

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08F 2/28
C08F 8/00
C08G 69/48
C08G 73/00
D21H 21/20
D21H 17/55



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 00814795.7

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1216915C

[22] 申请日 2000.11.14 [21] 申请号 00814795.7
[30] 优先权
[32] 1999.11.19 [33] EP [31] 99850174.6
[32] 1999.11.19 [33] US [31] 60/166,564
[86] 国际申请 PCT/SE2000/002233 2000.11.14
[87] 国际公布 WO2001/036491 英 2001.5.25
[85] 进入国家阶段日期 2002.4.24
[71] 专利权人 阿克佐诺贝尔公司
地址 荷兰阿纳姆
[72] 发明人 M·格泽斯基 C·比尔曼
H·J·玛切利 A·安德森
审查员 寿建宏

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 任宗华

权利要求书 2 页 说明书 17 页

[54] 发明名称 湿强度剂和其生产方法
[57] 摘要

本发明涉及生产湿强度剂的方法，包括：第一步将含氮聚合物与疏水化合物反应形成在聚合物上的疏水侧链取代基，第二步将所得疏水含氮聚合物与交联剂反应形成阳离子含氮树脂，第三步通过将一种或多种烯属不饱和单体在形成的湿强度树脂存在下乳液聚合形成颗粒。本发明还涉及湿强度剂和树脂。本发明进一步涉及所述试剂和树脂在纤维素悬浮液、生产纸(优选棉纸)中的用途，并涉及包括湿强度树脂或试剂的纸，优选棉纸。

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

1. 制备湿强度剂的方法，其特征在于包括第一步将聚氨基酰胺或多胺与含 6-40 碳原子的疏水化合物反应形成在聚氨基酰胺或多胺上的疏水侧链取代基，第二步将所得疏水聚氨基酰胺或多胺与交联剂反应形成聚氨基酰胺或多胺阳离子含氮树脂，第三步通过将一种或多种烯属不饱和单体在形成的湿强度树脂存在下乳液聚合形成颗粒。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于第一步为插烯物加成或烷基化，其中疏水化合物选自(甲基)丙烯酸烷基酯、烷基(甲基)丙烯酰胺、烷基磺酸酯、烷基硫酸酯、重氮化合物、醚或环氧化物或其混合物。

3. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于疏水化合物包括具有 8-40 个碳原子的疏水链。

4. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于疏水化合物包括含至少一个杂原子的原子的链。

5. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于交联剂为表氯醇。

6. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于单体选自苯乙烯，丁二烯，烷基(甲基)丙烯酸酯，烷基(甲基)酰胺，(甲基)丙烯腈，乙酸乙烯酯，或乙烯基酰胺，或其混合物或衍生物。

7. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于疏水化合物为饱和化合物或不饱和化合物，得到具有饱和侧链取代基的聚氨基酰胺或多胺。

8. 通过权利要求 7 所述的方法获得的湿强度剂。

9. 根据权利要求 1 的方法制备的湿强度剂，其特征在于它包括含有 6-40 个碳原子的疏水饱和侧链取代基和衍生自交联剂的基团的聚氨基酰胺或多胺的湿强度树脂；和聚合物颗粒。

10. 根据权利要求 9 的湿强度剂，其特征在于疏水侧链取代基包括与聚氨基酰胺或多胺的氮原子通过包括 6-40 个碳原子的原子链连接的疏水基团。

11. 根据权利要求 8-10 任何一项的湿强度剂，其特征在于疏水侧链取代基选自(甲基)丙烯酸烷基酯、烷基(甲基)丙烯酰胺、烷基磺酸酯、

烷基硫酸酯、重氮化合物、醚或环氧化物或其混合物的衍生物。

12. 生产棉纸的方法，包括将根据权利要求1的方法制备的湿强度剂加入纤维素水悬浮液中，所述湿强度剂包括具有含6-40碳原子的疏水侧链取代基的聚氨基酰胺或多胺。

13. 根据权利要求12的方法，其中湿强度剂的加入量为5至50 kg/吨干燥纤维素纤维。

14. 根据权利要求12的方法，其中湿强度剂的加入量为15至50 kg/吨干燥纤维素纤维。

15. 根据权利要求12的方法，其中湿强度剂的加入量为25至50 kg/吨干燥纤维素纤维。

16. 根据权利要求12的方法，其中将干强度试剂与湿强度剂一起加入。

17. 根据权利要求12的方法，其中生产的棉纸具有低于70 g/m²的克数。

18. 包括根据权利要求1的方法制备的湿强度剂的棉纸，所述湿强度剂包括具有含6-40碳原子的疏水侧链取代基的聚氨基酰胺或多胺。

19. 根据权利要求18的棉纸，其中该棉纸包括5至50 kg/吨干燥纤维素纤维的湿强度树脂或试剂。

20. 可通过权利要求12-17任何一项的方法获得的包括湿强度剂的棉纸。

21. 可通过权利要求1-7任何一项的方法获得的湿强度剂用于生产纸的用途。

湿强度剂和其生产方法

本发明涉及纸湿强度剂和生产该强度剂的方法。本发明进一步涉及生产纸的方法，该方法包括将纸湿强度剂加入含水纤维素悬浮液中，并涉及包括纸湿强度剂的纸。此外，本发明涉及将纸湿强度剂作为含水纤维素悬浮液的添加剂的用途。

