



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103890267 A

(43) 申请公布日 2014. 06. 25

(21) 申请号 201280037771. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 07. 20

D21H 27/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

D21H 19/10 (2006. 01)

11175889. 2 2011. 07. 29 EP

B32B 27/10 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 01. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FI2012/050744 2012. 07. 20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/017731 EN 2013. 02. 07

(71) 申请人 蒙克斯约有限公司

地址 芬兰赫尔辛基

(72) 发明人 D. 范蒂尼

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 韦欣华 杨思捷

权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

包含官能化水溶性聚合物层的纤维基载体，
及其生产方法和用途

(57) 摘要

纤维素和 / 或合成纤维基载体，其至少一个
表面上涂覆有包含至少一种水溶性聚合物的层，
所述水溶性聚合物包含羟基或伯 - 仲氨基官能
团，其中至少一些已经被提前用至少一种包含至
少一个环氧官能团和至少一个 R¹基团的有机化
合物官能化，其中 R¹为乙烯官能团或至少一个
Si(R²)₃官能团，且其中 R²选自氢原子、羟基、烷氧
基、烷基和其组合。

1. 纤维素和 / 或合成纤维基载体, 其至少一个表面上涂覆有包含至少一种水溶性聚合物的层, 所述水溶性聚合物包含羟基或伯 - 仲氨基官能团, 其中至少一些已经被提前用至少一种有机化合物官能化;

其中所述有机化合物包含:

- 至少一个环氧官能团, 和
- 至少一个 R¹ 基团, 其中 R¹ 为乙烯基官能团或至少一个 Si(R²)₃ 官能团, 且其中 R² 选自氢原子、羟基、烷氧基、烷基和其组合。

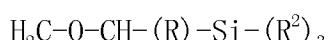
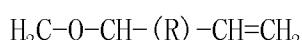
2. 根据权利要求 1 所述的纤维素和 / 或合成纤维基载体, 其中所述纤维基载体为纤维素载体。

3. 根据权利要求 1 所述的纤维素和 / 或合成纤维基载体, 其中具有羟基官能团的水溶性聚合物选自天然和改性多糖, 如淀粉; CMC; 海藻酸钠; 壳聚糖、果胶、甲壳质、糖原、阿拉伯木聚糖、纤维素和合成聚合物, 如聚(乙烯醇), 醋酸乙烯酯的水解或部分水解的共聚物, 其可以, 例如通过水解乙烯 - 醋酸乙烯酯(EVA) 或氯乙烯 - 醋酸乙烯酯、N- 乙烯基吡咯烷酮 - 醋酸乙烯酯和马来酸酐 - 醋酸乙烯酯共聚物获得。

4. 根据权利要求 1 所述的纤维素和 / 或合成纤维基载体, 其中具有羟基官能团的水溶性聚合物为淀粉。

5. 根据权利要求 1 所述的纤维素和 / 或合成纤维基载体, 其中具有伯 - 仲氨基官能团的水溶性聚合物选自聚亚乙基亚胺、聚烯丙基胺、壳聚糖、聚丙烯酰胺、部分或完全水解的聚丙烯酰胺、部分或完全水解的聚乙烯基胺和基于氨基 - 乙基 - 味嗪的多胺。

6. 根据权利要求 1 所述的纤维素和 / 或合成纤维基载体, 其中所述有机分子相应于任一以下化学式:



其中 R= 直链、支链和 / 或环碳链或聚二甲基硅氧烷链, 其可以包含杂原子, 且 R² 选自氢原子、羟基、烷氧基、烷基和其组合。

7. 根据权利要求 1 所述的纤维素和 / 或合成纤维基载体, 其中所述有机分子优选为以下分子之一: 2- 乙烯基环氧乙烷、1, 2- 环氧 -4- 戊烯、1, 2- 环氧 -5- 己烯、1, 2- 环氧 -6- 庚烯、1, 2- 环氧 -7- 辛烯、1, 2- 环氧基 -8- 壬烯、1, 2- 环氧 -9- 癸烯、1, 2- 环氧 -10- 十一碳烯、1- 烯丙氧基 -2, 3- 环氧丙烷、1- 烯丙氧基 -3, 4- 环氧丁烷、1- 烯丙氧基 -2, 3- 环氧戊烷、1- 烯丙氧基 -2, 3- 环氧己烷、1- 烯丙氧基 -2, 3- 环氧庚烷、1- 烯丙氧基 -2, 3- 环氧辛烷、1- 烯丙氧基 -2, 3- 环氧壬烷、1- 烯丙氧基 -2, 3- 环氧癸烷、1- 烯丙氧基 -2, 3- 环氧十一烷、环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、环氧丙氧基丙基三硅氧烷。

8. 根据权利要求 1 所述的纤维素和 / 或合成纤维基载体, 其中所述有机分子占所述水溶性聚合物的重量的 0.1-20%, 优选 1%。

9. 根据权利要求 1 所述的纤维素和 / 或合成纤维基载体, 其中所述官能化的水溶性聚合物占涂覆到所述纤维基载体上的所述层的重量的至少 1%, 有利地 20-100%。

10. 根据权利要求 1 所述的纤维素和 / 或合成纤维基载体, 其中以 0.2-20 g/m², 优选 1g/m² 的量沉积所述涂覆到所述纤维基载体上的层。

11. 根据权利要求 1 所述的纤维素和 / 或合成纤维基载体, 其中所述纤维的重量为 30–160 g/m², 有利地 55–140 g/m², 和优选约 58 g/m²。

12. 制备根据权利要求 1–10 中任一项所述的纤维素和 / 或合成纤维基载体的方法, 其包括以下步骤 :

- 形成纤维素和 / 或合成纤维基片材, 用或不用羊皮纸化方法 ;
- 通过接枝至少一种包含至少一个环氧基团和至少一个 R¹ 官能团的有机分子来官能化至少一种包含羟基或伯 – 仲氨基官能团的水溶性聚合物, 其中 R¹ 可以选自乙烯基, 或至少一个 -Si(R²)₃ 官能团, 其中 R² 选自氢原子、羟基、烷氧基、烷基和其组合 ;
- 用至少一种官能化的水溶性聚合物涂覆所述纤维素和 / 或合成纤维基载体 ;
- 如果要求, 压光或超级压光所述载体。

13. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中所述有机分子是由氯代醇前体制备的。

14. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中, 在 20–95°C, 优选 80–95°C 的温度下, 在水性介质中, 并且最终在有机或无机酸或碱的存在下官能化所述水溶性聚合物。

15. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中所述涂覆技术包括施胶压榨、计量施胶压榨、轧液涂布 (foulard coating)、棒涂、“Champion”刮涂、“Meyer”刮涂、气刀涂布、凹印涂布、刮刀涂布、滑片涂布、单层和多层幕涂、逆辊涂布、喷涂、雾化涂布、液体施加系统 (LAS) 涂布、吻合涂布、泡沫涂布和任何表面涂层施加方法。

16. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中在 20–95°C, 优选 50–70°C 的温度下, 进行所述纤维素和 / 或合成纤维基载体的涂覆。

17. 根据权利要求 1–10 中任一项所述的纤维素和 / 或合成纤维基载体在硅化中的用途。

包含官能化水溶性聚合物层的纤维基载体,及其生产方法 和用途

技术领域

[0001] 本发明涉及基于纤维素和 / 或合成纤维的新型官能化载体,及其生产方法。
[0002] 本发明的主要应用领域涉及用于所有自粘产品,如压敏标签或胶带,用于信封产业、重量 / 价格设备、女性卫生产品或图形应用,用于植物羊皮纸和耐油产品的待硅化的载体,代表应用的非限制性选择。

背景技术

[0003] 待硅化的载体必须具有根据他们预定的最终应用提前定义的某些性能。例如,在脱模衬里中,其是最重要的应用之一,用有机硅膜(即脱模剂)涂覆载体的一个或两个面。脱模剂提供对于任何类型的粘着材料,如粘合剂、胶泥或饮食浆糊(例如披萨面团)的脱模效应。由此,一旦它们已经被硅化,这类载体必须保证两个主要功能 :在使用自粘产品之前载体必须保护自粘产品并且当移除时它们必须能够实现完美的粘合剂转移。

[0004] 这些载体一般由涂覆有一层水溶性粘合剂、乳胶和颜料的纤维素和 / 或合成纤维基材构成。可以通过许多技术,包括涂覆、施胶压榨或计量施胶压榨,来生产它们。本领域的技术人员非常熟悉这些涂覆方法,其随后也可以有压光或超级压光步骤。

[0005] 当制造这种纤维素和 / 或合成纤维纤维基载体时,所要求的主要性能包括机械强度、有机硅锚定、有机硅保持性和透明度。

[0006] 根据具体针对的市场,或多或少可以将重点放在载体的透明度上。例如,重量 / 价格市场要求比信封市场更透明的载体。

[0007] 有机硅保持性必须提供良好的表面覆盖,且必须提供一致的保护。一般用 0.5-2g/m² 的量的有机硅实现该目标。为了避免有机硅的不经济的浪费和作为结果的额外的成本,重要的是限制在不损失其覆盖能力的情况下应用的有机硅的量。实际上,由于作为原材料的有机硅配制物的相对较高的价格,有机硅价格对最终产品的总成本具有显著影响。此外,在有机硅的交联反应中使用的催化剂占有机硅配制物总成本的很一大部分。例如,在大部分有机硅体系中,不能在完成反应之后回收用作催化剂的铂。

[0008] 有机硅的成本和反应性要求将它们施加到其上的载体满足某些标准。首先,载体的化学结构不得妨碍有机硅体系交联;即 - 在铂基有机硅体系的情况下 - 有机硅树脂的乙烯基官能团和有机硅交联剂的氢硅氧烷官能团之间的加成聚合反应不应该受到影响。换句话说,载体不得抑制有机硅的交联反应。其次,载体应当为其表面提供完美有机硅锚定。此外,考虑到有机硅的高成本,重要的是沉积在载体上的有机硅的量尽可能地低。为此,载体必须形成阻挡层并由此尽可能多地限制有机硅渗透到载体内。同样地,为了允许有机硅的均匀施加,载体的表面必须尽可能地规则和光滑。

[0009] 换句话说,第一个问题涉及研发同时允许有机硅的有效锚定和最佳交联,而仍尽可能多地减少有机硅渗透到载体内的载体。

[0010] 硅化步骤不仅取决于载体,还取决于使用的有机硅和交联剂。根据有机硅交联模

式确定硅化方法，并且这些分为两类，第一类是在紫外线(UV)辐射或电子束下交联的有机硅，第二类是“热交联”的有机硅。因为从技术和财务观点来看第一类都不太可利用，热交联的有机硅占的市场更大。

[0011] 通过使载体（提前在有机硅中涂覆）穿过窑，有机硅被热交联。窑的温度必须是这样的，使得载体的表面达到发生有机硅交联反应的温度。为了允许在更低温度下发生交联反应，已研发了特别的有机硅。它们被称为“LTC 有机硅”（低温固化）。最近，新的有机硅体系已经被商业化：快速固化有机硅体系，这种类型的有机硅的特质是，在更少量的催化剂（即：铂）的存在下适当地发生交联反应的事实。在自粘剂技术领域中，术语“固化”指有机硅的交联反应。LTC 有机硅发生交联反应的温度范围为 60–100°C，而非传统有机硅的 110–150°C。然而，到目前为止，使用 LTC 有机硅的主要缺点经涉及交联的有机硅在载体上呈现非常差的锚定的事实。因此，LTC 有机硅的该锚定缺陷限制了它们的大型工业规模的使用。

[0012] 在脱模衬里应用的情况下，有四种主要类型的可被硅化的载体，它们为“涂覆的”纸、植物羊皮纸、玻璃纸和防油纸。

[0013] “涂覆的”纸，所谓的 CCK（粘土涂覆牛皮纸），是通过在纤维素和 / 或合成纤维基载体上沉积包含颜料（例如，粘土，碳酸钙）和粘合剂（淀粉、聚乙烯醇、乳胶）的混合物的至少一个涂覆层获得的。为了获得满意的有机硅保持性，以 5–20 g/m² 的量施加涂覆层。然后，压光所述涂覆的载体。通常，涂覆的纸被特别设计用于有关信封、办公室标签、卫生和图形应用等的应用。

[0014] 植物羊皮纸是一种通过使由化学木浆制备的原纸纸张 (waterleaf sheet)（具有低抗水性的未施胶纸），在规定的时间、温度等条件下，穿过硫酸浴或（有时）氯化锌浴制成的一种纸。然后彻底地洗涤处理过的纸以便去除酸或锌盐，在这之后将其干燥。所述化学品部分溶解或凝胶化所述纸的纤维素结构，其然后当通过洗涤稀释该化学品时再生。这形成了具有有点像真正的羊皮纸的外观的非常坚韧且硬的纸。因为以该方式处理的纸在干燥时有变脆和起皱的倾向，所以往往用塑化剂（通常是甘油或葡萄糖）处理它。

