

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09J103/00

[12] 发明专利申请公开说明书

C09J103/02 C09J105/04

C09J101/26 C09J105/00

C09J189/00 C09J129/04

[21] 申请号 99810377.2

[43] 公开日 2001 年 10 月 31 日

[11] 公开号 CN 1320144A

[22] 申请日 1999.7.1 [21] 申请号 99810377.2

[30] 优先权

[32] 1998.7.3 [33] DE [31] 19829757.2

[86] 国际申请 PCT/EP99/04542 1999.7.1

[87] 国际公布 WO00/01783 德 2000.1.13

[85] 进入国家阶段日期 2001.2.28

[71] 申请人 施托克豪森公司

地址 德国克雷菲尔德

[72] 发明人 J·维雷斯 B·雷恩哈德特

K·里奈克尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 温宏艳 杨丽琴

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 粘合剂水分散体和它在多层纸生产中的用途

[57] 摘要

本发明涉及粘合剂水分散体,它含有 A) 0.1 - 10wt% 的分散体形式 的粘合剂聚合物,相对于分散体的总重,B) 0.1 - 100 重量份的成分 A) 的阴离子或阳离子聚电解质,和 C) 0 - 50 重量份的至少一种摩尔质量在 200 - 100,000g/mol 的聚亚烷基二醇,相对于 100 重量份的组分 A)。本发明也涉及上述分散体在多层纸或纸材料的生产中的用途。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1、粘合剂水分散体，它含有

A) 0.1-10wt% 的分散形式的粘合剂聚合物，相对于分散体的总重，

5 B) 0.1-100 重量份的阴离子或阳离子聚电解质，相对于 100 重量份的组分 A)，和

C) 0-50 重量份的至少一种摩尔质量在 200-100,000g/mol 的聚亚烷基二醇，相对于 100 重量份的组分 A)。

10 2、根据权利要求 1 的粘合剂分散体，特征在于粘合剂分散体含有 2-6wt% 的组分 A)，相对于分散体的总重，以及 0.1-20 重量份的组分 B)，相对于 100 重量份的组分 A)。

3、根据权利要求 1 或 2 的粘合剂分散体，特征在于粘合剂分散体含有 0.1-30 重量份，优选 0.1-20 重量份的至少一种聚亚烷基二醇，相对于 100 重量份的组分 A)。

15 4、根据权利要求 1-3 中任一项的粘合剂分散体，特征在于使用至少一种天然或合成聚合物，优选多糖，改性多糖，蛋白质和/或聚乙烯醇作为组分 A)。

5、根据权利要求 4 的粘合剂分散体，特征在于使用天然淀粉、改性淀粉、纤维素醚，瓜耳胶粉、藻酸盐、蛋白质和/或聚乙烯醇作为组分 A)。

20 6、根据权利要求 5 的粘合剂分散体，特征在于使用阳离子或阴离子淀粉作为组分 A)。

7、根据权利要求 1-6 中一项或多项的粘合剂分散体，特征在于使用至少一种聚乙二醇作为组分 C)。

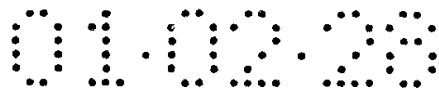
25 8、根据权利要求 1-7 中一项或多项的粘合剂分散体，特征在于组分 B) 在低于组分 A) 的凝胶化温度下不用作絮凝剂。

9、根据权利要求 1-8 中一项或多项的粘合剂分散体，特征在于使用有酸基的单烯属不饱和单体以及任选的其他单烯属不饱和单体的至少一种水溶性或水可溶胀的阳离子或阴离子合成均聚或共聚物，该酸基至少部分作为盐或其与二烷基氨基烷基链烷-醇或-胺的质子化或季铵化形式的酯或酰胺存在，摩尔质量为 450-100,000g/mol 的含有丙烯酰胺的聚合物、聚乙烯基胺、聚胺和聚亚烷基胺的曼尼期碱，蜜胺-甲醛缩合产品，阴离子和阳离子改性的脲-甲醛缩合产品，或聚酰胺基