发明背景

在造纸领域，湿强度剂如基于表氯醇的树脂（例如聚氨基酰胺表氯醇树脂）已长时间用于增强纸的强度。这些树脂公开于 US 3,700,623 和 US 3,772,076 中。纸的湿强度涉及在使用时，特别是在湿条件下使用时其保持物理完整性及耐撕裂、破裂和撕碎的能力。湿强度纸，特别是棉纸的一个重要性能是柔韧性。柔韧性可描述为纸沿皮肤保持或摩擦时感觉到的触觉。

US 5,200,036 公开了一种提供具有增强湿强度的纸的湿强度剂。将阳离子聚氨基酰胺表氯醇树脂通过引入可聚合不饱和烃部分改性，由此对其提供烯属不饱和侧链取代基。然后将该树脂加入形成胶体的单体中，由此出现共聚，结果在树脂的可聚合不饱和烃部分与形成胶乳的单体之间形成键。该反应通过加入乳化剂促进，由此获得形成的胶乳颗粒的所需悬浮液。上述类型的树脂颗粒还被用作乳化剂。通常这些树脂用作唯一乳化剂时效果不足，因此将这些乳化剂与另外的化合物并用。

US 5,314,721 公开了制备包括基于阳离子聚氨基酰胺的树脂的乙烯基聚合物分散体的方法，所述阳离子聚氨基酰胺的末端基团已被具有至少 7 个碳原子并衍生自单羧酸的长链脂族烃基取代。获得的产品被用作上浆剂。

US 4,416,729 公开了制备湿强度添加剂的方法，包括将线性聚酰氨基胺与 α , β -烯属不饱和羧酸化合物接触形成取代聚酰氨基胺，将该

取代的聚酰氨基胺与多胺接触形成带有侧链胺基的支化聚酰氨基胺,和将该支化聚酰氨基胺与表卤醇接触由此在支化聚酰氨基胺上形成侧链可固化的铵部分。US 4,416,729 未公开将制备的湿强度添加剂用于生产棉纸的用途。

尽管上述基于表氯醇的树脂在某些应用中显示足够的湿强度和乳化性能,还需要能够提供进一步和改进的纸湿强度剂和提供这些试剂的方法。还需要能够提供显示改进的柔韧性能的湿强度树脂和试剂。此外,需要能够提供具有改进的乳化性能的另一一些树脂。

本发明

根据本发明,可通过含聚合物颗粒和在湿强度树脂上提供侧链取代基的疏水烃基团的组合物获得用于纸的另一些和改进的湿强度剂。还发现生产这些湿强度树脂和试剂的新方法。还发现,通过本发明方法生产的湿强度剂和树脂使纸具有改进的柔韧性,而对吸收性能无不利影响。

更具体地,本发明涉及包括聚合物颗粒和湿强度树脂的纸湿强度剂,所述湿强度树脂包括具有疏水侧链取代基的阳离子含氮聚合物。本发明进一步涉及生产纸湿强度剂的方法,包括:第一步将含氮聚合物与疏水化合物反应提供具有疏水侧链取代基的含氮聚合物,第二步将所得产品与交联剂反应形成阳离子湿强度树脂,第三步将一种或多种烯属不饱和单体在形成的湿强度树脂存在下乳液聚合。此外,本发明涉及可由上述方法获得的纸湿强度剂。本发明还涉及一种新的湿强度树脂和根据这里描述两个第一步骤制备湿强度树脂的方法。本发明还涉及包括将纸湿强度树脂或试剂加入纤维素悬浮液中的生产纸的方法和纸湿强度树脂或试剂用于生产纸的用途。本发明还涉及包括纸湿强度树脂和试剂的纸。本发明进一步由所附权利要求定义。

本发明提供具有赋予纸改进的湿强度的性能的树脂和试剂。本发明还提供一种用于制备湿强度树脂和试剂的简单、方便和有效的合成途径。因此,可以高收率制备本发明的湿强度树脂和试剂。

本发明还提供可生产具有增强的柔韧性能的纸的湿强度树脂和试

剂。纸片材的柔韧性可借助相对湿强度值表征,该相对湿强度值借助湿拉伸指数与干燥拉伸指数之间的比例按照公式 $RWS(\text{百分比}) = (WS/DS) \times 100$ 表征,其中 RWS 表示相对湿强度,WS 为湿拉伸指数和 DS 为纸的干拉伸指数。因此 RWS 为纸的柔韧性测量值;RWS 越高,纸的柔韧性越高。本发明的湿强度树脂和试剂还提供改进的乳化性能并可用作唯一的乳化剂,而无须加入会带来不合适泡沫形成的另外的化合物。

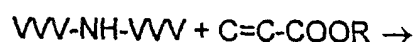
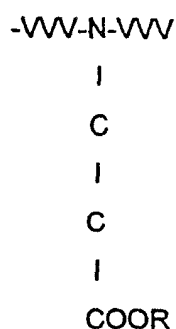
这里使用的术语“湿强度剂”是指与不含该试剂的纸相比能够赋予纸更好的湿强度性能的试剂。湿强度剂包括湿强度树脂。这里使用的术语“湿强度树脂”是指与不含该树脂的纸相比能够赋予纸更好的湿强度性能的树脂。

