

## [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96107489.2

[45] 授权公告日 2002 年 3 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1080352C

[22] 申请日 1996.5.8 [24] 颁证日 2002.3.6

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

[21] 申请号 96107489.2

代理人 杨九昌

[30] 优先权

[32] 1995.5.8 [33] US [31] 439057

[73] 专利权人 赫尔克里斯有限公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 C·L·布伦加特 J·C·加斯特

J·J·张

[56] 参考文献

EP0624579	1994. 11. 1
US4317756	1982. 3. 1
US5032320	1991. 7. 1

审查员 祁建伟

权利要求书 5 页 说明书 19 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 2- 氧杂环丁酮施胶剂及其制备和应用

[57] 摘要

一种用于高级纸的施胶组合物及其制备方法和应用, 该组合物在 35℃时不呈固态, 它含有 2- 氧杂环丁酮化合物的混合物, 该化合物是含约 10—85% (摩尔)饱和脂肪酸和约 90—15% (摩尔) 不饱和脂肪酸的混合物的反应产物。用这种施胶组合物生产的纸在高速加工或复制操作时不存在机械进料问题。

## 权 利 要 求 书

1. 一种施胶组合物, 它在 35°C 时不呈固态, 它含有 2- 氧杂环丁酮化合物的混合物, 该化合物是含有(a)约 90-15 摩尔% 不饱和脂肪酸和(b)约 10-85 摩尔% 饱和直链脂肪酸的脂肪酸反应混合物的反应产物。
2. 根据权利要求 1 的施胶组合物, 它含有 2- 氧杂环丁酮化合物的混合物, 该化合物是含有(a)一种主要含有不饱和脂肪酸的原料和(b)一种主要含有饱和直链脂肪酸的原料的反应混合物的反应产物。
3. 一种制备权利要求 1 的 2- 氧杂环丁酮施胶组合物的方法, 该方法包括提供(a)不饱和脂肪酸和(b)饱和直链脂肪酸, 并将它们反应生成 2- 氧杂环丁酮施胶组合物, 该组合物在 35°C 时不呈固态, 并包含约 90 - 15 摩尔% 的不饱和脂肪酸和 10 - 85 摩尔% 饱和直链脂肪酸。
4. 一种制备权利要求 2 的 2- 氧杂环丁酮施胶组合物的方法, 该方法包括提供(a)至少一种主要含有不饱和脂肪酸的原料, (b)至少一种主要含有饱和直链脂肪酸的原料, 并将它们反应生成 2- 氧杂环丁酮施胶组合物, 该组合物在 35°C 时不呈固态, 并包含约 90 - 15 摩尔% 不饱和脂肪酸和 10 - 85 摩尔% 饱和直链脂肪酸。
5. 权利要求 1 的施胶组合物, 其中脂肪酸含有(a)约 80-40 摩尔% 的不饱和脂肪酸和(b)约 20-60 摩尔% 的饱和直链脂肪酸。
6. 根据权利要求 1 的施胶组合物, 其中的脂肪酸含有(a)约 70-45 摆尔% 的不饱和脂肪酸和(b)约 30-55 摆尔% 的饱和直链脂肪酸。
7. 权利要求 1、2、5 和 6 中任一项所述的施胶组合物, 其中的