30

胺-表氯醇树脂或它们的混合物作为组分 B)。

- 10、根据权利要求 9 的粘合剂分散体，特征在于丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、巴豆酸、乙烯基磺酸、(甲基)丙烯酰胺基烷烃磺酸，优选 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸、甲基丙烯酸 2-磺基-乙酯、苯乙烯磺酸、乙烯基磷酸、和/或苯乙烯膦酸，以及它们的碱金属或铵盐作为重复单元存在于阴离子均聚-或共聚物中而含有酸基的单烯属不饱和单体，以及质子化或季铵化形式的、(甲基)丙烯酸与二烷基氨基烷基链烷醇的酯或(甲基)丙烯酸与二烷基氨基烷基胺的酰胺作为重复单元存在于阳离子均聚或共聚物中。
- 10 11、根据权利要求 1-10 中一项或多项的粘合剂分散体，特征在于组分 A)和组分 B)表现了不同的离子性。
- 12、通过将粘合剂水分散体以湿条件涂敷到至少一个纸幅上，压缩和干燥贴合纸幅来生产由纸材料组成和由至少 2 个纸幅形成的多层纸或纸页材料的方法，特征在于根据权利要求 1-11 中一项或多项的分散体用作粘合剂分散体。
- 15 13、根据权利要求 12 的方法，特征在于将粘合剂分散体喷涂到至少一个纸幅上。



说明书

粘合剂水分散体和它在多层纸生产中的用途

5 本发明涉及粘合剂水分散体和涉及使用所述粘合剂水分散体生产有改进层强度和层间强度的多层纸、薄纸板和纸板箱的方法。

多层纸由相同或不同组成的纸浆混合物通过伏辊 (couching) 压出湿纸幅 (wet paper web) 来获得。基本上, 多层包装纸或纸板箱的质量取决于这些材料的内部强度, 然而, 在各层纸之间界面区域的内聚力表现为弱点。因此, 经常使用粘合淀粉或淀粉衍生物来改进层强度
10 度和层间强度。然而, 当在贮存和进一步处理过程中接触主剪切力、热或增加的湿度时, 即使以该方式生产的产品也可能失去稳定性, 以及材料可能发生断裂。

迄今为止, 天然或改性淀粉以水分散体形式作为粘合剂喷涂到纸层上或之间, 在造纸机的干燥段进行凝胶化, 从而完成各层的粘结。
15 然而, 以这种方式获得的层强度和层间强度经常是有限的, 尤其在随后的加热处理中在其中淀粉粘结发生完全或部分不可逆的变脆的那些情况下。根据 F.Andruchovici 和 R.Wilken, PTS-Verlag Munich, 1994, PTS-Forschungsbericht, PTS-FB 09/93, 19 页, 天然淀粉的使用是不利的, 这是基于天然淀粉由于它的流变学特性 (高粘度) 只能以低固体含量使用, 同时阳离子淀粉的单独使用从成本考虑也是不利的。
20

根据 EP-B-310, 078, 以凝胶化颗粒状淀粉为基础的具有稳定粘度的粘合剂组合物用于瓦楞薄纸板的生产, 淀粉与碱性反应的聚合增稠剂, 如丙酮-甲醛树脂一起以水分散体的形式使用。

25 用于生产瓦楞薄纸板的浓缩淀粉胶水可从 DE-A-4 401 529 中获知, 它包括离子表面活性剂以降低它的粘度。

根据 EP-B-415, 385, 通过用凝胶温度为 35-55℃ 的非胶化淀粉颗粒的淤浆喷涂湿纸幅来获得纸和薄纸板的表面和湿纸幅的强度及抗撕裂性能, 该淤浆预先通过在 80-150℃ 的温度下加热原料淀粉, 尿素和
30 磷酸或磷酸酯的混合物 0.5-5 小时来获得。