生产纸湿强度剂的方法包括:第一步将含氮聚合物与疏水化合物反应提供具有疏水侧链取代基的含氮聚合物,第二步将所得产品与交联剂反应形成湿强度树脂,第三步通过将一种或多种烯属不饱和单体在形成的湿强度树脂存在下乳液聚合形成颗粒。根据优选的实施方案,使在第一与第二步之间或在第二步后加入的具有至少 2 个仲和/或伯胺部分的多胺不反应。

含氮聚合物合适地为聚氨基酰胺、多胺或其它含氮聚合物。可使用构成多羧酸(合适地为二羧酸)与多胺的反应产品的聚氨基酰胺。术语“羧酸”是指包括羧酸衍生物如酸酐和酯。合适的多羧酸包括饱和或不饱和脂族或芳族二羧酸。多羧酸优选含低于 10 个碳原子。合适的多羧酸包括草酸、苹果酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸和其衍生物。也可使用这些化合物的混合物。合适的多胺包括聚亚烷基多胺,如二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、二亚丙基三胺等或其混合物。此外,可使用按照 EP 802 215A1(这里作为参考引入)公开的方法制备的任何聚氨基酰胺。含氮化合物的分子量合适地为 100 至 50000,优选 500 至 10000,多胺与多羧酸的比例合适地为 0.49:1 至 1.49:1,优选低于 1.3:1,例如 1.3:1 至 0.7:1。将二亚乙基三胺与己二酸合适地反应形成聚氨基酰胺。

使用的疏水化合物合适地可包含羧酸酯基或其衍生物。含氮聚合物

与疏水化合物之间的疏水化反应 (hydrophobation reaction) 可通过烷基化、插烯加成或其它反应来进行。插烯物加成可通过如下图示反应说明:



其中 VVV-NH-VVV 表示含氮聚合物部分, $\text{C}=\text{O}-\text{COOR}$ 表示含乙烯基的疏水化合物。疏水化合物的乙烯基基团, 即 $\text{C}=\text{C}$ 基团可与聚合物的氮原子反应。R 表示疏水化合物的疏水基团, 该基团可为烷基、链烯基、芳基、环烷基或环链烯基。一旦可使用插烯物反应, 则疏水化合物的乙烯基不饱和键在与聚合物的氮原子反应后变饱和。

根据一个优选实施方案, 疏水化合物为饱和化合物或不饱和化合物, 得到具有饱和侧链取代基的含氮聚合物。

疏水化合物可含有包含至多 40 个碳原子、优选 6 至 40 个碳原子, 和最优选 8 至 40 个碳原子的疏水基团。

疏水化合物的疏水链可通过可含至少一个杂原子的原子链, 通过共价键与含氮聚合物连接。

疏水化合物可选自(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸链烯基酯、烷基(甲基)丙烯酰胺、酯、醚、重氮化合物、羧酸、酸酐、环氧化物、烷基磺酸酯、烷基硫酸酯和混合物或其含疏水基团的衍生物, 优选选自(甲基)丙烯酸烷基酯、烷基(甲基)丙烯酰胺、烷基磺酸酯、烷基硫酸酯、重氮化合物、醚、或环氧化物或其混合物, 最优选选自(甲基)丙烯酸烷

基酯、烷基(甲基)丙烯酰胺或其混合物。例子合适地包括 α , β -不饱和酯或酰胺如丙烯酸月桂基酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸十二烷基酯、N-烷基(甲基)丙烯酰胺、N-烷氨基烷基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二烷氨基烷基(甲基)丙烯酰胺、N-烷氨基烷基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二烷氨基烷基(甲基)丙烯酸酯、己基氯、2-乙基己基氯、辛基氯、癸基氯、十二烷基氯、十六烷基氯、十八烷基氯、乙基环氧化物、丙基环氧化物、(正-、叔-、异-)丁基环氧化物、戊基环氧化物、己基环氧化物、2-乙基-己基环氧化物、辛基环氧化物、癸基环氧化物、十二烷基环氧化物、十六烷基环氧化物、十八烷基环氧化物、己烯、2-乙基-己烯、辛烯、癸烯、十二碳烯、十六碳烯和十八碳烯。

反应合适地在水、纯物质或在反应条件下能够至少部分溶解反应剂而不参加反应的其它溶剂, 例如有机溶剂如甲醇、乙醇、乙二醇或其类似物中进行。还可使用这些溶剂的混合物。反应优选在水中进行。含氮聚合物(按氨基 mol 计)与疏水化合物的摩尔比可为至少 1:1, 合适地为 2:1 至 99:1, 优选 3:1 至 40:1。反应温度可为约 25℃ 至约 150℃, 优选约 60 至约 90℃。

在第二步中, 将疏水化的含氮聚合物与交联剂反应。这里使用的术语交联剂或交联试剂是指具有交联树脂和/或与纤维素纤维形成键的性能的化合物。交联剂, 某些时候称为内连接剂(在 EP 802 215 A1 中, 描述了各种内连接剂, 这里作为参考引入)可合适地包括表卤醇如表氯醇; 二环氧化物, 二丙烯酸酯, 二甲基丙烯酸酯, 二丙烯酰胺和二甲基丙烯酰胺, 并使用其混合物或衍生物。优选使用表氯醇作为交联剂。