[0015] 然后可以用有机硅（通常为水基有机硅体系）在一侧或在两侧涂覆这样的植物羊皮纸。有机硅涂覆可发生在羊皮化线上，或在离线涂布机上，以生产用于离型应用的植物羊皮纸。由于这种类型的纸抗热的事实并且因为其它物质不会粘到它上面，该纸可以用于各种应用，用于包装、储存和修复，用于复合材料工业，用于干镶嵌机和作为薄衬纸用于印刷。

[0016] 玻璃纸是比粘土涂覆纸更精制的载体。制造它的过程在用来形成涂层的方法上也不同。实际上，在施胶压榨或计量施胶压榨涂覆过程中形成所述膜并且在最终的步骤中用超级压光替代压光。结果，获得的产品更致密。其也具有比粘土涂覆纸更大的机械阻力和透明度。玻璃纸比粘土涂覆纸的尺寸稳定性差。用来涂覆所述纤维素载体的混合物主要由具有自然成膜特性的水溶性粘合剂（如淀粉、聚乙烯醇 (PVA) 和羧甲基纤维素 (CMC)）组成，并且往往包含增粘剂和一些添加剂。在每个表面上涂层的重量为约 0.5–2 g/m²。

[0017] 就加工过程而言防油纸类似于玻璃纸，除了可以在造纸机上使用有机硅的水基乳液施加有机硅层之外。这种类型的纸的最终应用包括包装、储存和修复。

[0018] 由于涉及节约成本的相关原因，在现有技术和研究中遇到的技术问题主要与改进有机硅在载体上的锚定、避免抑制有机硅的交联反应和减少施加在载体上的有机硅和催化

剂(即 :铂)的量有关。

[0019] 在过去,对硅化方法的任何改变,特别是通过减少使用的催化剂的量,或通过大量使用 LTC 和快速固化有机硅,都导致了关于有机硅的锚定的困难。实际上,已经观察到,改进硅化工艺的主要限制步骤涉及有机硅在基材上的差的锚定。最近,待硅化的基材的生产者,试图通过将他们的研究集中在生产能够与有机硅体系相互作用或反应的载体上来解决锚定问题;换句话说,他们试图将纤维载体从对有机硅惰性的基材转化为“活性”或“反应性”的基材。

[0020] 为了针对有机硅“活化”基材,研究人员试图将在有机硅的交联反应中涉及的官能团:乙烯基、硅烷和硅醇官能团,施加到所述基材上。

[0021] 由于该方法,有机硅应当能够不仅与其本身反应而且也与所述基材反应,产生至所述基材锚定。已经证实,该方法应该有效,但该概念在生产“活化的”基材中遇到了困难且具有这种类型的特性的产品在市场上还不可得。

[0022] 文献 WO2005/07116 记述了用标准涂料配制物涂覆的玻璃纸。然后通过直接将包含乙烯官能度和酰卤官能度的有机分子接枝到其上来官能化该纤维基载体。所述基材的羟基官能度与所述有机分子的酰卤官能度发生反应而在它们之间生成共价键。由于在所述载体和所述有机硅之间的共价键的形成,链末端的乙烯官能度使得实现有机硅的良好的锚定和优良的交联。也可以用 LTC 有机硅进行该玻璃纸的硅化步骤。获得的结果证实了载体上的有机硅的锚定的改进。

[0023] 可以用有机溶剂方法或通过将纯反应物直接施加到所述基材上来进行文献 WO2005/071161 中报告的接枝反应。然而,由于这种类型的有机分子对水非常敏感的事实,不能用水基方法进行所述接枝。实际上,酰卤官能度(用作所述接枝反应的反应性官能度)与水发生反应形成不与所述基材发生反应的化学物质。结果,这种类型的有机分子不能用于基材的传统水基涂层。

[0024] 另一缺点涉及在接枝反应过程中作为副产品的酸(盐酸、氢溴酸等)的产生。在该方法过程中挥发性强酸的形成引起与雇员的安全、环境体系和工业机器的腐蚀问题有关的严重问题。

[0025] 虽然使用有机溶剂基方法来将接枝分子施加在所述基材上可以解决与抑制接枝分子相关的问题,但是该方法将显著增加与安全、环境和腐蚀问题相关的有问题的方面。

[0026] 另一方面,直接将纯接枝分子涂覆在所述基材上可以解决抑制反应物的问题,但是在该情况下,本技术领域的人也面临安全和腐蚀性的问题。而且,到现在为止,在工业机器上施加非常少量的这种有机分子的技术已经丢失。

[0027] 文献 WO2009/147283 记述了已经用改性化合物(即官能化聚合物)涂覆的玻璃纸。在该情况下,从工业机器离线进行官能化并且通过涂覆施加所述官能化化合物。通过使用以下接枝官能度之一进行所述化合物的官能化:卤代烯烃、羧酸、酰氯、酸酐或酸酯。尽管通过使用水基方法可以将所述官能化聚合物施加到所述基材上,但是在作为溶剂的水中不能进行接枝反应。

[0028] 事实上,在卤代烯烃或酰氯作为反应性官能团的情况下,它们容易与水发生反应来提供不与所述聚合物发生反应的官能团。另一缺点是在接枝反应过程中作为副产品的盐酸的产生。

[0029] 在羧酸、酸酐或酸酯作为反应性官能团的情况下，包含这些官能团中的一种的化学物质与所述聚合物的反应将导致水分子的形成。然而，在有机化学中众所周知的是，这种类型的反应是可逆的并在反应物和产物之间提供化学平衡。如果所述溶剂为水，该平衡主要向反应物的方向转变(勒夏特列原理)。结果，在水中，该反应不会发生或，如果其发生，则它提供非常低的反应产率。

[0030] 虽然在这些现有技术文献中报告的接枝技术是在有机溶剂(在卤代烯烃或酰氯作为反应性官能团的情况下为无水有机溶剂)中进行的，使用有机溶剂用于接枝反应存在几个缺点。事实上，除了安全和环境问题之外，由于要求多步骤过程，基于有机溶剂的接枝技术的成本非常高。具体地，首先在有机溶剂中溶解所述聚合物，然后在反应的最后蒸发所述溶剂。也可以用非溶剂沉淀所述改性聚合物，纯化或取代所述溶剂用于下一步骤，并将获得的接枝的聚合物再一次溶解在水中然后涂覆在工业机器上。这种类型的多步骤方法使该技术与用于有机硅的最终产品的可能的性能益处相比没有竞争力。