组合物在 25 °C 时是液态。

8. 权利要求 1、2、5 和 6 中任一项所述的施胶组合物，其中的组合物 20°C 时是液态。

9. 权利要求 1、2、5 和 6 中任一项所述的施胶组合物，其中的脂肪酸是具有 6-26 个碳原子的单羧酸或单羧酸卤化物。

10. 权利要求 1、2、5 和 6 中任一项所述的施胶组合物，其中的脂肪酸是具有 16-18 个碳原子的单羧酸或单羧酸卤化物。

11. 权利要求 1、2、5 和 6 中任一项所述的施胶组合物，其中 (a) 饱和直链脂肪酸选自：十八碳烷酸、十四碳烷酸、十六碳烷酸、十七碳烷酸、十五碳烷酸、十碳烷酸(癸酸)、十一碳烷酸、十二碳烷酸(月桂酸)、十三碳烷酸、十九碳烷酸、二十碳烷酸和二十二碳烷酸及其酰基氯化物和它们的混合物，和 (b) 不饱和脂肪酸选自：油酸、亚油酸、十二碳烯酸、十四碳烯酸(肉豆蔻脑酸)、十六碳烯酸(棕榈油酸)、十八碳二烯酸(反亚油酸)、十八碳三烯酸(亚麻酸)、二十碳烯酸(顺-9-二十碳烯酸)、二十碳四烯酸(花生四烯酸)、二十二碳烯酸(芥酸)、二十二碳烯酸(巴西烯酸)和二十二碳五烯酸(鱈鱼酸)及其酰基氯化物和它们的混合物。

12. 权利要求 2 的施胶组合物，其中 (a) 不饱和脂肪酸原料含有至少约 70 摩尔% 的不饱和脂肪酸，(b) 饱和直链脂肪酸原料含有至少约 80 摩尔% 的饱和直链脂肪酸。

13. 权利要求 2 的施胶组合物，其中 (a) 不饱和脂肪酸原料含有至少约 90 摩尔% 的不饱和脂肪酸，(b) 饱和直链脂肪酸原料含有至少约 95 摩尔% 的饱和直链脂肪酸。

14. 权利要求 2、12 和 13 中任一项所述的施胶组合物，其中不饱和脂肪酸原料与饱和直链脂肪酸原料的摩尔比是约 1:1-4:1。

15. 权利要求 1、2、5 和 6 中任一项所述的施胶组合物，其中

反应混合物另外还含有(c)一种具有6-44个碳原子的烷基二羧酸。

16. 权利要求1、2、5和6中任一项所述的施胶组合物，其中反应混合物还含有(c)具有8-36个碳原子的烷基二羧酸。

17. 权利要求1、2、5和6中任一项所述的施胶组合物，其中反应混合物还含有(c)具有9-10个碳原子的烷基二羧酸。

18. 权利要求1、2、5和6中任一项所述的施胶组合物，其中的2-氧杂环丁酮化合物是二聚体。

19. 权利要求1、2、5和6中任一项所述的施胶组合物，其为水性乳液形式，其中施胶组合物占乳液重量的1-60%。

20. 权利要求1、2、5-19中任一项所述的施胶组合物在碱性条件下生产纸的用途。

21. 根据权利要求20的用途，其中该纸还含有一种水溶性碱金属无机盐。

22. 权利要求20或21的用途，其中该纸用于高速加工或复制操作。

23. 权利要求3或4的方法，其中形成的2-氧杂环丁酮施胶组合物含有(a)约80-40摩尔%的不饱和脂肪酸和(b)约20-60摩尔%的饱和直链脂肪酸。

24. 权利要求3或4的方法，其中形成的2-氧杂环丁酮施胶组合物含有(a)约70-45摩尔%的不饱和脂肪酸和(b)约30-55摩尔%的饱和直链脂肪酸。

25. 权利要求3或4的方法，其中形成的2-氧杂环丁酮施胶组合物在25℃时是液态。

26. 权利要求3或4的方法，其中形成的2-氧杂环丁酮施胶组合物在20℃时是液态。

27. 权利要求3或4的方法，其中的脂肪酸是具有6-26个

碳原子的单羧酸或单羧酸卤化物。

28. 权利要求 3 或 4 的方法，其中的脂肪酸是具有 16 - 18 个碳原子的单羧酸或单羧酸卤化物。

29. 权利要求 3 或 4 的方法，其中(a)饱和直链脂肪酸选自：十八碳烷酸、十四碳烷酸，十六碳烷酸，十七碳烷酸，十五碳烷酸，十碳烷酸(癸酸)，十一碳烷酸，十二碳烷酸(月桂酸)，十三碳烷酸，十九碳烷酸，二十碳烷酸和二十二碳烷酸及其酰基氯化物和它们的混合物，和(b)不饱和脂肪酸选自：油酸，亚油酸，十二碳烯酸，十四碳烯酸(肉豆蔻脑酸)，十六碳烯酸(棕榈油酸)，十八碳二烯酸(反亚油酸)，十八碳三烯酸(亚麻酸)，二十碳烯酸(顺-9-二十碳烯酸)，二十碳四烯酸(花生四烯酸)，二十二碳烯酸(芥酸)，二十二碳烯酸(巴西烯酸)和二十二碳五烯酸(鱈鱼酸)及其酰基氯化物和它们的混合物。