反应合适地在水溶液中、以纯态或通过使用除水外的其它溶剂如乙醇、丙醇或其类似物或其混合物进行。该溶剂合适地在使用的反应条件下不与反应剂反应。反应优选在水中进行。反应温度可为约 0℃ 至约 150℃, 优选约 4 至约 80℃。反应组合物中的疏水化含氮聚合物(按氨基 mol 计)与交联剂的摩尔比可为 10:1 至 1:10, 优选 2:1 至 1:2。

在本发明的第三步中, 该方法包括在这里的第二步骤后形成的湿强度树脂存在下乳液聚合一种或多种烯属不饱和单体。这些单体可选自苯

乙烯, 丁二烯, 乙酸乙烯酯, 乙烯基酰胺, 烷基(甲基)丙烯酰胺, 烷基(甲基)丙烯酸酯, 例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油基丁基酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯, (甲基)丙烯腈; 异戊二烯, 或 1,6-己二醇二丙烯酸酯, 或其混合物或衍生物。作为聚合工艺的结果, 形成的湿强度树脂可固定到形成的聚合物颗粒上, 得到湿强度剂。作为聚合反应的引发剂, 可使用常规引发剂。例如, 可使用 Wako VA 044。引发剂优选为水溶性的。在乳液聚合反应中, 湿强度树脂在形成颗粒期间起到乳化剂的作用。形成的颗粒可由一种上面列举的不饱和烯属可聚合单体或其混合物组成。该反应优选在水, 有机溶剂如乙醇、丙醇或其类似物, 或有机溶剂的混合物或水与有机溶剂的混合物中进行。反应温度可为 4℃ 至约 150℃, 优选约 30 至约 90℃。树脂与单体的重量比可为 100:1 至 1:100, 合适地为 10:1 至 1:50。

反应还涉及制备湿强度树脂的方法, 包括如上所述的方法的第一和第二步。

本发明还涉及包括聚合物颗粒和湿强度树脂的湿强度剂, 该湿强度树脂包括具有饱和疏水侧链取代基和交联剂衍生物的阳离子含氮聚合物。

聚合物颗粒可由上述聚合单体形成。单体优选选自苯乙烯、丙烯酸酯和其混合物或衍生物。

阳离子含氮聚合物具有饱和疏水侧链取代基和与聚合物的氮原子连接的交联剂的衍生物。

合适的含氮聚合物的例子包括可按如上所述制备的或按照本领域公知的常规方法制备的公知工业产品。合适的含氮聚合物的例子包括聚氨基酰胺、烷基聚胺、聚亚胺和聚乙烯基胺。

疏水饱和侧链取代基与含氮聚合物的氮原子连接。术语疏水侧链取代基这里包括例如含可借助共价键通过杂原子与含氮聚合物的氮原子连接的疏水直链或支化烃链的疏水基团。疏水基团还可包括环链(包括环烃)。在疏水基团概念中还包括直链、支化和环烃的组合。

疏水侧链的疏水基团可含至多 40 个碳原子，优选 6-40 个碳原子，最优选 8-40 个碳原子。

疏水侧链取代基可衍生自，例如（甲基）丙烯酸烷基酯、烷基（甲基）丙烯酰胺、酯、醚、重氮化合物、羧酸、酸酐、环氧化物、烷基磺酸酯、或烷基硫酸酯、或其含疏水基团的衍生物，优选衍生自（甲基）丙烯酸烷基酯、烷基（甲基）丙烯酰胺、烷基磺酸酯、烷基硫酸酯、重氮化合物、醚、或环氧化物或其混合物，最优选衍生自（甲基）丙烯酸烷基酯、烷基（甲基）丙烯酰胺或其混合物。

具体例子包括衍生自如下物质的取代基： α , β -不饱和酯或酰胺如丙烯酸月桂基酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸十二烷基酯、N-烷基（甲基）丙烯酰胺、N-烷氨基烷基（甲基）丙烯酰胺、N,N-二烷氨基烷基（甲基）丙烯酰胺、N-烷氨基烷基（甲基）丙烯酸酯、N,N-二烷氨基烷基（甲基）丙烯酸酯、烷基磺酸酯、烷基硫酸酯、己基氯、2-乙基己基氯、辛基氯、癸基氯、十二烷基氯、十六烷基氯、十八烷基氯、乙基环氧化物、丙基环氧化物、（正-、叔-、异-）丁基环氧化物、戊基环氧化物、己基环氧化物、2-乙基-己基环氧化物、辛基环氧化物、癸基环氧化物、十二烷基环氧化物、十六烷基环氧化物、十八烷基环氧化物、己烯、2-乙基-己烯、辛烯、癸烯、十二碳烯、十六碳烯和十八碳烯。

其它合适取代基可衍生自含选自烷基、链烯基、芳烷基或芳链烯基的基团的取代丁二酸酐，和乙烯酮二聚体或多聚体。合适取代基的一些例子可衍生自 W098/39376（这里作为参考引入）中公开的化合物。

交联剂的衍生物可与含氮聚合物连接，这有可能对含氮聚合物和/或纤维素纤维形成键。交联剂的衍生物可衍生自表卤醇如表氯醇，二环氧化物，二丙烯酸酯，二甲基丙烯酸酯，二丙烯酰胺和二甲基丙烯酰胺，或可使用其混合物或衍生物。交联剂优选衍生自表氯醇。