[0031] 本发明想要解决的问题涉及不具有前项缺点的改进的载体。

[0032] 详细说明

本发明建议在作为溶剂的水中进行聚合物的接枝，然后通过使用水基涂层溶液将官能化聚合物涂覆到纤维素和 / 或合成纤维基材上。由于与本发明相关的化学，在载体上涂覆之前，也在水基方法中进行聚合物接枝的反应。在本发明中，使用的有机分子包含环氧官能度，任选地以氯代醇的形式，作为聚合物接枝的反应性官能团。除了环氧官能度之外，所述有机分子包含至少一个乙烯基或一个硅烷基或一个硅醇官能团。在水溶性聚合物和有机分子之间的键取决于在反应中涉及的聚合物。所述反应不会形成作为反应的副产品的水，并且其在作为溶剂的水中以高反应产率进行。

[0033] 然后，使用本工业中任何种类的表面处理，将用本发明中报告的方法官能化的水溶性聚合物涂覆到基于纤维素和 / 或合成纤维基材的载体上。

[0034] 所述官能化的水溶性聚合物一旦被施加到所述基材上，在基材的表面上就出现乙烯或硅烷或硅醇官能度。乙烯官能度或硅烷或硅醇官能度的存在允许有机硅与基材在硅化阶段发生反应而在有机硅层和所述基材之间生成共价键。由于该共价键，有机硅层的粘附被显著改进并且没有观察到抑制有机硅交联。

[0035] 本发明为待硅化的基材提供了通过使用安全、环保和廉价的方法获得的几个改进的特性；代表了对寻求可持续技术和工业解决方案的显著贡献。

[0036] 本发明提供了一种改进意在用有机硅膜覆盖的纤维素和 / 或合成纤维基载体的新方法。由于本发明，通过使用一种可以为完全水基的完整方法改进纤维基载体。事实上，使用水作为溶剂通过化学反应改性了水溶性聚合物。然后在涂覆过程中，通过使用涂覆工艺技术人员已知的任何水基方法将生成的接枝的水溶性聚合物涂覆到基材上。

[0037] 生成的产品与现有技术的载体相比，表现出改进的有机硅交联和有机硅在基材上的增强的锚定。有机硅交联的改进和有机硅锚定的增强，使得能够减少在有机硅配制物中使用的催化剂(即：铂)的量，当该产品遭受严重潮湿条件时能够保持有机硅粘附性能，并且在硅化步骤过程中还能够减少有机硅的固化时间(即：其提供了在没有工业机器的任何安排的情况下，提高硅化机器的速度的可能)。

[0038] 更准确地说，本发明的主题涉及纤维素和 / 或合成纤维基载体，其至少一个表面

上涂覆有包含至少一种水溶性聚合物的层，所述水溶性聚合物包含羟基或伯-仲氨基官能团，其中至少一些已经被提前用至少一种有机化合物官能化；

其中所述有机化合物包含：

- 至少一个环氧官能团，和
- 至少一个 R¹ 基团，其中 R¹ 为乙烯官能 (CH₂ = CH-) 团或至少一个 -Si(R²)₃ 官能团，且其中 R² 选自氢原子、羟基、烷氧基、烷基和其组合。

[0039] 如上所述，在根据本发明的载体中，已经提前用至少一种有机化合物官能化所述水溶性聚合物的羟基和 / 或伯-仲氨基官能团。

[0040] 在一个优选的实施方案中，所述有机化合物的环氧官能团对应于饱和三元环醚。

[0041] 术语纤维素纤维基载体被理解为是指包含纤维素纤维的载体，其中所述纤维素纤维为了他们期望的特性(密度、透明度、机械性能)已经以 50-99wt% 的比例改变。

[0042] 术语合成纤维基载体，通常被称为非织造布，被理解为是指通过缠结纤维或细丝借助于机械、热或化学方法结合在一起的片状或网状结构。非织造布是直接由独立的纤维(湿法)制成的或由熔融塑料颗粒(纺粘、熔喷或静电纺丝方法)制成的平的多孔片材。用于生产非织造布的典型的纤维由聚酯(例如：聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚乳酸)、聚烯烃(例如：聚丙烯、聚乙烯)、聚酰胺(例如：尼龙 6、6-6、12、6-12)、聚苯硫醚、聚碳酸酯、粘胶纤维和玻璃纤维制成。

[0043] 为了它们的期望的特性，可以生产和以 1-99wt% 的相对比例改变纤维素和合成纤维基材。例如，一些应用可能涉及或要求将少量的合成纤维作为增强材料添加到所述纤维素中。

[0044] 在一个具体的实施方案中，所述载体为纤维素纤维基载体。

[0045] 设计包含官能化的水溶性聚合物的涂覆层以为所述纤维基载体的表面提供有机硅阻挡性能。

[0046] 当所述水溶性聚合物包含羟基官能团时，所述聚合物和所述有机分子之间的键是通过在 2 位具有羟基官能度的醚键(即：2-羟基醚)(如图 1 所示)实现的。

[0047] 当所述水溶性聚合物包含伯或仲氨基官能团时，所述聚合物和所述有机分子之间的键为在 2 位具有羟基官能度的烷基化胺(仲胺或叔胺)(即：2-羟基胺)(如图 2 所示)。在一个具体的实施方案中，所述水溶性聚合物可同时包含羟基和伯-仲氨基官能团(即：壳聚糖)。

[0048] 在这两种情况下(包含 OH 和 NH/NH₂ 的聚合物)，涉及的化学反应都是烷基化反应，其中在反应过程中没有产生其它副产物(即：没有产生水)。

[0049] 此外，包含所述水溶性聚合物的涂层可以包含至少一种官能化水溶性聚合物和至少一种未官能化的水溶性聚合物。结果，官能化的和未官能化的羟基或氨基官能团可以被包含在同一水溶性聚合物中，或者它们可以被包含在包含不同的羟基或氨基官能团的至少两种水溶性聚合物的混合物中。

[0050] 此外，包含官能化水溶性聚合物的涂层还可以包含其它的水溶性粘合剂、传统的添加剂、颜料和乳胶。根据所述水溶性聚合物的性质，为了在将聚合物施加在基材上并干燥产物之后使聚合物是水不溶性的，可以有利地在配制物中添加适合的交联剂。事实上，一旦干燥了涂覆的载体，所述水溶性聚合物由于交联可变成水不溶性的。本领域的技术人员了

解,当添加交联剂时聚合物的水溶性性能会受到影响。

[0051] 有趣的是,当有机分子不是水溶性的时,所述接枝反应仍然可以在水中发生。事实上,通过剧烈搅拌,可以生成有机分子在水溶液中的乳液并且即使所述聚合物和所述反应物不在同一相中,也会发生所述接枝反应。

