氰酸酯

常用的助剂成分可按如下制备：

a) 通用配方

10 将 20 - 30 % (重量) 浓度的天然淀粉于例如 130 °C 连续或不连续地进行煮沸，直至达到希望的粘度为止，如果需要可将淀粉进行酶或氧化降解。然后稀释至常用的 5 - 8 % (重量) 的浓度，并泵入加工容器(一般的)中。

将聚异氰酸酯 I 计量加入到该混合物中，其添加量以液体为准为 0.01 - 10 % (重量)。优选将聚异氰酸酯 I 在水中 (1 - 20 % (重量)) 15 进行预乳化。优选使用下列组成的液体：

0.01 - 10 重量份淀粉 (衍生物)，

0.01 - 10 重量份聚异氰酸酯 I 和

98.98 - 80 重量份水。

20 以常用的方式将均匀的液体加至浆料中，或使用涂布装置如薄膜流延装置，计量加至施胶压辊中或涂布至纸张的表面上。

b) 单独计量加入

当然也能对本发明的各助剂进行单独的计量加入。

另外，还能将各组分计量加入到纸浆中或加至纸张表面上，其中在所有情况下各计量加料位置可是各不相关的。

25 优选将各组分在通用的加工容器中混合，并计量加入到纤维材料中。

B) 聚异氰酸酯 PI + 合成聚合物 SP2

30 为了与合成的聚合物(SP2)联用，将该聚合物的分散体与在水中的聚异氰酸酯 I 的预乳液进行混合，然后例如在进行表面处理的施胶压辊的帮助下计量添加该混合物，或加至纤维材料的纸浆悬浮液中。在此优选使用由 0.0110 % (重量) 的聚异氰酸酯 I、 0.01 - 10 % (重量) 的合成聚合物 SP2 和 98.98 - 80 % (重量) 水组成的液体。

C) 聚异氰酸酯 PI/合成聚合物 SP2/天然聚合物 NP

通过混合各组分从而给出优选含 0.01-10 % (重量) 聚异氰酸酯 I、0.01 - 10 % (重量) 天然聚合物 (NP)、 0.01 - 10 份合成聚合物(SP2) 和 99.97 - 70 份水的液体, 如上所述进行施加。

5 以成品纸为准, 本发明使用的分散体的用量优选为: 0.005 - 10 % (重量) 的聚异氰酸酯 (有效化合物)、 0.005 - 10 % (重量) 天然聚合物 (NP) 优选淀粉 (衍生物) 和 0.005 - 5 % (重量) 的合成聚合物 (SP2) (有效化合物)。

10 成品纸还可含常用的填料, 如白垩、高岭土、二氧化钛、铁颜料、膨润土等。

以纤维料为准, 填料含量可高达 40%重量。

如果淀粉的和聚异氰酸酯 I 的有效物质的重量比为 100 : 1 - 0.5 : 1, 将获得特别好的结果。

15 同样, 聚异氰酸酯有效物质对合成聚合物 (SP2) 有效物质的理想比率为 20 : 1 - 1 : 20。

如果另外使用淀粉的话, 每 1 - 10 重量份淀粉, 使用 1 总重量份的聚异氰酸酯 I 和合成聚合物 (SP2) 有效物质为最佳范围。聚异氰酸酯 I 和合成聚合物 (SP2) 间的比率可在 1 : 20 - 20 : 1 之间改变。

20 特别优选的是, 1 - 10 重量份淀粉、 0.4 - 0.6 重量份聚异氰酸酯 I 和 0.1 - 0.4 重量份合成聚合物 (SP2) 的混合物。

利用该混合物可获得优异的施胶效果。当比率为约 1 重量份聚异氰酸酯 I/0.5 重量份合成聚合物 (SP2) 时, 施胶效果达到最佳值。

25 为了达到在纸浆中所希望的效果, 特别优选的是, 将本发明使用的聚异氰酸酯的水乳液在 60 分钟内, 优选在 15 分钟内计量加入到纤维料中。特别优选的是, 连续地分散和计量加入聚异氰酸酯。为了在实际操作条件下获得最佳的湿强度效果或施胶效果, 特别优选的是, 将聚异氰酸酯计量加入到纸浆中, 例如在纸机前一点加入, 或者部分计量加入到纸浆控制装置中。由于没有任何起泡问题, 因此, 特别有利的是, 加至
30 100g/m² 的纸页。较高定量的产品 (卡片纸) 也能制备, 而不会有任何问题。

本发明使用的聚异氰酸酯的 NCO 基团在水中缓慢水解, 放出 CO₂

形成相应的胺，后者部分地与仍然存在的 NCO 基团反应，从而形成脬基团。有益的是由于聚异氰酸酯不形成沉淀，因此部分或全部水解的聚异氰酸酯分散体是稳定的分散体。

在本发明的方法中，可在 pH 范围为 4 - 10，优选 pH 范围为 5.5 - 9 时将本发明的产品计量加到纤维浆料中。特别优选的是，在 pH 范围为 6 - 7.5 时使用本发明的产品。

在该 pH 范围，部分叔氨基以质子化的形式存在。另外，还能在添加酸的情况下进行分散操作。如果使用通过叔氨基的季铵化作用而得到的聚异氰酸酯，那么就能得到与 pH 值无关的阳离子电荷。然而，对于大多数应用场合来说，无需进行季铵化作用。

本发明使用的分散体能使刚从纸机上得到的待用纸张获得良好的强度和施胶。通过对成品纸的储存和/或后缩合可实现进一步的增强作用。然而，与常用的湿强度剂或施胶剂相比，通常刚从纸机上得到的纸张就达更高的水平。与常用的干强度剂相比，在某些场合也能进一步改善干强度。当遵循聚异氰酸酯 I 和天然聚合物 (NP) 和/或合成聚合物 (SP2) 的一定用量比率时，才产生本发明的效果。有益的是，发现在有或没有光学增白剂存在时，对白度也有有益的影响 (强化白度) 。

本发明的方法在造纸工业中常用的处理温度下实施。处理时间取决于温度。在 20 - 25 °C 时，处理时间相当长。例如在乳液储存 6 小时后，其效果仍然只达到立即使用乳液所达到值的约 70 %。在较高的温度，例如 50 °C，推荐 2 小时的处理时间。在众所周知的分散/计量装置中进行分散和计量是特别有益的，这是由于在这些装置中能实现短的只是几分钟的滞留时间。