其它纸上胶剂可从 EP-A-742, 316 中获知, 该类试剂包括优选用不饱和和二羧酸或酸酐酯化的阳离子淀粉。

其糊精，化学改性淀粉如取代的淀粉衍生物和尤其阴离子淀粉如双醛淀粉、羧基淀粉，和由过硫酸盐降解的淀粉，阴离子淀粉酯如淀粉磷酸单-或二酯、乙酸淀粉酯和柠檬酸淀粉酯，阴离子淀粉醚如羧甲基淀粉、羧甲基-2-羟乙基淀粉，和羧甲基-3-羟丙基淀粉，和阳离子淀粉衍生物如含 N 淀粉醚，尤其有伯或仲氨基或亚胺基，和通过与酸的质子化作用而带正电荷的叔氨基，以及季铵基的淀粉。

根据本发明能用作组分 B) 的阳离子或阴离子聚电解质选自合成的或任意改性的天然的聚合物产品。优选的是，它们是水溶性或水可溶胀的阳离子或阴离子型的有酸基的单烯属不饱和单体以及任选其它单烯属不饱和单体的合成均聚物或共聚物，如在 EP-A-0, 013, 416 或在 EP-A-0, 113, 038 中所报道的那样，这些酸基至少部分作为盐，或它们与二 (C_1-C_2) 烷基氨基 (C_2-C_6) 烷基醇的酯，或它们与二 (C_1-C_2) 烷基氨基 (C_2-C_6) 烷基胺的酰胺 (各以质子化或季铵化形式使用) 存在。

这些聚电解质突出表现在它们在低于其凝胶化温度下不用作组分 A) 的絮凝剂，而是与 A) 形成稳定的水分散体。

优选的是，水溶性单烯属不饱和乙烯基化合物如质子化或季铵化形式的二烷基氨基烷基醇的丙烯酸和甲基丙烯酸酯，如丙烯酸二甲氨基乙酯，质子化或季铵化形式的二烷基氨基烷基胺类的丙烯酸和甲基丙烯酸酰胺，如丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵和/或丙烯酰胺基丙基三甲基铵 (甲基硫酸) 盐的均聚物或共聚物 能用作阳离子活性聚电解质。

此外，含有丙烯酰胺，聚乙烯胺，多胺如二亚乙基胺、二亚丙基三胺、三亚乙基四胺，以及摩尔质量为 450-100,000g/mol 的聚亚烷基多胺 (聚亚乙基亚胺)，优选摩尔质量为 450-20,000g/mol 的液体聚亚烷基多胺的聚合物的曼尼期碱或它的水溶液适合用作阳离子聚电解质。

在根据本发明的分散体不包括任何组分 C) 的情况下，只有那些聚合物产品是可行的 - 当使用聚合物作为阳离子聚电解质时 - 它们不包括任何醛或羟甲基基团作为官能团。

优选的是，单烯属不饱和羧酸和磺酸，如丙烯酸，甲基丙烯酸，马来酸，衣康酸，巴豆酸和/或它们的碱金属盐，优选钠、钾盐或铵盐，乙烯基磺酸，丙烯酰胺基-和甲基丙烯酰胺基烷基磺酸如 2-丙烯酰胺

基-2-甲基丙烷磺酸, 甲基丙烯酸(2-磺基-乙酯), 以及苯乙烯磺酸, 和/或其碱金属盐, 优选钠或钾盐或铵盐的均聚物和/或共聚物适合用作阴离子聚电解质。

此外, 乙烯基膦酸和苯乙烯膦酸, 以及它们的碱金属盐, 优选它们的钠或钾或铵盐是适合的。

可以使用上述离子单体和不产生离子的、水溶性单烯属不饱和单体如丙烯酰胺, 甲基丙烯酰胺, N-(C₁-C₂)烷基化(甲基)丙烯酰胺, 以及 N-乙烯基酰胺, 乙烯基甲酰胺, N-乙烯基乙酰胺, N-乙烯基-N-甲基乙酰胺, N-乙烯基吡咯烷酮来形成共聚物。另外, 适合的水溶性单体是部分或全部用一羟基 C₁-C₄ 醇醚化的 N-羟甲基丙烯酰胺, N-羟甲基甲基丙烯酰胺, 和 N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺, 以及二烯丙基二甲基氯化铵。