[0052] 在本发明的一个优选的实施方案中,包含羟基官能团的水溶性聚合物可以有利地选自天然和改性多糖,如淀粉;CMC(羧甲基纤维素)、海藻酸钠、壳聚糖、果胶、甲壳质(chitin)、糖原、阿拉伯木聚糖、纤维素和合成聚合物,如聚(乙烯醇);醋酸乙烯酯的水解或部分水解共聚物,其可以,例如通过水解乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)或氯乙烯-醋酸乙烯酯、N-乙烯基吡咯烷酮-醋酸乙烯酯和马来酸酐-醋酸乙烯酯共聚物获得。

[0053] 在一个优选的实施方案中,包含羟基官能团的所述水溶性聚合物有利地为淀粉。

[0054] 在另一个优选的实施方案中,包含羟基官能团的所述水溶性聚合物有利地为PVA。

[0055] 在本发明的一个优选的实施方案中,包含伯-仲氨基官能团的所述水溶性聚合物可以有利地选自聚亚乙基亚胺;聚丙烯丙基胺;壳聚糖;聚丙烯酰胺;部分或完全水解的聚丙烯酰胺;部分或完全水解的聚乙烯胺、基于氨基-乙基-哌嗪的多胺;和通常包含脂族或芳族多氨基官能团(例如,亚精胺、精胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺和四亚乙基五胺)的大分子。包含氨基官能度的该水溶性聚合物有利地为聚亚乙基亚胺、聚丙烯丙基胺和部分或完全水解的聚乙烯胺。

[0056] 通常,接枝的水溶性聚合物相应于包含选自C、H、N、O、非金属(如卤素、Si、S、P)、金属(如Na、Li、K、Mg、Pb等)的至少一种元素的分子。

[0057] 包含伯-仲氨基或羟基官能团的所述水溶性聚合物的分子量优选为1,000-1,000,000 a.m.u,有利地50,000-150,000 a.m.u。

[0058] 正如已经提到的,所述有机分子使得所述水溶性聚合物的接枝包含至少一个环氧官能度($-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2$)以及乙烯基($-\text{CH}=\text{CH}_2$)、硅烷基(Si-H)和硅醇基(Si-OH)中的至少一个官能团。所述环氧基团使得所述有机分子能够通过烷基化反应被接枝到包含羟基或伯-仲氨基官能度的所述水溶性聚合物上。

[0059] 在本发明中报告的接枝反应中,除了所述环氧官能团之外,所述有机分子可包含能够在硅化之后与有机硅反应的硅醇基(Si-OH)。对本领域的技术人员来说熟悉的是,可以由烷氧基化硅醇(Si-O-R*,其中R*可以为甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基等官能度)的水解形成硅醇官能度。所述反应涉及烷氧基化硅醇基在水中的水解;其可以在酸性或碱性pH中被催化。该反应导致形成副产物,如醇(甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇等)。包含由烷氧基化硅醇基(Si-OR*)的原位水解生成的包含硅醇基的有机分子表现与包含硅醇基(Si-OH)由此不要求任何原位水解的有机分子相同的反应性。然而,随时间的过去,烷氧基化硅醇比硅醇更稳定,因此为所述水溶性聚合物的接枝反应提供了一种更方便的原料反应物。

[0060] 对于涉及烷基化的聚合物接枝反应,在碱性或酸性条件下进行所述反应可以催化所述烷基化。事实上,水酸性条件可以提高环氧基团的氧原子的活化,而碱性条件可以提高与环氧基团发生反应的亲核试剂的活化。碱性pH条件通常优选于酸性条件,因为它减少了副产物(如由所述环氧基团与水的反应和用于接枝反应的所述有机分子的随后失活生成的二醇)的最终形成。此外,由于一些基础聚合物(如多糖,其在碱性条件下比在酸性条件下更

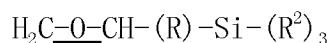
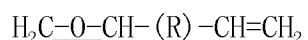
稳定)的性质,优选碱性 pH 条件。事实上,在酸性 pH 条件下,多糖会经历水解反应并因此表现不同的聚合物性能,或肯定被破坏。

[0061] 在所述水溶性聚合物与所述有机分子的接枝反应之后,这种官能化的水溶性聚合物然后可以使用涂覆技术中的任何种类的表面处理涂覆到所述纤维基载体上。将所述涂覆层形成在所述纤维基载体上,从而在工业机器上在单个的快速步骤中产生载体,其表现期望的官能度,和位于所述有机硅与所述载体之间的阻挡层。

[0062] 因此,通过所述方法生产的产品在网的表面呈现乙烯基或硅烷或硅醇官能度,其使得能够在随后的硅化步骤中更好地锚定有机硅。

[0063] 为简单起见,包含羟基或伯 - 仲氨基官能度的水溶性聚合物在下面用缩写“PH”表示。术语“官能化 PH”将被用来表示前述 PH 与有机分子之间的反应的产物。

[0064] 所选择的用于官能化包含羟基或伯 - 仲氨基官能度的水溶性聚合物的有机分子的化学式有利地为以下之一:



其中 R=直链、支链和 / 或环状碳 -(C)_x- 链或聚二甲基硅氧烷链 (-0-Si(CH₃)₂-)_y 或两个 (-C)-_z-(-0-Si(CH₃)₂-)_j 链的组合,其也可包含杂原子(X)作为链结构的一部分 -C-X-C- 或作为链结构的侧基 -C(X)-;且其中 R² 选自羟基(-OH);氢原子(H);烷基;烷氧基,例如,甲氧基(-0-CH₃)、乙氧基(-0-CH₂-CH₃)、丙氧基(-0-CH₂-CH₂-CH₃) ;和其组合。

[0065] 在一个优选的实施方案中,x 在 1-25 之间,更有利地在 5-12 之间。

[0066] 在一个优选的实施方案中,y 在 1-15 之间,更有利地在 1-8 之间。

[0067] 在一个优选的实施方案中,z 在 1-15 之间,更有利地在 1-8 之间。

[0068] 在一个优选的实施方案中,j 在 1-15 之间,更有利地在 1-8 之间。

[0069] 在上面的两个化学式中,“C-O-C”代表饱和的 3 元环醚。

[0070] 在一个优选的实施方案中,-Si(R²)₃ 基团可以选自 -Si(OH)₃、-Si(OH)₂(CH₃)、-Si(OH)(CH₃)₂、-Si(H)(CH₃)₂、-Si(H)₂(CH₃)、-SiH₃、-Si(OR³)₃、-Si(OR³)₂(CH₃)、-Si(OR³)(CH₃)₂, 其中 R³ 为选自 -CH₃、-CH₂-CH₃、-(CH₂)₂-CH₃、-CH(CH₃)₂、-(CH₂)₃-CH₃、-CH₂-CH(CH₃)₂、-(CH₂)₄-CH₃、-(CH₂)₂-CH(CH₃)₂、-C₆H₆ 和其组合的基团。