30. 权利要求 3 或 4 的方法，其中(a)不饱和脂肪酸或这种原料包含至少约 70 摩尔% 的不饱和脂肪酸和(b)饱和直链脂肪酸或这种原料包含至少约 80 摩尔% 的饱和直链脂肪酸。

31. 权利要求 3 或 4 的方法，其中(a)不饱和脂肪酸或这种原料包含至少约 90 摩尔% 的不饱和脂肪酸和(b)饱和直链脂肪酸或这种原料包含至少约 95 摩尔% 的饱和直链脂肪酸。

32. 权利要求 3 或 4 的方法，其中不饱和脂肪酸或这种原料与饱和直链脂肪酸或这种原料的摩尔比是约 1:1 - 4:1。

33. 权利要求 3 或 4 的方法，其中的反应混合物还含有(c)具有 6 - 44 个碳原子的烷基二羧酸。

34. 权利要求 3 或 4 的方法，其中的反应混合物还含有(c)具有 8 - 36 个碳原子的烷基二羧酸。

35. 权利要求 3 或 4 的方法，其中的反应混合物还含有(c)具

有 9 - 10 个碳原子的烷基二羧酸。

36. 权利要求 3 或 4 的方法，其中形成的 2 - 氧杂环丁酮化合物是二聚体。

37. 权利要求 3 或 4 的方法，其中形成的 2 - 氧杂环丁酮化合物用按总重量计 40 - 99 % 的水乳化。

## 说 明 书

---

### 2-氧杂环丁酮施胶剂及其制备和应用

本发明涉及一种碱性条件下造纸用施胶组合物，以及用该施胶组合物施胶的纸和该纸的使用方法。

碱性条件下生产的高级纸的数量一直在迅速增长，而且费用的节省，使用沉淀碳酸钙的能力，对提高纸张耐久性和白度要求的增长，以及封闭造纸机械湿部的趋势的增长都促进了纸张数量的增长。

目前有关高级纸的用途，如：高速照相拷贝纸，信封纸，成形高级书写纸包括计算机印刷纸和计算机纸在加工或最终使用之前都要求特别注意施胶处理。碱性条件下造纸最常用的施胶剂是：烯基丁二酸酐(ASA)和烷基烯酮二聚物(AKD)。这二类施胶剂都带有一个活性官能基，它们通过共价键连接到纤维素纤维上，同时还带有远离纤维定向的疏水性尾链。这些疏水性尾链的性质和定向导致纤维的排水性。

含一个 $\beta$ -内酯环的商品AKD施胶剂是通过烷基烯酮的二聚化反应制得，该烷基烯酮通过两个饱和直链脂肪酸氯化物反应获得，最常用的是从十六烷酸和/或十八烷酸制得。其它烯酮二聚物，如烯基烯酮二聚体(Aquapel<sup>®</sup> 421, Hercules Incorporated, Wilmington, DE, U. S. A生产)也已经在工业上使用。烯酮多聚体，即含多于一个的 $\beta$ -内酯环，描述在JP公开168992/89中，此处全文引用该专利。

AKD施胶剂尽管在工业上是成功的，但仍存在不足之处。这种施胶剂在典型的高速加工过程中还存在着操作方面的问题，这种加工过程对目前碱性条件制造的高级纸的使用（碱性高级纸）是必需的。这些问题包括在版式印刷机和其它加工机上降低了操作速度，在高速复印机上的双重进纸或塞纸以及在高速运转的印刷和信封折叠设备上的纸张粘合和记录错误。