本发明的组合物或分散体可与其它助剂，如留着剂、固着助剂、施胶剂、干强度剂、粘结剂、增白剂和湿强度剂结合使用。特别是通过添加市售的阳离子型缩聚物和聚合物留着剂，例如聚酰胺、聚乙烯亚胺、聚酰胺 - 胺和聚丙烯酰胺以及含阳离子或阳离子和阴离子的以及可有可无的颗粒组分如硅溶胶等的双组分体系的留着剂，可进一步增强填料的固着。如果打算在层压纸方面使用的话，这将是特别令人感兴趣的。本发明优选的留着剂是多胺的阳离子缩聚物、优选 N - 甲基 - 双 (3 - 氨基丙基) 胺和亚烷基二卤化物，优选二氯乙烷。然而需强调的是，在不添加特定的固着剂时，也能获得希望的效果。本发明使用的分散体与常

用的光学增白剂有良好的相容性。它们不会导致白度下降，而例如基于表氯醇的常用的湿强度剂将导致白度下降。此外，用于卫生纸时，可使纸张获得轻柔的手感。本发明的分散体用于涂布时，将使白度增加约 1 - 10 %。

5 涂布加工改善了纸张的使用性能，特别是书写性、印刷性、强度和吸尘倾向，并降低吸水性以及对白度产生有益的影响。上述的效果可通过 Cobb₆₀ 值、IGT 掉毛试验、强度测试、墨水飘浮试验法和水滴试验来衡量。

10 聚异氰酸酯 + 含羟基的阳离子聚合物 (SP3) + 可有可无的天然聚合物 (NP)

本发明的分散体通常如下制备：如上所述，在水中乳化聚异氰酸酯 I。将该乳液稀释至 0.1 - 10 % (重量) 的浓度。相应地将含羟基的阳离子聚合物 SP3 (乙烯基聚合物、缩聚物、加聚物) 的水溶液或水分散体稀释至 0.1 - 10 % (重量)。然后将两种分散体混合并加在纸浆中和/或在纸表面上以对含纤维素的基材进行处理。然而它们也能分别单独加在纸浆中和/或在纸页表面上。通常优选的是将事先得到的混合物一起计
15 量加入。此外，也能联合使用所提及的不同种聚合物 SP 的不同混合物。

然而，也能在纸浆中使用聚异氰酸酯 I 的分散体，在纸表面上使用聚合物组分 SP，或反之亦然。

20 如果另外还使用天然聚合物 (NP)，那么在准备好的淀粉溶液中分散聚异氰酸酯 I(PI)和合成聚合物 (SP1) 的分散体将是有益的。然而在这种场合，各组分也可单独计量加入。

在所有场合均以含纤维素的材料为准，以有效物质计的本发明分散体的用量为，

25 0.005 - 10 % (重量) 的聚异氰酸酯 I(PI)，
0.005 - 10 % (重量) 的合成聚合物(SP3)和
可有可无的 0.005 - 10 % (重量) 的天然聚合物(NP)。

以含纤维素的材料为准，使用 0.05 - 5 % (重量) 的聚异氰酸酯 I(PI)、
0.05 - 5 % (重量) 的合成聚合物 (SP3) 和可有可无的 0.5 -
30 7 % (重量) 的天然聚合物 (NP) 是特别优选的。

聚异氰酸酯 (PI) 和合成聚合物 (SP3) 有效物质的重量比优选为 PI : SP3 = 1 : 20 - 20 : 1，特别优选的是，在 5 : 1 - 1 : 5 之间。为了取得

本发明处理纸，裱糊纸板或卡片纸板的效果，通常，使用不大于 2 %（重量）的聚异氰酸酯 I 有效物质和不大于 4 %（重量）的合成聚合物 SP3 有效物质已足够；在此淀粉的用量通常至多为有效物质的 5 %（重量）。

成品的纸另外还可含有常用的填料如，高岭土、 CaCO_3 、二氧化钛、铁颜料、膨润土等。以纤维材料为准，填料的含量可高达 40 %。

以含纤维素的材料为准，当有效物质的比率为约 1 重量份聚异氰酸酯 I 比 1 - 10 重量份合成聚合物（SP3）时，利用本发明的组合物或分散体获得了显著的施胶效果。如果将少量含羟基的阳离子合成聚合物 SP3，优选选自所述的乙烯基聚合物（VPol）和/或所述的缩聚物加到聚异氰酸酯的分散体中，那么将改善湿强度效果。在后一种情况下，组分 SP3 有效物质的用量优选为 0.1 - 5 %（重量）。

为达到在纸浆中所希望的效果，特别优选的是，在 60 分钟内，优选在 15 分钟内，将本发明使用的聚异氰酸酯水乳液计量加入到纤维材料中。特别优选的是，连续地分散和计量加入聚异氰酸酯。为了在实际操作条件下获得最佳的湿强效果或施胶效果，特别优选的是，将聚异氰酸酯计量加入到纸浆中，例如在纸机网前箱前一点的位置添加，或者部分计量加入到纸浆控制装置中。由于不会出现起泡问题，因此在施胶机中使用不会有任何困难。为了进行测试，通常在实验室制备定量为 20 - 100g/m² 的纸页。当然，也能制备较高定量的产品（卡片纸板）而不会有任何问题。

本发明使用的聚异氰酸酯的 NCO 基团在水中缓慢水解，放出 CO_2 变成相应的胺，后者的一部分与仍然存在的 NCO 基团反应，从而形成脬基团。有益的是，部分或全部水解的聚异氰酸酯分散体仍然是稳定的分散体因为它们不产生沉淀。

在本发明的方法中，可在 pH 范围为 4 - 10，优选 pH 范围为 5.5 - 9 时将本发明的产品计量加入纤维浆料中。特别优选的是，在 pH 范围为 6 - 7.5 时使用本发明的产品。

在该 pH 范围，某些叔氨基以质子化的形式存在。另外还能在添加酸的情况下来进行分散。如果使用通过叔氨基的季铵化作用而得到的聚异氰酸酯，那么就能得到与 pH 值无关的阳离子电荷。然而对于多数使用场合来说，无需进行季铵化作用。