[0071] 在本发明的一个优选的实施方案中,用于所述水溶性聚合物的接枝反应的有机分子可以优选为以下化合物之一:2- 乙烯基环氧乙烷、1, 2- 环氧 -4- 戊烯、1, 2- 环氧 -5- 己烯、1, 2- 环氧 -6- 庚烯、1, 2- 环基 -7- 辛烯、1, 2- 环氧 -8- 壬烯、1, 2- 环氧 -9- 癸烯、1, 2- 环氧 -10- 十一碳烯、1- 烯丙氧基 -2, 3- 环氧丙烷、1- 烯丙氧基 -3, 4- 环氧丁烷、1- 烯丙氧基 -2, 3- 环氧戊烷、1- 烯丙氧基 -2, 3- 环氧己烷、1- 烯丙氧基 -2, 3- 环氧庚烷、1- 烯丙氧基 -2, 3- 环氧辛烷、1- 烯丙氧基 -2, 3- 环氧壬烷、1- 烯丙氧基 -2, 3- 环氧癸烷、1- 烯丙氧基 -2, 3- 环氧十一烷、环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、环氧丙氧基丙基三硅氧烷。

[0072] 所述有机分子有利地为 1, 2- 环氧 -9- 癸烯或 1- 烯丙氧基 -2, 3- 环氧丙烷。

[0073] 在一个优选的实施方案中,所述有机分子占 PH 的重量的 0.1wt%-20wt%,更有利地 0.1%-10%,甚至更有利地 0.1%-5%。进一步更有利地,所述有机分子占所述 PH 的重量的 1wt%。控制接枝速度由此使得之后能够控制有机硅锚定,并且这得到了乙烯基或硅烷或硅

醇官能度的存在的协助。

[0074] 所述官能化的 PH 优选占涂覆到纤维素和 / 或合成纤维基载体上的层的至少 1 wt%，有利地至少 5%，甚至更有利地 20–100%。

[0075] 形成根据本发明的载体的纤维素层通常表现 30–160 g/m²，优选 55–140 g/m²，最有利地大约 58 g/m² 的重量。在一个具体的实施方案中，所述载体的重量相当于所述纤维的重量。该载体的至少一个表面被用所述涂覆层以 0.2–20 g/m²，优选 1 g/m² 的量涂覆。

[0076] 根据本发明的载体可以通过以下方法制备：

- 形成纤维素和 / 或合成纤维基片材，用或不用羊皮纸化方法。
- 通过接枝至少一种包含至少一个环氧基团和至少一个 R¹ 官能团的有机分子来官能化至少一种包含羟基或伯 – 仲氨基官能团的水溶性聚合物，其中 R¹ 可以选自乙烯基或至少一种 –Si(R²)₃ 官能团，且其中 R² 选自氢原子、羟基、烷氧基、烷基和其组合。所述有机分子能够与 PH 的羟基或伯 – 仲氨基官能团形成共价键。
- 通过本领域技术人员已知的方法，用至少一种官能化的 PH 涂覆所述纤维素和 / 或合成纤维载体；有利地在 20–95°C，优选 50–70°C 的温度下进行此步骤。
- 如果要求，压光或超级压光所述载体。

[0077] 在本发明的一个具体的实施方案中，氯代醇化合物可被用作有机分子的前体。事实上，氯代醇化合物在碱性条件下发生反应而形成环氧化合物。因此，所述水溶性聚合物仍然被用包含环氧官能团的分子接枝。从氯代醇官能团到环氧基团的转化可以在所述接枝反应之前或过程中进行。

[0078] 仍然根据该具体的实施方案，在水碱性条件下，可以从包含氯代醇基团的化合物中获得包含环氧基团的有机分子。事实上，在碱性条件下，所述氯代醇容易与水发生反应。然而，其可以被转化为环氧基，并由此通过预化学反应被“活化”。氯酸是该预反应的副产物，并且其可被转化为盐（例如，氯化钠，由于通过添加氢氧化钠而获得的碱性条件）。包含环氧基团且从氯代醇前体获得的有机分子表现出与包含环氧基团的不需要被预先活化的有机分子相同的反应性。氯代醇前体是有利的，因为其随时间的化学稳定性更高，并且与环氧化合物相比表现出更低的毒性。

[0079] 根据一个优选的方法，在 20–95°C，优选 80–95°C，的温度下，在水相中，并且最终在作为催化剂的有机或无机酸或碱的存在下官能化所述 PH。事实上，当所述 PH 还不是酸性或碱性时，添加有机或无机酸或碱可能是必要的。

[0080] 本领域技术人员已知的涂覆技术进一步包括施胶压榨、计量施胶压榨、轧液涂布 (foulard coating)、棒涂、“Champion”刮涂、“Meyer”刮涂、气刀涂布、凹印涂布、刮刀涂布、滑片涂布、单层和多层幕涂、逆辊涂布、喷涂、雾化涂布、液体施加系统 (LAS) 涂布、吻合涂布、泡沫涂布和任何表面涂层施加方法。

[0081] 本发明还涉及纤维素和 / 或合成纤维基载体，其至少一个表面涂覆有包含至少一种水溶性聚合物的层，所述水溶性聚合物包含羟基或伯 – 仲氨基官能团，其中至少一些已经提前或在用至少一种有机化合物涂覆的步骤之后官能化。所述有机化合物包含：

- 至少一个环氧官能团，和
- 至少一个 R¹ 基团，其中 R¹ 为乙烯基团或至少一个 Si-(R²)₃ 官能团，且其中 R² 选自氢原子、羟基、烷氧基、烷基和其组合。

[0082] 此外,本发明还涉及与该载体相关的方法。

[0083] 通常,根据本发明的纤维素和 / 或合成纤维基载体将在硅化步骤中处理以用于载体,例如,用于自粘标签、胶带和植物羊皮纸。其将被通过任何本领域技术人员已知的方法硅化。

[0084] 通常,本发明在于通过使用水基方法,用具有环氧官能度的分子官能化包含氨基或羟基官能团的水溶性聚合物,以及通过水基涂覆技术将所述官能化的聚合物施加在纤维素和 / 或合成纤维基载体上。本发明与现有技术相反;现有技术在于直接(或溶解在有机溶剂中)将分子接枝到所述纤维素载体上或使用在有机溶剂中的反应将分子预接枝在聚合物上,然后将所生成的接枝的聚合物涂覆在所述纤维素基材上。