根据一个优选的实施方案，阳离子含氮聚合物为具有饱和疏水侧链的聚氨基酰胺-表氯醇树脂或聚胺-表氯醇树脂。阳离子树脂的至少 10 % 至优选至多约 100 % 的氮原子合适地包括阳离子基团。该树脂的至多 100 %，优选至多 50 %、最优选 5-30 % 的氮原子合适地包括疏水基团。

湿强度剂合适地包括溶于溶剂中的聚合物颗粒和湿强度树脂的组合物，湿强度剂优选包括含水组合物。该含水组合物的固含量合适地为 5-50 重量%。

本发明进一步涉及如上所述的湿强度树脂。

本发明还涉及上述纸湿强度树脂和试剂用于生产纸、优选棉纸的用途。该用途包括将树脂或试剂加入含纤维素纤维的含水悬浮液中。加入干燥纤维素纤维中的树脂量可为任何比例，合适地为 1-70、优选 5-50，更优选 15-50，和最优选 25-50 kg/吨干燥纤维素纤维。生产的纸的 grammage 合适地低于约 70 g/m²，优选低于约 60 g/m²，最优选低于 40 g/m²。纸湿强度树脂和试剂优选以包括树脂、水和任选的乳化颗粒的水分散体形式生产。然后可将该分散体加入含水纤维素悬浮液中以处理形成纸的纤维素纤维。还可将纸湿强度树脂和试剂加入生产的纸中，并由此提供对纸进行表面处理。此外，还可将湿强度树脂或试剂与本领域已知的通常用于生产纸的其它化学品如上浆剂、软化剂、助留剂、脱水剂、干强度剂、电荷控制剂或任何其它常规化学试剂如瓜尔胶、羧甲基纤维素、聚丙烯酰胺、聚苯乙烯一起加入。此外，可将 WO 97/37080 中描述的常规填料，如粘土、碳酸钙、二氧化钛、滑石、硅酸铝、硫酸钙、硅酸钙等加入其中。此外，可将湿强度剂按任何比例加入含纤维素纤维的悬浮液中。在将湿强度树脂或试剂加入含水纤维素悬浮液之前，可借助离子交换、电渗析、酶处理、过滤、蒸汽汽提等对含树脂或试剂的含水分散体进行毒副产品脱除，以便不将任何有毒产品，如氯丙二醇、二氯丙醇加入纤维素悬浮液中。这些方法进一步描述于例如 EP 666 242 A1、EP 510 987A1 和 WO 92/22601 中。

本发明进一步涉及生产纸，优选棉纸的方法，包括将如上所述并在这里列举的纸湿强度树脂和/或试剂加入含水纤维素悬浮液中。本发明还涉及包括如上所述并在这里列举的湿强度树脂和/或试剂的纸，优选棉纸。棉纸通常是指诸如用作个人卫生产品的脸、手和卫生间棉纸这样的物品，它主要包括两种关键元素：由通常称为棉纸的平面材料形成的基材和负载在基材上的软化剂。对此，棉纸还包括居家和工业应用物品，

如借助厨具辊等擦拭物体。该棉纸通常由其中已加入湿强度剂的纤维素纤维水悬浮液生产。然后将该含纤维素纤维的水悬浮液合适地借助真空脱水和压缩操作如反向机械元件（例如圆筒辊）合适地脱水至约 7% 至 25% 水的浓度，由此获得含湿纤维素纤维的纸卷。将该脱水的纸卷在传递期间进一步压制，并借助本领域已知的流动转鼓装置如 Yankee 干燥器合适地干燥。还可将真空施加到纸卷以及 Yankee 干燥器转鼓上，由此在转鼓之间任选地导致另外的挤压，如此形成棉纸结构。基材可由单层棉纸组成或可包括两层或多层棉纸的层压制品。在任一情况下，由于基材由棉纸形成，因此认为它相对于在其主平面的尺寸相当薄。由于相当薄的平面材料，该基材将具有两个主表面。棉纸的四个主要物理属性是其强度，其柔韧度，其吸收性（特别是对含水体系的），和其耐棉碱性（特别是润湿时的耐棉碱性），如 W095/01478 中进一步描述的。生产棉纸的生产方法进一步描述于 W095/01478 中，这里作为参考引入。棉纸的更具体应用包括接受和容纳来自人体的排出物，其可用于擦拭人体的部分以除去来自人体的物质，并可用于在其上沉积物质。本发明的纸湿强度树脂或试剂合适地具有含 6-40 个碳原子、优选 8-40 个碳原子的疏水侧链。疏水侧链可衍生自（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酸链烯基酯、烷基（甲基）丙烯酰胺、酯、醚、重氮化合物、羧酸、酸酐、环氧化物、烷基磺酸酯、烷基硫酸酯和混合物或其含疏水基团的衍生物，优选选自（甲基）丙烯酸烷基酯、烷基（甲基）丙烯酰胺、烷基磺酸酯、烷基硫酸酯、重氮化合物、醚、或环氧化物或其混合物，最优选选自（甲基）丙烯酸烷基酯、烷基（甲基）丙烯酰胺或其混合物。其它合适的疏水侧链可衍生自含选自烷基、链烯基、芳烷基或芳链烯基的基团的取代丁二酸酐，和乙烯酮二聚体或多聚体。合适疏水侧链的另一些例子可衍生自例如 W098/39376、US 9,922,243（这里作为参考引入）中公开的疏水化合物。生产的棉纸的克数（grammage）合适地低于约 70 g/m²，优选低于约 60 g/m²，最优选低于 40 g/m²。加入特定量的干燥纤维素纤维中的树脂或试剂量可为任何比例，合适地为约 1 至约 70 kg/吨干燥纤维素纤维、优选约 5 至约 50，更优选约 15 至约 50，和最优选约 25 至