同样, 共聚物可以包括有限量的微溶于水和/或水不溶的单烯属不饱和单体如(甲基)丙烯酸烷基酯和乙酸乙烯酯, 只要保留共聚物在水中的溶解度或可溶胀性。

而且, 聚合物产品能够使用有至少两个反应活性位点的交联单体, 优选二烯属不饱和单体来生产, 以便在水中有可溶胀性或仅有有限的溶解度, 或者它们可由水溶性和水可溶胀的聚合物组成。

根据本发明, 也可使用阳离子和阴离子单体生产的水溶性或水可溶胀的两亲型共聚物。

此外, 阴离子和阳离子改性的蜜胺-甲醛缩合产品和脲-甲醛缩合产品, 聚酰胺基胺-表氯醇树脂, 例如己二酸与二亚乙基三胺的反应产物, 或者类似胺和表氯醇的反应产物适合用作组分 B)。

根据本发明使用的聚电解质能够与作为粉料、分散体或溶液, 优选作为水溶液的粘合剂聚合物一起混合。

组分 A) 和组分 B) 用量的重量比(相对于组分 A) 和组分 B) 的总量) 优选在 4:1-25:1 的范围内, 更优选在 10:1-25:1 的范围内, 其中 14:1-20:1 的范围是尤其优选的。

而且, 本发明粘合剂分散体可另外包括其它添加剂如表面活性剂、湿增强剂、上胶剂、吸湿剂和颜料。

粘合剂分散体通过结合聚合物和聚电解质组分来生产, 将各组分以水相形式, 优选作为水分散体形式, 以任何次序分批或连续投放到

容器中，通过搅拌或泵抽混合，以及任选在低于组分 A) 的凝胶化温度下加热。粘合剂聚合物 A) 在凝胶化温度之下的温度，即 30-55℃，优选 35-50℃，更优选 40-45℃ 下加热，以及同时或随后添加任选相同或任选相反离子性质的聚电解质的溶液或分散体。任选地，分散体能够被加热到低于凝胶化温度的最高温度并维持一定时期。

在添加组分 A) 之前或之后，或者优选在添加组分 B) 之后，聚亚烷基二醇能够以本身或聚亚烷基二醇的水溶液形式加到分散体中。分散体的加热，尤其它的持续时间，以及水分散体的 pH 值能够由所属技术领域技术人员依据所用原料和存在的设备相关条件通过使用简单的试验来决定，选择它们应使得不超过组分的凝胶化温度。通过将聚电解质 B) 加到组分 A) 中并加热分散体，保持均匀分散体的条件。

分散体的加热也可以这样进行，即组分逐一加热或放在预热的水中。

多层纸的生产是众所周知的，使用装有多层筛段的造纸机来进行，在其上形成了多个纸幅。为此，旋转筛用众所周知的方式安装，使用旋转筛模具，或者由例如 2-6 个环形丝网组成的环形丝网部件作为纸片形成系统。此后，在筛段上形成的纸幅用本发明的粘合剂分散体以湿式条件处理，将粘合剂涂敷到至少一个纸幅上，将各纸幅接触和随后贴合以形成更厚的纸幅。当其后穿过干燥段时，使用粘合剂分散体进行纸幅的最后上胶。

象例如在 F. Andruhovici 和 R. Wilken, PTS-Verlag Munich, 1994, PTS-Forschungsbericht, PTS-FB 09/93, 16 页中报道的那样，能够使用众所周知的涂敷工艺将粘合剂分散体涂敷到至少一个湿纸幅上。根据本发明，尤其，喷涂工艺比顺流或逆流进料辊涂敷优选，其中纸幅的润湿能够在整个表面或者有限的范围例如通过模板进行。为获得粘合剂分散体的充分可喷涂性，分子量 m.w. (g/mol) 为 1000-2 百万，优选 1000-100,000，和更优选 1000-50,000 的水溶性聚合物优选用作组分 B)。适合的聚合物产品以众所周知的方式通过调节聚合条件，结合使用适合的引发剂和改性剂来获得。此外，有可能用高分子量聚合物产品开始，并将该产品进行机械降解，例如在与组分 A) 结合之前在水溶液中剪切。