本发明的组合物或分散体能使刚从纸机上得到的待用纸张获得良好

的强度和施胶。通过对成品纸的储存和/或后缩合可实现进一步的增强作用。然而与常用的湿强度剂或施胶剂相比，通常刚从纸机上得到的纸张就可达更高的水平。与常用的干强度剂相比，在某些场合也能使干强度得到更大改善。当遵循异氰酸酯I对合成聚合物（SP3）和天然聚合物（NP）
5 的一定用量比率时，将产生本发明的效果。另外还发现，无论有无光学增白剂存在，对白度均有有益的影响（强化白度）。

本发明的方法在造纸工业中常用的处理温度下实施。处理时间取决于温度。在 20 - 25 °C 时，处理时间相当长。例如，在乳液储存 6 小时后，其作用仍然只达到立即使用乳液所达到值的约 70 %。在较高的温度，
10 例如 50 °C，推荐 2 小时的处理时间。在已知的分散/计量加料装置中进行分散和计量加料是特别有益的，因为在这些装置中能实现只是几分钟的短的滞留时间。

本发明的组合物或分散体可与其它的助剂，如留着剂、固着剂、施胶剂、干强度剂、粘结剂、增白剂和湿强度剂结合使用。特别是通过添加市售的阳离子型缩聚物和聚合物留着剂，例如聚酰胺、聚乙烯亚胺、
15 聚酰胺-胺和聚丙烯酰胺、以及含阳离子或阳离子和阴离子的以及可有可无的颗粒组分如硅溶胶等的双组分体系的留着剂，可进一步增强填料的固着。如果打算在层压纸领域中使用的话，这将是特别令人感兴趣的。本发明优选的留着剂是多胺的阳离子缩聚物、优选 N - 甲基 - 双 (3 -
20 氨基丙基) 胺和亚烷基二卤化物，优选二氯乙烷。然而需强调的是，在不添加特定的固着剂时，也能获得希望的效果。本发明的组合物或分散体与常用的光学增白剂有良好的相容性。它们不会像例如基于表氯醇的常用的湿强度剂那样导致白度下降。此外，用于卫生纸时，可使纸张的手感变得轻柔。当本发明的分散体用于涂布时将使白度增加约 1 - 10 %。

25 涂布加工改善了纸张的使用性能，特别是书写性、印刷性、强度和吸尘倾向，并降低吸水性及对白度产生有益的影响。上述的效果首先可通过 Cobb₆₀ 值、IGT 掉毛试验、强度测试、墨水飘浮试验和水滴试验来衡量。

除非另有说明，在所有情况下，下面实施例中的百分数均以重量计，
30 份数均为重量份。

制备例：

聚异氰酸酯 PI-1

将 1.0 克当量基于 1,6 - 二异氰酸根合己烷 (HDI) 的、NCO 含量为 21.5 % 和粘度为 3000 毫帕·秒 (23 °C) 的含异氰脲酸酯基团的聚异氰酸酯, 于室温, 在搅拌下, 与 0.08 克当量由甲醇起始的、平均分子量为 350 的单官能聚环氧乙烷聚醚相混合, 然后加热至 100 °C 保持 3 - 4 小时。如果 NCO 含量达不到应有的值, 那么添加催化剂 (Desmorapid SO) 并继续搅拌至达应有的值 (IR 监视)。当冷却至室温后, 呈现出无色澄清的聚异氰酸酯混合物。其 NCO 含量为 17.3 %, 粘度为 3050 毫帕·秒 (23 °C)。

用 2 份丙二醇二乙酸酯稀释 8 份如此得到的聚异氰酸酯。得到了浓度为 80 % 的溶液, 其 NCO 含量为 12.6 %, 粘度为 510 毫帕·秒。

聚异氰酸酯 PI - 2

将 87 克聚异氰酸酯与 13 克基于环氧乙烷的聚醚反应 (于 60 °C 6 小时)。所述的聚异氰酸酯是通过 1,6 - 二异氰酸根合己烷的部分异氰酸酯基团的三聚化作用而制备的, 它含有异氰脲酸酯基团, 且主要由三 (6 - 异氰酸根合己基) 异氰脲酸酯和它们较高的同系物组成, NCO 含量为 21.4 %, 单体 1,6 - 二异氰酸根合己烷的含量小于 0.3 % 且粘度为 3000 毫帕·秒 (23 °C) (NCO 官能度约为 4); 所述聚醚是由 2 - (2 - 甲氧基乙氧基) 乙醇起始的且平均分子量为 350g/mol, 其羟值为 160 毫克 KOH/克。

20 NCO 含量: 17.2%
粘度 (23 °C): 3200 毫帕·秒
NCO 官能度: 约 3.5.

聚异氰酸酯 PI - 3

25 将 85 克主要由三 (6 - 异氰酸根合己基) 异氰脲酸酯组成, NCO 含量为 22.5 % 且粘度为 800 毫帕·秒的聚异氰酸酯与 15 克 PI - 2 中使用的聚醚反应。

NCO 含量: 16.9%
粘度(23 °C): 1560 毫帕·秒
NCO 官能度: 约 3.2.

30 聚异氰酸酯 PI - 4

将 83 克聚异氰酸酯与 17 克基于环氧乙烷的聚醚和 1 克二乙基氨基乙醇于 60 °C 反应 6 小时。所述的聚异氰酸酯是由 1,6 - 二异氰酸根合己

烷的部分异氰酸酯基团的三聚化作用而制备的，它含有异氰脲酸酯基团，且主要包含三（6-异氰酸根合己基）异氰脲酸酯和它们较高的同系物，NCO含量为21.4%，单体1,6-二异氰酸根合己烷的含量小于0.3%且粘度为3000毫帕·秒（23℃）（NCO官能度约为4）；所述

5 聚醚是由2-（2-甲氧基乙氧基）乙醇起始的且平均分子量为350克/摩尔，羟值为160毫克KOH/克。反应产物以在1,2-丙二醇二乙酸酯中80%浓度的溶液使用或以本体使用。