通常，酸性条件制得的高级纸（酸性高级纸）不存在这些问题。用于制造碱性高级纸的填料的种类和用量与用于制造酸性高级纸的有明显不同，而且它们对纸张的性能如挺度和摩擦系数造成差别，这些性能会影响纸张的处理。碱性高级纸中明矾的用量与酸性高级纸中的用量明显不同，明矾的用量对纸页导电性和静电分散性有影响。这是非常重要的，因为纸张的电性能影响着它的加工特性。氯化钠通常被添加到碱性高级纸的表面以改善其最终使用性能。

碱性高级纸在加工和最终使用处理时所遇到的典型问题涉及：

1. 与配料组成有关的纸张特性
2. 纸张成形过程中产生的纸张特性
3. 与施胶有关的问题。

受碱性条件造纸过程影响的纸张特性包括（所述碱性条件影响加工和最终使用特性）：

- 卷曲度
- 摩擦系数的变化
- 水份含量
- 全幅横向水份含量
- 挺度

- 尺寸稳定性
- MD/CD 强度比

其中的一个问题已经被发现和测试，并描述在“IBM 3800激光印刷机用碱性高级纸的性能改进。”TAPPI Paper Makers Conference Proceedings(1991)一文中。当使用 IBM 3800 高速连续版式激光印刷机时会出现这个问题，因为该印刷机没有进行便于碱性高级纸操作的特殊改进。因此，工业上具有重要意义的激光印刷机能够用作确定本领域公知的加工装置中所用各种施胶纸的加工性和其后最终使用性能的有效的测试装置。尤其是“波动”现象给出了在 IBM 3800 印刷机中的滑动程度的测试指标，该滑动是在热定影器下的主动辊和交叠接纸台上的从动辊之间产生的。

这种波动现象跟纸传送路径与高出基准板两英寸的辊轴间的直线之间的偏离有关，并造成记录误差和交叠接纸台上的纸张皱折。稳态运行期间纸张的波动速率通过测量运行600秒后高于直线纸路径的波动高度的英寸数再乘以10,000而得到。

每吨纸使用2.2磅施胶料（即每0.9公吨用1公斤的施胶料）的典型的AKD施胶的高级纸具有不可接受的波动速率，其波动速度典型的数值为20到80。在其它高速加工机械如Hamilton-Stevens连续版式印刷机或Winkler & Dunnebier CH信封折迭机中，纸的处理速度也可提供作为加工性能的测量数值。

JP 4-36258和JP4-36259描述了由基于饱和羧酸，不饱和羧酸及其混合物的氯化脂肪酸制得的2-氧杂环丁酮化合物，但没有提供使用这种不饱和化合物或混合物的具体实施例。而且，脂肪酸是天然物质，它们通常是不纯的。

EP 0666 368 公开了含2-氧杂环丁酮二聚体和多聚体的纸张施胶剂，它们在35°C时不呈现固态。优选的施胶剂在羟基侧链中含不饱和链或支链。EP 0629 741 公开了含二聚体和多聚体混合物的2-氧杂环丁酮施胶剂，其中混合物中至少50%化合物是多聚体。两份申请都声明与标准烷基烯酮二聚体施胶纸相比，该纸在高速加工机械和复印机上具有改进的性能。

然而，对碱性高级纸而言仍有必要在典型的加工和复印操作中提供改进的加工性能。与此同时，对碱性高级纸而言，施胶扩展量需要与AKD目前的配料量所获得的胶料扩展量相匹配。

本发明的施胶组合物尤其适于纤维素卷筒纸，对于碱性条件生产的纸张效果最为显著。

本发明的施胶组合物在35°C时不呈固态，它含有一种2-氧杂环丁酮化合物的混合物，该化合物是含约10-85%(摩尔)饱和脂肪酸和约90-15%(摩尔)不饱和脂肪酸混合物的反应产物。

根据一个优选的实施例，2-氧杂环丁酮化合物是(a)主要含不饱和脂肪酸的原料和(b)主要含饱和脂肪酸的原料的反应产物。

在一个优选的实施例中，2-氧杂环丁酮化合物是2-氧杂环丁酮二聚体。在另一个优选的实例中，化合物(c)，一种烷基二羧酸，存在于反应混合物中。如果化合物(c)存在，该2-氧杂环丁酮化合物即为二聚体和多聚体的混合物。