约 50 kg/吨干燥纤维素纤维。按照一个优选的实施方案, 可将另外的干强度剂如淀粉、瓜尔胶、羧甲基纤维素(CMC)或合成干强度剂如阴离子或两性聚丙烯酰胺与本发明的纸湿强度剂树脂或试剂一起加入, 尽管加入纤维素水悬浮液中的本发明纸湿强度树脂或试剂的量为约 5 至约 50 kg/吨干燥纤维素纤维。为调节生产的棉纸的合适干强度, 本领域熟练技术人员可合适地选取疏水湿强度树脂或试剂以获得所需的棉纸, 由此可通过将合适量的树脂或试剂加入水悬浮液中控制棉纸的湿强度。如此可容易实现具有高相对湿强度的棉纸。

本发明如此进行了描述, 显而易见的是, 这些实施方案可按很多方式进行变化。这些变化被认为不离开本发明的精神和范围, 本领域熟练技术人员显而易见的这些变化认为包括在权利要求的范围内。尽管下面的实施例提供反应的更详细描述, 但这里可公开如下的一般原则。下面的实施例进一步说明本发明如何实施, 而不是限制本发明的范围。

实施例 1

聚氨基酰胺(以下称为 PAIM)(由己二酸和二亚乙基三胺生产)与疏水化合物反应(插烯物加成): 将 240 g (0.60 氨基-mol 当量) PAIM (53% 水溶液) 和 27.3 g (0.15 mol) 丙烯酸 2-乙基己酯 (2-EHAc) 在 80℃ 下加热 6 小时 30 min。然后, 加入 176 g 水并将溶液冷却至室温。丙烯酸酯的转化率为 99.7%。

将 307 g 上述疏水 PAIM 溶液与 30 ml 表氯醇 (ECH) 在 6℃ 下反应 6 min。然后升高温度直至达到 20℃。接着升高温度直至达到 50℃ 和粘度 120 mPa s, 此时加入 155 ml 水并将温度调节至 65℃, 以使粘度达到 120 mPa s。通过加入 11 ml 硫酸 (50%) 调节 pH 至 3.5 使反应结束。

乳液聚合: 树脂与苯乙烯的比例为 1:2。

将 47 g 上述生产的湿强度树脂、104 g 水和 1.5 ml 消泡剂 (10% 水溶液) 的溶液用氮气净化。然后将温度升至 50℃, 此时将 0.5 g Wako VA 044 和 1 ml 苯乙烯加入该溶液中。10 分钟后, 加入另外的苯乙烯

(总量:25 g)。在 50℃ 下 5 h 后, 将温度升至 70℃, 将溶液在此温度下保持 1 小时。

实施例 2

聚氨基酰胺(以下称为 PAIM)与丙烯酸 2-乙基己酯(2-EHAc)反应(插烯物加成): 将 82 g (0.20 氨基-mol 当量) PAIM (52% 水溶液)、1.84 g (0.01 mol) 丙烯酸 2-乙基己酯 (2-EHAc) 和 43 g 水在 80℃ 下加热 2 小时。丙烯酸酯的转化率为 98.9%。

将 15.4 ml 表氯醇 (ECH) 在 6℃ 下在 6 min 内加入 125 g 上述疏水化 PAIM 溶液中。然后升高温度直至达到 20℃。接着升高温度直至达到 65℃ 和粘度 120 mPa s, 此时加入 86 ml 水。将温度升高至 65℃, 并保持在 65℃ 下直至粘度达到 120 mPa s。通过加入 11 ml 硫酸 (50%) 调节 pH 至 3.5 使反应结束。

乳液聚合: 树脂与苯乙烯的比例为 1:0.5。将 88.5 g 上述湿强度树脂、92 g 水和 1.5 ml 消泡剂 (10% 水溶液) 的溶液用氮气净化。将温度升至 45℃。加入 0.04 g Wako VA 044 和 2 ml 苯乙烯。然后将温度升至 50℃。10 分钟后, 加入另外的苯乙烯 (总量:12 g)。在 50℃ 下 3 h 后, 将反应混合物冷却至室温。

实施例 3

将 260 g (0.65 氨基-mol 当量) PAIM (53% 水溶液) 和 25% 41.0 g (0.16 mol) 丙烯酸十二烷基酯(插烯物加成)在 80℃ 下加热 4 h 30 min。随后加入 211 g 水, 然后将该混合物冷却至室温。

然后将 302 g 上述疏水化 PAIM 与 30 ml (0.20 mol) 表氯醇 (ECH) 在 6℃ 下反应 4 min。然后升高温度直至达到 20℃。接着升高温度直至达到 50℃ 和粘度 120 mPa s。接着加入 185 ml 水, 将温度升至 65℃, 并保持此温度直至粘度达到 120 mPa s。通过加入 10 ml 硫酸 (50%) 调节 pH 至 3.5 使反应结束。