NCO含量: 14.9%

粘度（23℃）: 5800毫帕·秒

10 NCO官能度 约3.2

80%浓度的溶液: 23℃时500毫帕·秒。

淀粉配方（NP）的制备

它是在已知的条件下，例如在130℃或在小于或等于95℃（例如用酶）对天然淀粉进行连续或不连续的煮沸和降解而制备的。然后将该配方

15 稀释至5%的浓度。

在单独的工作罐中，通过将聚异氰酸酯、合成预聚物和该淀粉溶液进行混合而制得所希望的分散体。

聚硅氧烷接枝共聚物SP-1的制备（根据EP407799的例1）

A) 首先将1550克八甲基环四硅氧烷加到装有两个10mm溶解片的、强

20 力作用的6升容积分散罐中。然后在1000转/分的搅拌速度下，先添加180克巯丙基-甲基二甲氧基硅烷再加38克十二烷基苯磺酸，搅拌5分钟后，形成均匀的混合物。然后在搅拌下将2300克去离子水在20分钟内计量加入，再将该混合物于室温搅拌1小时。然后借助分散机在200巴将得到的乳液均化12分钟。然后将该乳液转移至装有蝶形搅拌器的4

25 升的磺化烧杯中，并在170转/分搅拌下，于85℃加热2.5小时。在冷却至室温后，通过添加23.9克5N的NaOH将该胶乳的pH值调至9.25。得到了固含量为38.1%（重量）的乳白色乳液。这相当于聚合物转化率约为90%（重量）。

粒径(激光散光法): 200纳米

30 窄分布范围(K2值): 0.034

凝胶含量: 约48.5%（重量）

乳化剂十二烷基苯磺酸钠的含量: 1%（重量）。

5 B) 首先,将 485 克 A)中的聚硅氧烷胶乳加到装有叶片搅拌器的 2 升的搅拌容器中。然后,在 200 转/分的搅拌下,添加 233 克去离子水,并用氮冲洗该容器。然后在搅拌下于 1 小时内滴加 1.8 克偶氮 - 双异丁睛在 180 克苯乙烯中的溶液。在室温对该混合物搅拌 18 小时,然后以每小时的间隔将温度增加至 60、70 和 80 °C。最后将胶乳加热至 90 °C 4 小时并在搅拌下冷却,得到粘性的胶乳。

pH 值: 5.7

固含量: 40.9 % (重量)。

合成聚合物 SP - 1.2 的制备(根据 EP407799 的例 2)

10 首先,将 1635 克在例 SP - 1.1, A 部份中制备的且固含量为 37.7 % 的聚硅氧烷胶乳加到装有叶式搅拌器的 4 升的搅拌容器中。该胶乳含 600 克巯基含量约为 2 % 的聚硅氧烷和 16.2 克作为乳化剂的十二烷基苯磺酸钠。在用 641 克水稀释后,在氮气氛下,在搅拌下于 1 小时内滴加由 4 克偶氮 - 双异丁睛、400 克苯乙烯和 20 克甲基丙烯酸组成的混合物。
15 在室温对该混合物搅拌 18 小时,然后以每小时间隔地将温度增加至 60、70 和 80 °C。最后,在搅拌下,于 90 °C 将胶乳加热 4 小时并冷却,得到中等粘性的胶乳。

pH 值: 5.4

固含量: 39.5 % (重量)。

20 合成聚合物 SP2.1 的制备

首先,将 486 克二甲基二甘醇加入到装有搅拌、冷却和加热装置的三颈烧瓶中,并加热至 130 °C。在 3 小时内计量添加由 500 克马来酸酐、400 克苯乙烯、900 克甲基丙烯酸甲酯和 200 克丙烯酸正丁酯的混合物,与此同时,在 4 小时内计量添加 71 克过辛酸叔丁酯 (70 %, 在烃混合物中)。在将该混合物搅拌 1 小时后,添加 5.6 克过辛酸叔丁酯,并将混合物搅拌 2 小时。然后添加 1200 克[®]Ocenol 110/130 (不饱和脂肪醇, Henkel) 并将反应混合物于 135 °C 保持 6 小时。将 3700 克这种树脂熔体分散于已加热至 45 °C 的水/氨混合物中,并在 60 °C 对该混合物搅拌 6 小时。然后还将 48 克防结皮剂[®]Ascini R conc. (Bayer AG) 添加至树脂
30 的水分散体中并对分散体进行过滤。

树脂水分散体的固含量为 43.5 %, pH 值为 6.2。100 % 纯树脂的 - O - R 结构单元的含量为 36 % (重量), 游离和中和的羧基的总含

量为每 100 克固体 220 毫克当量，中和度为 20 %。

合成聚合物 SP-2.2 的制备

在装有搅拌、冷却和加热装置的三颈烧瓶中，在 114 克过辛酸叔丁酯（70 %，在烃混合物中）的存在下，在二甲苯中，于 130 °C 使 500 克马来酸酐、400 克苯乙烯和 1100 克甲基丙烯酸甲酯的混合物进行聚合。在 130 °C 反应 1 小时后，再添加 5.6 克过辛酸叔丁酯，将混合物搅拌 2 小时，添加 1200 克 Ocenol 110/130（Henkel）并在 135 °C 再搅拌 6 小时。然后添加 27.5 克乙醇并在 120 °C 保持 1 小时。接着，再添加 341 克有支链的烷烃羧酸的缩水甘油酯（[®]Cardura E 10, Shell Chemie）和 3.6 克三乙基苄基氯化铵，以及以固体树脂为准为 5 % 的甲氧基丙醇。然后在 90 °C 搅拌该混合物，直到总酸值保持恒定为止。

将如此得到的树脂熔体搅拌入已加热至 50 °C 的氨水溶液中。在 60 °C 对该混合物搅拌 4 小时后，添加 54 克丁酮肟并过滤。然后在真空下蒸发掉溶剂。

树脂水分散体的固含量为 38.0 %，pH 值为 6.5。100% 纯树脂的 -O-R 结构单元的含量为 34 %（重量），游离和中和的羧基的总含量为每 100 克固体 141 毫克当量，中和度为 32 %。

含羟基的阳离子乙烯基聚合物分散体 SP - 3.1 至 SP - 3.5 的制备

首先，将附加物 I（见表 1）加至带有良好效果的搅拌器、气体入口和气体出口的 1 升的搅拌烧瓶中，并用氮气进行彻底冲洗。然后将氮气放出并将内温升高至 70 °C。然后在 2 小时内同时且均匀地将混合物 II 和 III（见表 1）计量加入至附加物 I 中。再将该混合物搅拌 1 小时，并添加后 - 活化剂溶液 IV。再将混合物搅拌 3 小时。紧接着在 200 - 400 毫巴的水泵真空度下蒸发掉约 100ml 的水和残余单体。然后冷却并过滤该混合物。