[0085] 本发明的示例性实施方案

在示例性实施方案的以下记述中和参考以下附图,本发明本身和其提供的优点将被更详细的解释。

[0086] 图 1 表示在碱性或酸性 pH 的水性介质中,包含羟基官能度的水溶性聚合物与包含环氧官能度和例如, Si-H、Si-OH 或乙烯基中的一个官能团的有机分子之间的烷基化反应。在该具体情形下,淀粉为所述包含羟基官能度的水溶性聚合物,而具有环氧官能度的所述分子指通式 : $\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CH}-\text{(R)}-\text{R}^1$ 。

[0087] 图 2 表示在碱性或酸性 pH 下的水性介质中,包含伯和 / 或仲氨基官能度的水溶性聚合物与包含环氧官能度和例如, Si-H、Si-OH 或乙烯基中的一个官能团的有机分子之间的烷基化反应。在该具体情形下,聚亚乙基亚胺为所述包含伯和仲氨基官能度的水溶性聚合物,而具有环氧官能度的所述分子指通式 : $\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CH}-\text{(R)}-\text{R}^1$ 。

实施例

[0088] 制备根据本发明的玻璃纸的方法:

通过本领域技术人员已知的方法制备由 100% 的纤维素纤维构成的片材。用于该实施例的载体为市售产品 Silca Classic Yellow 59 g/m² (来自 Ahlstrom);为了生产实施例中所记述的样品,没有用标准配制物,而用实施例 1 和 2 中报告的配制物涂覆所述载体。在标准纸的情况下,原样使用了商品级 Silca Classic Yellow。

[0089] 从工业机器离线,通过使用实施例 1 和 2 的方法用有机分子官能化了包含伯 - 仲氨基或羟基官能度的水溶性聚合物。在官能化反应之后,可以将聚合物溶液与通常用于该应用的其他产品(例如:粘土、颜料、乳胶、聚合物和 / 或添加剂)混合,用水稀释到期望的固体含量并送至用于涂覆步骤的工业机器。

[0090] 然后通过涂覆 (1 g/m²),优选通过计量施胶压榨,将包含所述官能化的水溶性聚合物的混合物施加到所述载体的表面。

[0091] 然后干燥、回潮并超级压光所述载体。

[0092] 实施例 1:

包含伯和 / 或仲氨基官能度的水溶性聚合物的官能化反应和涂层配方的制备

在本实施例中,聚亚乙基亚胺为包含伯和 / 或仲氨基官能度的聚合物,因为其在同一聚合物结构上包含两种官能度。

[0093] 以具有 50%w/w 的固体含量的水溶液提供市售聚亚乙基亚胺 Polymin P (来自

Basf)。为了降低所述溶液的粘度,用 20% 的固体含量的水稀释 Polymin P。对于接枝反应,在剧烈搅拌下将 2%w/w 的量(与干燥的 Polymin P 的重量相比)的纯 1,2- 环氧 -9- 羚烯(来自 Sigma-Aldrich)缓慢添加到所述聚合物溶液中。所述有机分子 1,2- 环氧 -9- 羚烯是一种不溶于水的液体,所以要求涡旋以生成 1,2- 环氧 -9- 羚烯在聚合物溶液中的乳液,形成混浊的溶液。由于溶液中的 Polymin P 已经具有 11-13 的 pH 的事实,不需要为了增大 pH 而添加碱来催化所述反应。加热所述溶液至 90°C,并在搅拌下保持在该温度一小时。随后,通过添加硫酸的水溶液中和所述溶液的 pH。之后,将 20%w/w 的 CMC 和 5%w/w 的乙二醛(与 Polymin P 的重量相比)添加到所述溶液中。然后用水稀释所述溶液至 8%w/w 的最终固体含量。最后,将所述溶液转移到用于涂覆步骤的涂覆装置中。将 CMC 作为粘度调节剂添加在涂料配制物中以改进涂料配制物的成膜性能和保水性。添加乙二醛作为用于所述涂料配制物的交联剂添加。

[0094] 实施例 2:

包含羟基官能度的水溶性聚合物的官能化反应和制备所述涂层配方

在本实施例中,PVA,Celvol 20/99(Celanese),为包含羟基官能度的代表性的聚合物。以粉末提供 Celvol 20/99。通过剧烈搅拌在水中产生 PVA 的分散体。然后将其加热至 95°C 以将 PVA 完全溶解在水中。获得了具有 12% 的固体含量的透明溶液。为了达到 11-13 的 PH 值,将氢氧化钠溶液添加到所述 PVA 溶液中。对于所述接枝反应,在剧烈搅拌下将 2.5%w/w 的量(与干 Polymin P 的重量相比)的纯 1,2- 环氧 -9- 羚烯(来自 Sigma-Aldrich) 缓慢添加到所述聚合物溶液中。有机分子 1,2- 环氧 -9- 羚烯是一种不溶于水的液体,所以要求涡旋以生成 1,2- 环氧 -9- 羚烯在聚合物溶液中的乳液,形成混浊的溶液。加热所述溶液至 90°C,并在搅拌条件下保持在该温度三小时。随后,通过添加硫酸水溶液中和所述溶液的 pH。之后,将 10%w/w 的 CMC 和 5%w/w 的乙二醛(与 PVA 的重量相比)添加到所述溶液中。然后用水稀释所述溶液以提供 8%w/w 的最终固体含量。最后,将所述溶液转移到用于涂覆步骤的涂覆装置中。

[0095] 实施例 3:

低温固化(LTC) 有机硅体系的有机硅锚定

用 LTC 有机硅硅化了标准玻璃纸(STD)和通过实施例 1 (EX1) 和实施例 2 (EX2) 中报道的方法生产的玻璃纸。比较了有机硅锚定结果。为了评估所述有机硅锚定,进行了一个称为擦掉测试的标准测试;该测试是磨耗测试,其中在重力下压榨的硅化纸的样品,被拖到磨料织物上。可以通过摩擦去除样品表面的有机硅层。通过测量在擦掉测试之前和之后所述样品上的有机硅的量,可以获得残留在所述样品上的有机硅的百分比。擦掉百分比 0% 表示所有有机硅都已被从所述样品上去除,非常差的粘附;擦掉百分比 100% 表示所有有机硅保留在所述样品上,粘附性是理想的。对于脱膜应用,75% 的擦掉值通常被认为是有机硅锚定的下限。以下有机硅配制物已被用于该实施例:

LTC 有机硅配制物浴:

聚合物:D920 (来自 Wacker) — 18.07g

交联剂:XV 525 (来自 Wacker) — 1.43g

催化剂:C05 (即:来自 Wacker 的铂基催化剂) — 2.14g

沉积量:0.9 g/m²

于 80°C 在通风的干燥窖中交联 30 秒。

[0096] 表 1 显示 STD 具有 18% 的擦掉值(有机硅的非常差的粘附性), 而 EX1 和 EX2 分别具有 96% 和 97%(两个样品都具有对于 LTC 有机硅体系来说非常的粘附性能)的擦掉值。所以, 在标准玻璃纸的情况下, 由于有机硅体系对所述基材的差的粘附性, 不能使用 LTC 有机硅; 相反, LTC 有机硅可以用于通过本发明报告的方法生产的玻璃纸。