根据本发明的粘合剂分散体当分散在水相中时突出表现在它们优

异的使用寿命。

当涂敷本发明的粘合剂分散体时，分散部分沉积在纸幅的表面或上部纤维区域。贴合湿纸幅然后通过造纸机的加压段，随后穿过干燥段，其中待处理的纸幅的粘结在这里给出的条件下进行以形成多层纸。

5 因此，本发明也涉及使用根据本发明的粘合剂分散体，生产由纸材料组成并由至少 2 个纸幅制成的多层纸和其它纸页材料的方法，尤其用于生产以它们增强的稳定性和强度，尤其对于层强度和层间强度而显著称的包装纸，瓦楞薄纸板，多纸幅实心薄纸板，纸板箱和多层测试衬里材料，以及用于墙纸的原纸，和其它多层特殊纸。

10 使用相对于纸产品而言的优选 1-10wt%，更优选 4-8wt% 的根据本发明的水分散体。

不是想要受限，但可参照以下实施例来更详细地描述本发明。

层间强度是纸的外层和剩余的其它层之间强度的测量值。

层强度是在具有对称结构的多层纸的中心的测量值。

15 测量读数根据 ASTM F 904-91 使用拉伸强度测试仪通过分离和随后撕开纸层来获得。

对比实施例 1

20 多层纤维素特殊纸的生产在有 4 个旋转筛的造纸机上进行，生产由重量为 $60-70\text{g/m}^2$ 的层构成的克重量为大约 270g/m^2 的原纸。为增加层强度和层间强度，从分散罐中的称为 Emcat® C 12 (Emsland Stärk Company) 的阳离子淀粉连续生产的 2% 淀粉水分散体以相对于纸产品的 6wt% 的用量喷涂在各湿纸层之间。在纸幅穿过干燥段时，获得了层间强度为 1.735N/cm 和层强度为 1.559N/cm 的原纸。

实施例 1

25 多层特殊纸的生产用与在对比实施例 1 中所述的相同方式进行，使用称为 Retamyl® AP (AVEBE Company) 的阴离子蒸煮淀粉和阳离子 Praestafix® HH (Stock-Hausen GmbH & Co. KG) 代替以上阳离子淀粉。分散体通过将阴离子蒸煮淀粉分散在水中和在搅拌下将阳离子聚合物以相对于淀粉而言的 6 重量份的用量加到分散罐中来生产。在分散罐
30 中加热水分散体，并保持 $40-45^\circ\text{C}$ 的恒温下。分散体在湿纸幅的各层之间以相对于纸产品而言的 6wt% 的用量喷涂。在干燥后，获得了层间强度为 1.900N/cm 和 1.640N/cm 的层强度的原纸。

在对特殊纸的随后处理步骤中，重新加热纸幅，至此该重新加热正常导致了单独由淀粉组成的粘合剂层的变脆。使用其中纸样品在 130℃ 下加热并保持 30 分钟，以及在该加热处理后立即测量层强度的试验方法来模拟该过程。随后，将该样品在 23℃ 和 50% 相对湿度的正常条件下重新调理。在该过程中通过测量强度监控纸性能的变化。对比实
5 施例 1 和实施例 1 的纸样品的测试结果总结在表 1 中。

表 1

在样品的加热前和加热后以及在重新调理后层强度的变化 [N/cm]

样品	即时	30 分钟/ 130°C	强度损失 (%)	重新调理 5分钟	重新调理 15分钟	重新调理 30分钟
对比实施例1 Ø	1.700	0.760	55.3	1.265	1.600	1.665
	1.770	0.840	52.5	1.330	1.625	1.735
	1.735	0.800	53.9	1.2975	1.613	1.700
实施例1 Ø	1.865	1.025	45.0	1.365	1.665	1.770
	1.935	1.095	43.4	1.400	1.600	1.865
	1.900	1.060	44.2	1.383	1.633	1.818