水分散体的物理化学参数也列于表 1 中。

表 1

	SP-3.1	SP-3.2	SP-3.3	SP-3.4	SP-3.5
I.起始混合物					
乳化剂 Dehyquart A ¹⁾ (25%浓度)	16g	48g	48g	48g	48g
去离子水	453g	429g	429g	429g	429g
II.单体混合物					
丙烯腈	86.5g	82.5g	58.3g	43.8g	35g
丙烯酸正丁酯	86.5g	82.5g	116.7g	131.3g	140g
甲基丙烯酸羟丙酯	17g	17g	17g	17g	17g
聚醚 LB 25 ²⁾	5.4g	5.4g	5.4g	5.4g	5.4g
乳化剂 L 10 ³⁾	0.6g	0.6g	0.6g	0.6g	0.6g
III.引发剂溶液					
过氧化氢-35%浓度	4g	4g	4g	4g	4g
去离子水	120g	120g	120g	120g	120g
IV.后活化剂溶液					
过氧化氢-35%浓度	1g	1g	1g	1g	1g
去离子水	10g	10g	10g	10g	10g
浓度[%重量]	22.4	21.2	21.8	23.5	25.4
pH	6.2	6.0	6.3	5.8	5.0
粘度, 22 °C [mPa.s]	<100	<100	<100	<100	<100
平均粒径[nm]激光关 联能谱法	85	63	未测量	未测量	未测量

¹⁾ 十六烷基 - 三甲基氯化铵

²⁾ 环氧乙烷/环氧丙烷的共聚多醚, $M_n = 2250\text{g/mol}$

³⁾ 月桂醇 + 10mol 环氧乙烷的非离子乳化剂

含羟基的阳离子乙烯基聚合物分散体 SP - 3.6 至 SP - 3.9 的制备

首先，将附加物 I（见表 2）；加到带有良好效果的搅拌器、气体入口和气体出口的 1 升的搅拌烧瓶中，并用氮气进行彻底冲洗。然后将氮气放出并将内温升至 70 °C。然后在 2 小时内同时且均匀地将混合物 II 和 III（见表 2）计量加入至附加物 I 中。再将该混合物搅拌 1 小时，并添加后 - 活化剂溶液 IV。再将混合物搅拌 3 小时。在 200 - 400 毫巴的水泵真空度下蒸发掉约 100ml 的水和残余单体。然后冷却并过滤该混合物。

水分散体的物理化学参数也列于表 2 中。

表 2

	SP-3.6	SP-3.7	SP-3.8	SP-3.9
I.起始混合物				
乳化剂 Dehyquart A ¹⁾ (25%浓度)	48g	48g	48g	48g
去离子水	429g	429g	429g	429g
II.单体混合物				
苯乙烯	71.1g	60.1g	----	----
甲基丙烯酸甲酯	----	----	77.1g	60.1g
丙烯酸正丁酯	77.1g	60.1g	77.1g	60.1g
甲基丙烯酸羟丙酯	33.9g	67.8g	33.9g	67.8g
聚醚 LB 25 ²⁾	5.4g	5.4g	5.4g	5.4g
乳化剂 L 10 ³⁾	0.6g	0.6g	0.6g	0.6g
III.引发剂溶液				
过氧化氢-35%浓度	5g	5g	5g	5g
去离子水	120g	120g	120g	120g
IV.后活化剂溶液				
过氧化氢-35%浓度	2g	2g	2g	2g
去离子水	10g	10g	10g	10g
浓度[%重量]	28.8	27.6	28.7	26.0
pH	4.6	4.6	4.7	4.6
粘度, 22 °C [mPa.s]	<100	<100	<100	<100
平均粒径[nm]激光交 联能谱法	51	70	80	228

¹⁾ 十六烷基 - 三甲基氯化铵

²⁾ 环氧乙烷/环氧丙烷的共聚多醚, $M_n = 2250\text{g/mol}$

³⁾ 月桂醇 + 10mol 环氧乙烷的非离子乳化剂

含羟基的阳离子分散体 SP - 3.10 的制备

由摩尔比为 1.0 : 1.05 的己二酸和二乙基三胺形成的聚酰胺 - 胺缩合物是通过熔融缩聚制备的。将该产物溶于水中并在力压下于 125 °C 将 25% 浓度的产物与对应每摩尔聚酰胺 - 胺的碱性氮为 0.05 摩尔的二氯乙烷进行缩合。得到 25 °C 时粘度为 200 毫帕·秒且浓度为 25 % 的最终产物。将如此得到的产物用环氧乙烷进行烷基化, 结果约 90 % 的氨基转化成叔氨基基团。

使用例/表面使用

测试了本发明的分散体对不含填料以及含填料的纸的施胶效果。

10 纸的基本配方

50 份桦木硫酸盐浆

50 份松木硫酸盐浆, 细度为 35 - 45°SR

0.2 % 基于聚酰胺-胺的留着剂 (例如 25 % 浓度的 Retaminol C01)

如果需要使用 30% 的填料, 定量为 75 - 80g/m²。

- 15 纸 1 50 % 针叶木浆, 50 % 阔叶木浆, 网前箱的 pH 值: 7.2; 细度: 35°SR; 在实验室施胶机中的吸湿率: 约 80 % (重量); 定量: 80g/m²。
纸 2 如纸 1, 所不同的是, 附加物二氧化钛量为 30 %, 灰分含量: 19.3%
纸 3 如纸 1, 所不同的是, 附加物陶土量为 30 %, 灰分含量: 16.7%
纸 4 如纸 1, 所不同的是, 附加物白垩量为 30 %, 灰分含量: 16.8%
20 纸 5 如纸 3, 所不同的是, 附加物陶土量为 10 %, 灰分含量: 7%
纸 6 如纸 3, 所不同的是, 附加物陶土量为 40 %, 灰分含量: 23%。