乳液聚合: 树脂与苯乙烯的比例为 1:1。将 75.0 g 上述湿强度树

脂、100 ml 水和 1 ml 消泡剂（10% 水溶液）的溶液用氮气净化。将温度升至 50℃，此时加入 30 mg Wako VA 044 和 1 ml 苯乙烯。10 分钟后，加入另外的苯乙烯（总量：20.5 g）。在 50℃ 下 5 h 后，将温度升至 70℃，在此温度下保持 1 小时。

实施例 4

在乳液聚合中，用丙烯酸丁酯代替苯乙烯。将 75 g 实施例 3 的湿强度树脂（13% 固体）和 1.5 g 消泡剂（10% 水溶液）用氮气净化。将温度升至 45℃。然后加入 0.03 g Wako VA 044 和 2 ml 丙烯酸丁酯，此时温度升至 50℃。10 分钟后，加入苯乙烯（总量：14.2 ml）。在 50℃ 下 2h 50min 后，将温度升至 70℃，在此温度下保持 1 小时。

实施例 5

将 25% 丙烯酸 2-乙基己酯用于使 PAIM 疏水。乳液聚合：将 121g 实施例 1 的湿强度树脂（28% 固体）、131g 水和 1 ml 消泡剂（10% 水溶液）用氮气净化。将温度升至 45℃。然后加入 0.04 g Wako VA 044 和 2 ml 单体混合物（苯乙烯：1,6-己二醇二丙烯酸酯 = 0.375：.125），此时在 10 min 内将温度升至 50℃。然后加入单体混合物（总量：17 g）。在 50℃ 下 3h 后，将反应混合物冷却至室温。

实施例 6

将 25% 丙烯酸 2-乙基己酯用于使 PAIM 疏水。使用苯乙烯与丙烯酸叔丁酯 (0.45:0.05) 的单体混合物。乳液聚合：将 121g 实施例 1 的湿强度树脂（28% 固体）、131g 水和 1 ml 消泡剂（10% 水溶液）的溶液用氮气净化。将温度升至 45℃。然后加入 0.04 g Wako VA 044 和 2 ml 单体混合物（苯乙烯：丙烯酸叔丁酯 = 0.45:0.05），并将温度在 10 min 内升至 50℃。然后加入单体混合物（总量：17.0 g）。在 50℃ 下 3h 后，将反应混合物冷却至室温。

实施例 7

将 630 g (1.67 氨基-mol 当量) PAIM (56% 水溶液) 和 12% (0.2 mol) 丙烯酸十二烷基酯 (插烯物加成) 在 80℃ 下加热 6 h. 随后加入 326 g 水, 然后将该混合物冷却至室温. 丙烯酸酯转化率为: >99%.

然后将 1005 g 上述疏水化 PAIM 与 155 g (1.68 mol) 表氯醇(ECH) 在 6℃ 下反应 4 min. 然后升高温度直至达到 20℃. 接着升高温度直至达到 50℃ 和粘度 120 mPa s. 接着加入 287 ml 水, 将温度升至 65℃, 并保持此温度直至粘度达到 100 mPa s. 通过加入 50 ml 硫酸 (50%) 和 513 ml 水调节 pH 至 3.5 使反应结束.

实施例 8

将 309.5 g (0.81 氨基-mol 当量) PAIM (55% 水溶液) 和 15% (0.12 mol) 苄基氯 (烷基化反应) 在 60℃ 下加热 6 h. 随后将该混合物冷却至室温.

然后将 125.5 g 上述疏水化 PAIM 与 17.7 g (0.19 mol) 表氯醇 (ECH) 在 6℃ 下反应 4 min. 然后升高温度直至达到 20℃. 接着升高温度直至达到 50℃ 和粘度 120 mPa s. 接着加入 33 ml 水, 将温度升至 65℃, 并保持此温度直至粘度达到 100 mPa s. 通过加入 6 ml 硫酸 (50%) 调节 pH 至 3.5 使反应结束.

实施例 9

将 350 g (0.91 氨基-mol 当量) PAIM (55% 水溶液) 和 15% (0.14 mol) 2-乙基己基缩水甘油醚 (烷基化反应) 在 60℃ 下加热 7.5 h. 随后将该混合物冷却至室温.

然后将 130.4 g 上述疏水 PAIM 与 17.7 g (0.19 mol) 表氯醇 (ECH) 在 6℃ 下反应 4 min. 然后升高温度直至达到 20℃. 接着升高温度直至达到 50℃ 和粘度 120 mPa s. 接着加入 33 ml 水, 将温度升至 65℃, 并保持此温度直至粘度达到 100 mPa s. 通过加入 5.7 ml 硫酸 (50%) 调节 pH 至 3.5 使反应结束.