10

实施例 1 的纸有高的层强度，即使在加热后也保持了该强度，因为使用了根据本发明的粘合剂分散体而避免了粘合剂的变脆。

实施例 2-7 和对比实施例 2

在实验室试验中，使用有 3wt% 的干物质含量、用自来水稀释成 1wt
15 % 的纸浆混合物在纸片形成设备上生产各为 100g/m² 的两件片材。一件湿片材在彩色薄纸板上贮存，同时在纸片形成筛上的第二件湿纸片用 10g 的 2wt% 的粘合剂分散体利用喷涂烧瓶的喷涂法来处理。

用于对比实施例 2 的粘合剂分散体先前已由产品名称 Emcat® C12 (Emsland Stärke Company) 的阳离子淀粉制备，用于实施例 2-7
20 的粘合剂分散体由具有产品名称 Retamyl® AP 和 Aniofax® AP 25 的阴离子淀粉（二者均产自 AVEBE Company）和各种阳离子聚电解质制备，其中淀粉组分与阳离子聚电解质的重量比每次是 16:1，以及分别将混合物经 10 分钟加热至 30 和 40℃。

接着喷涂，两件纸页使用辊筒在筛上压缩，以及然后在 95℃ 的真

空干燥机中干燥 15 分钟。使用粘合剂分散体，每次生产三件双层纸页，在纸页于 23℃ 和 50% 相对湿度下调理后，或者在 130℃ 的干燥烘箱中加热 30 分钟后立即测定它的层强度。所使用粘合剂分散体的组成，以及强度测定的测量数据在表 2 中列出。

5

表 2

		在加热混合物 后的温度(℃)	初始值 (调理样品) N/cm	在加热处理 (30分钟/130℃) 后的样品N/cm	损失 %
对比实施例2	Emcat® C 12	30	1.065	0.600	43.7
实施例2	Retamyl® AP + Praestafix® HH	30	1.375	1.000	27.3
实施例3	Retamyl® AP + Polyamin® SK ¹⁾	40	1.530	1.135	25.8
实施例4	Retamyl® AP + Cartiofast® PL ²⁾	40	1.665	1.200	27.9
实施例5	Retamyl® AP + Cartiofast® 8106 ³⁾	30	1.615	1.225	24.1
实施例6	Retamyl® AP + Cartafix® DPR ⁴⁾	40	1.400	1.000	28.6
实施例7	Aniofax® AP 25 + Praestafix® HH	40	1.330	0.865	35.0

1)改性的、高分子量的聚乙烯亚胺, BASF AG

2)高分子量的聚乙烯亚胺, BASF AG

10 3)分子量大约 300,000g/mol 的聚乙烯基胺, BASF AG

4)分子量大约 60,000g/mol 的聚胺, SANDOZ Products, Ltd.

实施例 8 和对比实施例 3

15 在以废纸为基础使用环形丝网造纸机来生产 克重量为 190g/m² 的属于欧洲瓦楞纸生产商协会的纸和瓦楞薄纸板纸类的试验衬材 III 的方法中, 在两个环形丝网上生产的湿纸幅用如上那样由阴离子淀粉 (Retamyl® AP) 和阳离子 Praestafix® HH 聚合物以 16:1 的比率组成的粘合剂水分散体以 10-15wt% 的干物质含量喷涂。将组分与 2wt% 的粘合剂水分散体混合, 并在 40℃ 的温度下加热。与 20kg/h 的改性
20 麦淀粉 (对比实施例 3) 相比, 在 4t/h 的生产率下, 连续使用 20kg/h

的 Retamyl® AP 和 5kg/h 的 Praestafix® HH. 将处理的纸幅相互接触, 以 200-250m/min 的速度伏辊压出, 以及随后压缩成一个纸幅并干燥. 使用生产样品, 根据 ISO 2758 (1983) 测量破裂压力, 以及测定抗撕裂性和上胶剂的吸水能力 (Cobb Method, ISO 535 (1991)). 测量数据在表 3 列出.