在购自 Mathis, Zurich, Switzerland, HF 型实验室施胶机上对这些纸进行施胶。将 y 份市售的淀粉和 x 份以活性物质计的聚异氰酸酯 PI 和 z 份合成聚合物 (用水加至 100 份) 的分散体用作施胶液。将表面施胶的纸张在约 100 °C 的干燥筒上干燥 1 分钟。在进行施胶测试之前, 在室温将纸张空调 2 小时。

为评估表面施胶纸的施胶度, 测定 Cobb 值 (根据 DIN53132) 并进行墨水飘浮试验 (TSP)。为进行墨水飘浮试验, 将纸张切成 3cm 宽和 3cm 长的纸片并放在 22 °C 的蓝色试验墨水上。在对于各种纸张来说是不同的测试周期后, 将纸样从墨水中取出, 在吸墨纸上从反面进行挤压并在 5 分钟后用肉眼进行评估。为了定量确定墨水对纸的渗透率并因此确定施胶度, 将试样定为 1 - 5 五个等级, 各级的含义分别为:

- 1 没有墨水渗透
- 2 5 - 10 % 的墨水渗透率
- 3 10 - 20 % 的墨水渗透率
- 4 约 50 % 的墨水渗透率
- 5 4.5*) 约 90 % 的墨水渗透率
- 5 100 % 的墨水渗透率

*) 其它的中间值也能使用。

在下列各表中, 对不同纸张(原纸)的施胶效果和湿强度效果的例子示出了本发明分散体的有效性。

- 10 水滴试验的步骤如下: 在室温下, 将一滴(0.05ml)水置于被处理了的纸张的表面上。测取水滴被完全吸收所需的时间, 最长时间为 180 分钟。

根据常用的 DIN 标准测定干和湿裂断载荷。

- 15 在下面的实施例中, 所使用的产品的份数为 100 份液体中有效物质的份数。

实施例 1 和 2: 纸张 1 的整饰

在施胶机上进行表面施胶: 吸湿率约 80 %

实施例	聚异氰酸酯* x 份/100 份	淀粉* y 份/100 份	合成聚合物* z 份/100 份液体	Cobb ₆₀ 值 [g/m ²]	IFT
1	0.5 份 PI-4	-	0.2 SP-1.2	15	1
2	0.5 份 PI-1	-	0.2 SP-1.2	19	1
对比例	1.0 PI-4	-	-	75	5
对比例	1.0 PI-1	-	-	74	5
对比例	-	-	0.4 SP-1.2	69	4.5
对比例	-	1.0 淀粉	-	77	5
对比例	-	0.5 淀粉	0.5 SP-1.2	72	5
对比例	0.5 PI-4	0.5 淀粉	-	75	5
对比例	0.5 PI-1	0.5 淀粉	-	81	5

*100 份所得液体中有效物质的份数,

- 20 淀粉采用天然淀粉。

实施例 3-8: 纸 1 的整饰
通过施胶机的表面施胶

实施例号	聚异氰酸酯 PI-4 x 份	天然聚合物 NP y 份	聚硅氧烷接枝共聚物 SP-1.2 z 份	Cobb ₆₀ 值 [g/m ²]	水滴试验 [分]
3	0.72	-	0.04	22.0	-
4	0.64	-	0.08	15.8	-
5	0.48	-	0.16	13.8	-
6	0.32	-	0.24	13.8	-
7	0.16	-	0.32	14.5	-
8	0.08	-	0.36	16.1	-

5 实施例 9 加填料纸的处理

用 PI-4 和 SP-1.2 的分散体进行表面施胶

用量: 每 100 份液体 0.4 份 PI-4+0.2 份 SP-1.2 (有效物质)。

下列各表示出了未经处理的测试纸页的 Cobb 值(第一行),和在 110 °C 进行了缩合的测试纸页的 Cobb 值(第二行)。

原纸填料	纸 1 无 (66%吸湿性)		纸 2 二氧化钛 (70%吸湿性) 19.3 % 灰分		纸 3 陶土 (68%吸湿性) 16.7 % 灰分		纸 4 白垩 (68%吸湿性) 16.8 % 灰分	
	9a		9b		9c		9d	
实施例	未处理的	10 分钟 110 °C	未处理的	10 分钟 110 °C	未处理的	10 分钟 110 °C	未处理的	10 分钟 110 °C
2 小时后	23.4	16.6	82.6	83.6	77.6	68.6	50.8	25.4
4 小时后	19.1	15.7	77.3	79	67.9	60	47.7	23.3
24 小时后	15.9	14.8	86	79	65	66.5	37.5	26.1
48 小时后	13.6	12.4	74.5	65	49	60	29.2	18.8
3 天后	15	13.4	69.5	72.6	58.5	57	31.6	23.6
6 天后	15.4	12.6	69	61	56.5	57	31.9	20.9

本例表明，陶土和二氧化钛使施胶效果变坏，而含白垩的纸张能达到与未加填纸张相似的良好施胶效果。

实施例 10

在纸 1 表面上使用含 5 份市售土豆淀粉 (Avebe) Perfectamyl A 4692 和 0.1 份市售阳离子聚合物施胶剂 (Baysynthol KSN) 有效物质的液体。在吸湿率为 70 % 时，Cobb₆₀ 值为 20g/m²。如果使用含 5 份淀粉 Perfectamyl A 4692、0.2 份聚异氰酸酯 PI - 4 和 0.1 份合成聚合物 SP - 1.2 的液体，则在相同吸湿率时的 Cobb₆₀ 值为 15g/m²。在单独使用聚合物施胶剂 (Baysynthol KSN) 时，为达到该 Cobb₆₀ 值，需要 0.4 份 Baysynthol KSN (有效物质)。

实施例 11

如果与例 10 类似，使用含 5 份氧化降解的玉米淀粉 (Cerestar)，0.10 份聚异氰酸酯 PI - 4 和 0.06 份合成聚合物 SP - 1.2 的玉米淀粉液体，则得到的 Cobb₆₀ 值为 14g/m²。这种效果当使用 0.25% 的有效物质 Baysynthol KSN 时才能达到。