[0097] 表 1

样品	STD	EX1	EX2
擦掉值	18%	96%	97%

[0098] 实施例 4:

有机硅锚定对有机硅配制物中的催化剂(即:铂)的量的依赖性

对于用于脱膜工业的热固化有机硅体系, 使用的催化剂为铂的有机金属化合物。由于铂的高价格, 对于减少其在有机硅配制物中的量有强烈的兴趣。当使用减少的量的催化剂时, 观察到的第一个问题是有机硅对基材的差的锚定。

[0099] 通过在有机硅配制物中使用两种不同量的催化剂, 使用标准有机硅配制物硅化了标准玻璃纸(STD)和通过实施例 1(EX1)和实施例 2(EX2)中报道的方法生产的玻璃纸, 并且测试了所述有机硅在不同的基材上的锚定。为了评估所述有机硅锚定, 进行了擦掉测试(在实施例 3 中记述的)。使用了以下有机硅配制物来进行测试:

标准有机硅配制物浴:

聚合物:11367 (来自 Bluestar) — 50g

交联剂:12031 (来自 Bluestar) — 2.9g

催化剂(60 ppm 的铂);12070 (来自 Bluestar) — 1.56g; 或(30 ppm 的铂);12070—0.78g

沉积量:0.9 g/m²

于 160°C 在通风的干燥窖中交联 10 秒。

[0100] 如可以在表 2 中观察到的, 当所述有机硅配制物包含 60ppm 的铂时, 对于所有样品都获得了令人满意的有机硅锚定率。相反, 当所述铂的量降低至 30ppm 时, 样品 EX1 和 EX2 的有机硅锚定仍然非常好, 但 STD 的锚定变差。

[0101] 表 2

	STD	EX1	EX2
擦掉 (60ppm 的铂)	90%	95%	98%
擦掉 (30ppm 的铂)	54%	91%	93%

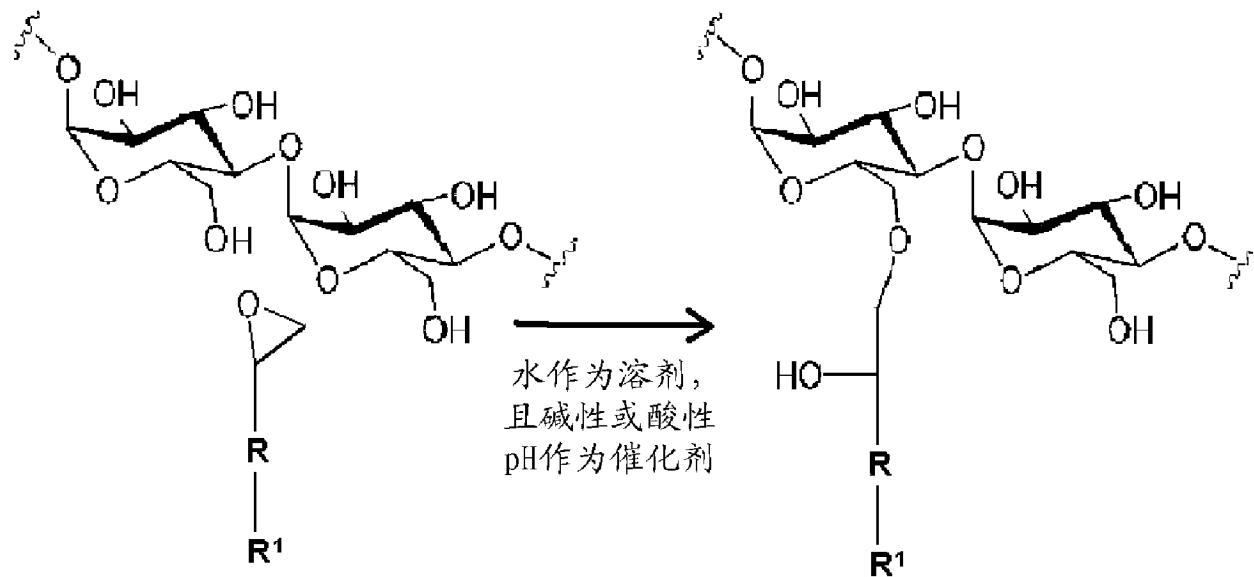


图 1

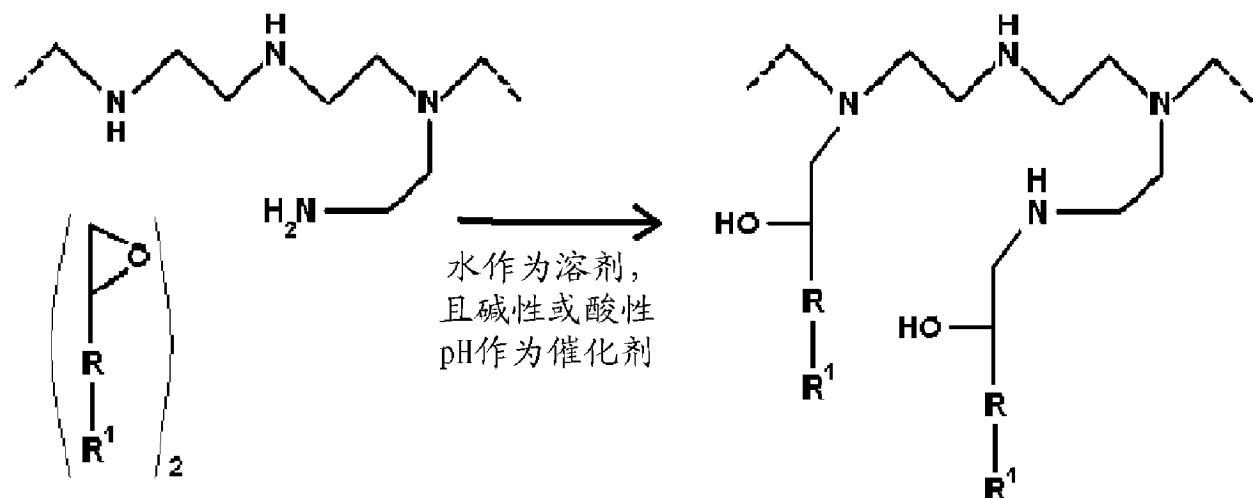


图 2