表 3

试验衬里 III, 190g/m², FM 2 Duplex

	抗破裂压力 [kPa]	抗撕裂性 [J/m]	吸水性 g/m ² [Cobb 60 s]
对比实施例 3	512	272	25
实施例 8	532	370	27

除了在抗撕裂性有 36% 的显著改进外, 抗破裂强度也有利地倾向增高了, 相反, 上胶 (或吸水性) 没有显著变化.

实施例 9-15 和对比实施例 4

使用含量为 2.9wt% 的纸浆混合物, 利用本发明的粘合剂水分散体, 用类似于实施例 2-7 的工序生产双层纸页, 分散体可通过加热阳离子淀粉 (Emcat® C12) 和阳离子 Praestafix® HH 聚合物, 或阳离子聚合物产品 A 6309, 或丙烯酰胺和丙烯酸钠的阴离子共聚物 Praestamin® AL (二者均购自 Stockhausen GmbH & Co. KG) 的分散体来获得, 或者通过加热阴离子淀粉 (Retamyl® AP) 和同样的上述聚电解质的分散体来获得, 或通过加热 Mowiol® 28-99 G2 与 Praestafix® HH 的分散体, 或 Walocel® XC 3.000G 与 Praestamin® AL 的分散体来获得. 所用这些产品各有 16:1 的粘合剂聚合物与聚电解质的比率. 对比实施例 4 单独使用 Emcat® C12, 用与对比实施例 2 的类似方式生产.

再次, 在 130℃ 的干燥烘箱中加热后测量层强度, 与单独使用 Emcat® C12 生产的纸样品对照. 测量数据在表 4 中列出.

表 4

		在加热混合物 后的温度(℃)	初始值 (调理样品) N/cm 22°C	以30min/ 130℃加热处理 后的样品N/cm	损失 %
对比实施例4	Emcat® C 12	30	0.800	0.425	46.9
实施例9	Retamyl® AP + Praestafix® HH	40	1.735	1.265	27.1
实施例10	Retamyl® AP + Product A6309 ¹⁾	40	1.600	1.265	20.9
实施例11	Emcat® C 12 + Praestafix® HH	40	0.760	0.535	29.6
实施例12	Emcat® C 12 + Product A6309 ¹⁾	40	0.720	0.495	31.3
实施例13	Emcat® C 12 + Praestamin® A1 ¹⁾	40	0.720	0.505	29.9
实施例14	Mowiol® 28-99/G2 ²⁾ Praestafix® HH	40	1.200	0.865	27.9
实施例15	Walocel® XC3.000G ³⁾ Praestafix® HH	40	1.530	1.200	21.6

1) Stockhausen GmbH&Co. KG

5

2) Hoechst AG

3) Wolff Walsrode AG

实施例 16-21 和对比实施例 5-10

通过在搅拌下在水中引入 Retamyl® AP 阴离子淀粉来生产粘合剂分散体；水预先被加热到 40℃。此后，同样在搅拌下，分别逐个加入 0.125wt % 的 Praestafix® HH 阳离子聚合物和聚亚烷基二醇 Polyglycol 300 (Contensio Chemicals GmbH) 和 Polyglycol 10000S (Clariant GmbH)。

在对比实施例 5-10 中，粘合剂分散体由通常使用的 Emcat® C12 阳离子淀粉生产，分别添加 Polyglycol 300 和 Polyglycol 10000S。

15

在多层纸的工业生产中，单独使用阴离子淀粉，或结合使用阴离子淀粉与聚亚烷基二醇是不可行的，因为如经验所教导的那样，纸层会在造纸机上经历移位。

使用含量为 2.9wt% 的的纸浆混合物，使用这些粘合剂分散体，以类似于实施例 2-7 的工序生产双层纸页。

在以下表 5 中列出了粘合剂分散体的组成和关于多层纸页在 23℃ 和在 130℃ 下处理纸页 30 分钟后的层强度的确认数据。wt% 表示的数量数字是指纸浆混合物干物质。