实施例 12 和 13：纸 1 的整饰

在施胶机上进行表面施胶：吸湿率约 80%

实施例	聚异氰酸酯* x 份/100 份	淀粉* y 份/100 份	合成聚合物* z 份/100 份液体	Cobb ₆₀ 值 [g/m ²]	IFT
12	0.5 份 PI-4	-	0.19 SP- 2	16	1
13	0.5 份 PI-1	-	0.19 SP- 2	18	1
对比例	1.0 PI-4	-	-	75	5
对比例	1.0 PI-1	-	-	74	5
对比例	-	-	0.38 SP- 2	60	4.5
对比例	-	1.0 淀粉	-	77	5
对比例	-	0.5 淀粉	0.5 SP- 2	75	5
对比例	0.5 PI-4	0.5 淀粉	-	75	5
对比例	0.5 PI-1	0.5 淀粉	-	81	5

*100 份所得液体中有效物质的份数，
淀粉采用天然玉米淀粉。

实施例 14 - 24：纸 1 的整饰

将降解的土豆淀粉作为天然聚合物。

表面涂布

实施 例号	聚异氰酸酯 PI-4 x 份	天然聚合物 NP y 份	合成聚合物 SP-2.2 z 份	Cobb ₆₀ 值 [g/m ²]	水滴试验 [分钟]
14	0.72	-	0.038	22.6	-
15	0.64	-	0.076	19.9	-
16	0.48	-	0.152	14.0	-
17	0.32	-	0.228	14.2	-
18	0.16	-	0.304	16.0	-
19	0.08	-	0.342	18.3	-
20	0.05	5 或 2.5	-	-	12 或 5
21	0.1	5 或 2.5	-	-	34 或 9
22	0.2	5 或 2.5	-	-	38 或 15
23	0.4	5 或 2.5	-	-	17 或 13
24	0.8		-	-	8 或 7
对比例 (聚酰胺 - 胺 - 表氯醇树脂) + 5份 NP					4

5

实施例 25

对加填纸张进行处理, 用 PI - 4 和 SP - 2.2 的分散体进行表面涂布。下面的例子表明, 陶土使施胶变坏, 但白垩, 特别是在 0.4 份 PI-4 对 0.19 份 SP - 2.2 的比率时, 比陶土有益得多。

10 液体中的用量为: 0.4 份 PI - 4 + 0.19 份 SP - 2.2 (有效物质)。

下表示出了未经处理的测试纸页的 Cobb 值 (第一行), 和在 110 °C 进行缩合的测试纸页的 Cobb 值 (第二行)。

15

原纸填料	<u>纸 1</u> 无 (66%吸湿性)		<u>纸 2</u> 二氧化钛 (70%吸湿性) 19.3 % 灰分		<u>纸 3</u> 陶土 (68%吸湿性) 16.7 % 灰分		<u>纸 4</u> 白垩 (68%吸湿性) 16.8 % 灰分	
实施例	25a		25b		25c		25d	
Cobb 60	未处理 的	10分钟 110 °C	未处理 的	10分钟 110 °C	未处理 的	10分钟 110 °C	未处理 的	10分钟 110 °C
2 小时后	19.3	16.8	84.6	81.5	75	62.5	46.5	18.8
4 小时后	17.9	17	84.3	80.5	68.5	61	36	17.5
24 小时后	15.7	14.3	82.3	75	66.5	59	21.8	16.7
48 小时后	13	11.3	61	58	52	53	14.6	11.9
3 天后	13.5	13.2	72.5	69	55.5	51	15.7	12.3
6 天后	13.2	13.8	59.5	69	57.5	57.6	15.4	13.4

本例表明，含白垩的纸张达到了相似于加填纸张的良好施胶效果。

实施例 26

- 5 在纸 1 表面上使用含 5 份市售土豆淀粉 (Avebe) Perfectamyl A 4692 和 0.1 份市售阳离子施胶剂 (Baysynthol KSN) 的有效物质的液体，在 70 % 吸湿率时，Cobb₆₀ 值为 20g/m²。如果使用含 5 份淀粉 Perfectamyl A 4692、0.2 份聚异氰酸酯 PI - 4 和 0.11 份合成聚合物 SP - 2.2 的液体，则 Cobb₆₀ 值为 13g/m²。在使用常用的聚合物施胶剂 (Baysynthol
- 10 KSN) 时，为达到该 Cobb₆₀ 值，需要 0.4 份 Baysynthol KSN (有效物质)。

实施例 27

- 15 如果与例 26 类似使用含 5 份氧化降解的玉米淀粉、0.10 份聚异氰酸酯 PI - 4 和 0.06 份合成聚合物 SP - 2.2 的玉米淀粉液体，则得到的 Cobb₆₀ 值为 17g/m²。当有效物质 Baysynthol KSN 的用量为 0.25 % 时才能达到此效果。

实施例 28

利用含 5 份淀粉 Perfectamyl A 4692、0.2 份聚异氰酸酯 PI - 4 和

0.11 份合成聚合物 SP - 2.2 的液体处理灰分含量为 16.8 % 白垩的含填料的纸 4，在吸湿率为 68 % 时 $Cobb_{60}$ 也能达到 $21g/m^2$ ，而阳离子和阴离子聚合物的施胶剂给出的 $Cobb_{60}$ 值仅为 ≥ 30 或 $\geq 80g/m^2$ 。

实施例 29

- 5 通过用氧化降解玉米淀粉代替 Perfectamyl A 4692 并与例 28 类似地进行加工，在用量相同时（吸湿率 66%）， $Cobb_{60}$ 值甚至小于 $16g/m^2$ ，而现有技术的聚合物施胶剂没显示出足够的施胶效果（ $Cobb_{60}$ 值）。

实施例 30

- 10 类似于例 28，对含 16.7 % 陶土的纸 3 进行处理（吸湿率=68 %），在液体的组成相同时给出的 $Cobb_{60}$ 值为 $30g/m^2$ ；相比之下，按照现有技术，使用市售的阳离子聚合物施胶剂，其 $Cobb_{60}$ 值为 $50g/m^2$ 。