实施例 10

将 274 g (0.71 氨基-mol 当量) PAIM (55% 水溶液) 和 3.8% (0.027 mol) 烷基乙烯酮二聚体 (C18-链) 在 60℃ 下加热 6 h。随后将该混合物冷却至室温。

然后将 127.2 g 上述疏水 PAIM 与 17.7 g (0.19 mol) 表氯醇 (ECH) 在 6℃ 下反应 4 min。然后升高温度直至达到 20℃。接着升高温度直至达到 50℃ 和粘度 120 mPa s。接着加入 33 ml 水, 将温度升至 65℃, 并保持此温度直至粘度达到 100 mPa s。通过加入 5.7 ml 硫酸 (50%) 调节 pH 至 3.5 使反应结束。

实施例 11

将 274 g (0.71 氨基-mol 当量) PAIM (55% 水溶液) 和 5% (0.036 mol) 链烯基丁二酸酐 (C18-链) 在 60℃ 下加热 6 h。随后将该混合物冷却至室温。

然后将 124.3 g 上述疏水 PAIM 与 17.7 g (0.19 mol) 表氯醇 (ECH) 在 6℃ 下反应 4 min。然后升高温度直至达到 20℃。接着升高温度直至达到 50℃ 和粘度 120 mPa s。接着加入 33 ml 水, 将温度升至 65℃, 并保持此温度直至粘度达到 100 mPa s。通过加入 5.7 ml 硫酸 (50%) 调节 pH 至 3.5 使反应结束。

实施例 12

将 185.4 g (0.48 氨基-mol 当量) PAIM (54% 水溶液) 和 10% (0.048 mol) 己二醇二丙烯酸酯 (90%) 在 80℃ 下加热 4.5 h。随后将该混合物冷却至室温。丙烯酸酯转化率为: >99%。

然后将 124.0 g 上述疏水化 PAIM 与 17.7 g (0.19 mol) 表氯醇 (ECH) 在 6℃ 下反应 4 min。然后升高温度直至达到 20℃。接着升高温度直至达到 50℃ 和粘度 120 mPa s。接着加入 33 ml 水, 将温度升至 65℃, 并保持此温度直至粘度达到 100 mPa s。通过加入 5.7 ml 硫酸

(50%) 调节 pH 至 3.5 使反应结束。

应用试验

在动态片材成形器“Formette”上制备纸张。将由 35% CTMP 和 65% TCF 组成的配料精制至 25° SR。将该纸在 105℃ 下人工固化 10 min, 然后按照 DIN 5312 处理该纸。拉伸试验按照 DIN 53112 中的描述进行。为进行湿拉伸试验, 室温下浸湿该纸 60 分钟。为进行对比, 还给出通过用常规聚氨基酰胺表氯醇树脂制备的纸的数据。还注意到下表 1-4 中给出的纸张已在三个不同场合采用不同加入量的湿强度试剂进行了试验。在实施例 1-6 中, 加入 20 kg 湿强度剂/吨纤维素纤维。纸克数为 55 g/m²。在实施例 7-12 中, 纸克数为 30 g/m², 湿强度树脂的加入量为 15、20 和 30 kg/吨纤维素纤维。根据上面的结果, 相对强度的观察值在各情况下变化。因此已在各种情况下测量参考树脂, 即常规树脂, 如下表 1-4 所示。从实施例可以看出, 在相同加入量下与用作参考的常规树脂相比湿强度树脂和试剂显示优异的效果。

表 1

样品	干燥拉伸指数 Nm/g	湿拉伸指数 Nm/g	相对湿强度 %
常规树脂	49	13	27
实施例 1 湿强度乳液	37	14	37
实施例 2 湿强度乳液	51	15	30
实施例 3 湿强度树脂	37	12	32
实施例 3 湿强度乳液	37	13	34
实施例 4 湿强度乳液	33	12	36
实施例 5 湿强度乳液	35	11	31
实施例 6 湿强度乳液	37	12	33

表 2

样品 15 kg/吨纸	干燥拉伸指数 Nm/g	湿拉伸指数 Nm/g	相对湿强度 %
常规树脂	40.3	9.7	23.9
实施例 7 湿强度树脂	31.6	9.3	29.5
实施例 8 湿强度树脂	38.3	11.0	28.7
实施例 9 湿强度树脂	33.6	9.0	26.7
实施例 10 湿强度树脂	40.3	10.7	26.6
实施例 11 湿强度树脂	35.3	10.7	30.2
实施例 12 湿强度树脂	38.6	10.3	26.7

表 3

样品 20 kg/吨纸	干燥拉伸指数 Nm/g	湿拉伸指数 Nm/g	相对湿强度 %
常规树脂	41.6	10.3	24.8
实施例 7 湿强度树脂	31.6	9.3	29.5
实施例 8 湿强度树脂	38.0	10.8	28.5
实施例 9 湿强度树脂	35.0	10.0	28.6
实施例 10 湿强度树脂	39.3	11.0	28.0
实施例 11 湿强度树脂	35.0	11	31.4
实施例 12 湿强度树脂	37.3	10.7	28.6

表 4

样品	干燥拉伸指数	湿拉伸指数	相对湿强度
30 kg/吨纸	Nm/g	Nm/g	%
常规树脂	40.0	10.7	26.7
实施例 7 湿强度树脂	31.6	10.0	31.6
实施例 8 湿强度树脂	39.3	11.7	29.7
实施例 9 湿强度树脂	34.0	11.0	32.4
实施例 10 湿强度树脂	38.3	11.3	29.6
实施例 11 湿强度树脂	34.3	11.3	33.0