表 5

实施例		23℃ N/cm	在130℃下30 分钟后 N/cm
16*	2.0% Retamyl® AP + 0.1% Polyglycol 300	1.840	1.310
17*	2.0% Retamyl® AP + 0.2% Polyglycol 300	2.065	1.375
18*	2.0% Retamyl® AP + 0.4% Polyglycol 300	1.775	1.200
19*	2.0% Retamyl® AP + 0.1% Polyglycol 1000S	1.600	1.040
20*	2.0% Retamyl® AP + 0.2% Polyglycol 1000S	1.385	0.935
21*	2.0% Retamyl® AP + 0.4% Polyglycol 1000S	1.665	1.015
对比实施例			
5	2.0% Emcat® C12 + 0.1% Polyglycol 300	0.735	0.455
6	2.0% Emcat® C12 + 0.2% Polyglycol 300	0.600	0.420
7	2.0% Emcat® C12 + 0.4% Polyglycol 300	0.600	0.395
8	2.0% Emcat® C12 + 0.1% Polyglycol 10000S	0.600	0.380
9	2.0% Emcat® C12 + 0.2% Polyglycol 10000S	0.655	0.385
10	2.0% Emcat® C12 + 0.4% Polyglycol 10000S	0.505	0.400

*0.125wt% Praestafix® HH

10 实施例 22-25

使用 Retamyl® AP 阴离子淀粉，与实施例 16-21 的生产工序类似来生产其他粘合剂分散体，其中除了 Praestafix® HH 阳离子聚合物以外，使用购自 Vianova Resins Company 的称为 Madurit® MW114 30% WA TZ 的改性蜜胺-甲醛树脂或者购自 BK Giulini Chemie Company 的称为 Giluton 1100/28N 的聚酰胺基胺-表氯醇树脂用作组分 B)，以及这些树脂中的每个单独与 Polyglycol 300 用作组分 B)。在将聚阳离子电解质加入到已分散在水中的淀粉之后添加 Polyglycol 300。

使用这些粘合剂分散体，与实施例 2-7 的工序相似，使用有 2.9wt% 含量的纸浆混合物生产双层纸页。粘合剂分散体的组成和关于强度

的数据在表 6 中列出。wt%表示的数量数字是指纸浆混合物干物质。

表 6

实施例		23°C N/cm	在130°C下 30分钟后 N/cm	损失 %
22	2.0% Retamyl® AP/0.125% Praestafix® HH + 0.2% Madurit® MW 114	1.735	1.200	30.8
23	2.0% Retamyl® AP/0.125% Praestafix® HH + 0.1% Giluton® N 1100/28	1.495	1.000	33.1
24	2.0% Retamyl® AP/0.125% Madurit® MW 114 + 0.2% Polyglycol 300	1.800	1.080	40.0
25	2.0% Retamyl® AP/0.125% Giluton® N 1100/28 + 0.4% Polyglycol 300	1.800	1.095	39.2

5 实施例 26-29

与实施例 2-7 的工序相似，使用在 200 μ m 以上至 63 μ m 以下范围的特定粒度级分的淀粉颗粒，由 Retamyl® AP 阴离子淀粉和 Praestafix® HH 阳离子聚合物在 40°C 下生产粘合剂分散体。关于以 wt % 表示的粘合剂分散体组成的数字是指纸浆混合物干物质。使用这些
10 粘合剂分散体，根据实施例 2-7 的工序生产双层纸页。数据在表 7 中总结。

表 7

实施例		23°C N/cm	在130°C下 30分钟后 N/cm
26	2% Retamyl® AP >200 μ m/0.125% Praestafix® HH	1.360	1.135
27	2% Retamyl® AP >100 μ m/0.125% Praestafix® HH	1.625	1.105
28	2% Retamyl® AP >63 μ m/0.125% Praestafix® HH	1.935	1.240
29	2% Retamyl® AP <63 μ m/0.125% Praestafix® HH	1.665	1.040

当使用粒度在 50-200 μ m，优选 50-100 μ m 范围的阴离子淀粉作为
15 组分 A) 时，根据本发明的粘合剂分散体获得了改进的层强度值。