实施例 31

用例 29 的液体类似于例 30 对纸进行处理，得到 $20g/m^2$ 的 $Cobb_{60}$ 值。

实施例 32

- 15 通过施胶机对纸 5 和 6 进行表面处理。在本例中对各种分散体进行比较（以施胶压榨液体为准，用量以 % 表示）。

20

25

30

液体 淀粉或 天然聚合物	聚异氰 酸酯	纸 5 单位面积重量:70g/m ² 10%粘土, 7%灰分			纸 6 单位面积重量:90g/m ² 40%粘土, 23%灰分		
		吸湿率 95 %			吸湿率 90 %		
		水滴试验		断裂载荷[N]	水滴试验		断裂载荷[N]
		[min:s]	干	湿	[min:s]	干	湿
*5.0% of Cerestar 玉米淀粉	0.25% PI-4	>15:00	49.5	5.1	06:13	51.8	4.6
对比例 5.0% Emsol K85 ¹⁾	-	00:41	53.5	0.5	02:02	46.8	0.5
*5.0% Emsol K85	0.25% PI-4	13:12	53.5	4.2	03:58	47.2	3.3
*5.0% Emsol K85	0.25% PI-4	12:10	47.3	4.4	03:56	46.9	3.5
-	0.25% PI-4	01:00	35.3	8.6	01:36	33.2	4.2
-	0.25% PI-4	02:10	38.9	8.3	01:23	30.9	4.0
*0.07% SP-2.1	0.15% PI-4	02:00	36.3	4.1	01:33	31.7	2.5
*0.11% SP-2.1	0.25% PI-4	03:28	40.2	8.7	03:15	31.3	4.0
*0.22% SP-2.1	0.50% PI-4	>15:00	42.3	11.6	06:59	24.6	6.1

*根据本发明的实施例。

¹⁾基于马铃薯淀粉的水溶性羟丙基醚。

实施例 33

聚异氰酸酯与不同淀粉使用对纸 1 进行表面处理, 吸湿率 75 %。对保持在水中 5 分钟的纸条 (通过拉力试验机) 进行湿裂断载荷的测量:

没有添加物 (自来水): 0.5N, Cobb 值大于 80, 干裂断载荷 36N

5 0.72 % PI - 2: 6.3N

0.72 % PI - 2+2 % Cato110 7.2N

0.72 % PI - 2+2 % Amylex KLP30: 6.7N

0.72 % PI - 2+2 % Perfectamyl A 4692: 5.3N

0.72 % PI - 2+2 % 羧甲基纤维素 CMC/T300: 3.9N

10 0.5%PI - 3: 7.0N, Cobb 值大于 80, 干裂断载荷 42.3N

0.5 % PI - 3+0.2%SP - 2.2: 6.4N, Cobb 值 22, 干裂断载荷 39.8N

0.5%PI-3+0.2%SP-2.2+2.5%Perfectamyl A 4692: 5.5N, Cobb 值 21, 干裂断
载荷 47.2

用作纸的湿强度剂

15 在打浆机中, 将 2.5 % 浆浓的 80 % 漂白针叶木化学浆和 20 % 阔叶木化学浆的混合物打浆至 38° 的 S. R. 游离度。将 100 克该混合物放入玻璃烧杯中并用水稀释至 1000ml。

将 1 % 浓度的含羟基的阳离子乙烯基聚合物分散体 (例 SP - 3.1 - SP - 3.9 的产品) [和/或组分 PAdd 的 1 % 浓度的分散体和/或组分
20 PCond1%浓度的分散体] 加至该悬浮液中。在此对于每个组分而言, 其用量是表 3 中所给出的以纤维材料为准的有效物质的量。

在室温下 3 分钟后, 将给定量的 1 % 浓度的聚异氰酸酯 PI 的分散体加至相应的混合物中。其用量列于表 3 中, 该量以纤维材料为准, 以重量 % 计。在所有情况下, 聚异氰酸酯的分散体均是新制备的。将水用作分
25 散介质。(在不含聚醚基团的聚异氰酸酯的情况下, 在稀乙酸中乳化聚异氰酸酯)。

搅拌 3 分钟后, 用玻璃烧杯的内含物在纸页成形机 (Rapid - K then 装置) 上形成定量约为 80g/m² 的纸页。在 20 毫巴的真空中于 85 °C 将纸页干燥 8 分钟, 然后再在干燥箱内于 110 °C 后缩合 10 分钟。

30 在空调调理后, 从每个纸页中切取 5 个 1.5cm 宽的试验条, 并浸于蒸馏水中保持 5 分钟。然后, 立即在拉力试验机测试湿纸条的湿裂断载荷。在实施例中, 每个使用浓度的湿断裂载荷均以用聚异氰酸酯 PI - 4,

在无其他添加剂时，用量为 0.3 %、0.6 % 和 0.9 %（重量）的有效物质（= 100 %）所得的值为基准（给出的是相对湿断裂载荷，用 % 表示）。测试结果列于表 3 中。从表 3 可以看出，由于使用了本发明的分散体，湿强度值有明显增加。

5 表 3：湿强测试结果[%]

聚异氰酸酯 PI-4 用量	SP-3.1	SP-3.2	SP-3.3	SP-3.4	SP-3.5
	SP 的用量 = 1 %				
0.3%	85.5	111.8	--	--	--
0.6%	80.9	132.7	--	--	--
0.9%	83.9	111.2	--	--	--
	SP 的用量 = 2 %				
0.3%	134.5	187.3	142.1	124.3	119.6
0.6%	119.1	155.6	125.0	117.3	113.5
0.9%	128.3	128.8	107.1	106.6	104.0
	SP 的用量 = 4 %				
0.3%	163.6	200.9	190.7	181.3	197.2
0.6%	142.6	166.7	148.1	148.1	153.8
0.9%	112.7	143.9	144.9	129.3	125.3

10

15

聚异氰酸酯 PI-4 用量	SP-3.6	SP-3.7	SP-3.8	SP-3.9
SP 的用量 = 1 %				
0.3%	67.6	134.6	124.1	85.5
0.6%	68.0	131.4	128.5	90.2
0.9%	83.8	129.8	128.8	109.9
SP 的用量 = 2 %				
0.3%	105.6	142.9	144.4	128.3
0.6%	125.2	136.6	141.9	120.2
0.9%	110.6	130.3	127.8	118.2
SP 的用量 = 4 %				
0.3%	164.8	154.1	157.1	130.1
0.6%	145.8	143.6	135.5	131.3
0.9%	125.8	131.6	136.9	121.4

SP-3.10

羟基官能化的聚酰胺-胺缩合物特别适用作本发明分散体的组分。

- 5 与纯聚异氰酸酯 PI - 1 相比, 湿强度增加了 60 %。

使用条件: 0.3 % 重量的 PI - 1+2 % (重量) 的聚酰胺-胺缩合物。