优选的脂肪酸含有约20-60%(摩尔)的饱和脂肪酸和约80-40%(摩尔)的不饱和脂肪酸，更优选的是约30-55%(摩尔)饱和脂肪酸和约70-45%(摩尔)不饱和脂肪酸。

优选的2-氧杂环丁酮施胶组合物在25°C时不呈固态，更优选的

是20°C时不呈固态。优选的组合物在35°C时为液态，更优选的25°C时为液态，最优选的20°C时为液态。

优选的脂肪酸是具有6-26个碳原子的单羧酸或单羧酸卤化物，更优选的是具有12-22个碳原子，最优选的是具有16-18个碳原子。

优选的饱和脂肪酸选自：十八碳烷酸、异十八碳烷酸，十四碳烷酸，十六碳烷酸，十七碳烷酸，十五碳烷酸，十碳烷酸（癸酸），十一碳烷酸，十二碳烷酸（月桂酸），十三碳烷酸，十九碳烷酸，二十碳烷酸和二十二碳烷酸及其酸氯化物和它们的混合物。优选的不饱和脂肪酸选自油酸、亚油酸、十二碳烯酸，十四碳烯酸（内豆蔻脑酸），十六碳烯酸（棕榈油酸），十八碳二烯酸（反亚油酸），十八碳三烯酸（亚麻酸），二十碳烯酸（顺9-二十碳烯酸），二十碳四烯酸（花生四烯酸），二十二碳烯酸（芥酸），二十二碳烯酸（巴西烯酸）和二十二碳五烯酸（鱈鱼酸）及其酸氯化物和它们的混合物。

优选的饱和脂肪酸原料含有至少80%（摩尔）的饱和脂肪酸，而不饱和脂肪酸原料含有至少70%（摩尔）的不饱和脂肪酸，更优选的分别是至少约95%（摩尔）的饱和脂肪酸和至少约90%（摩尔）的不饱和脂肪酸。

优选的不饱和脂肪酸原料与饱和脂肪酸原料的摩尔比约为1:1-4:1，优选约为1:1, 1:4和7:3。

优选地，根据一个实例，该产物是2-氧杂环丁酮二聚体。优选地，根据另一个实例，反应混合物另外还含有(c)具有6-44个碳原子的烷基二羧酸。优选地，这种二羧酸具有8-36个碳原子，更优选地为9-10个碳原子。

根据另一个实例，本发明涉及一种制备2-氧杂环丁酮施胶剂的

方法，该方法包括提供不饱和脂肪酸和饱和脂肪酸，该脂肪酸含有约10-85% (摩尔) 的饱和脂肪酸和约90-15% (摩尔) 的不饱和脂肪酸，并将它们反应以得到2-氧杂环丁酮施胶剂，该施胶剂在35°C时不是固态。

本发明还涉及一种制备2-氧杂环丁酮施胶剂的方法，该方法包括(i) 提供(a) 至少一种主要含饱和脂肪酸的原料和(b) 至少第二种主要含饱和脂肪酸的原料，和(ii) 将它们反应以得到2-氧杂环丁酮施胶剂，该施胶剂在35°C时不是固态。

在一个优选的实例中，产物是2-氧杂环丁酮二聚体。在另一个优选的实例中，至少具有8-44个碳原子的二羧酸(c)也参与了反应。

本发明还涉及一种水溶性乳液，它含有水和1-60% (重量)，优选地6-50% (重量)，更优选地10-30% (重量) 的该施胶组合物。

本发明还涉及一种碱性条件下生产的纸，该纸用上述施胶组合物施胶。根据一个优选的实例，该纸还包括一种水溶性碱金属无机盐，优选地为氯化钠(NaCl)。本发明还涉及在高速加工或复印过程中使用这种纸。

本发明提供的纸能够用在高速加工和复印操作中，并且不会遇到明显的机械进料问题。在高速纸加工机械或复印操作过程中出现的机械喂料问题，如果带来供料故障，记录性差或塞纸等问题而达到下面将讨论的工业上不可接受的程度，或导致加工速度的显著降低，则在任何具体的纸加工或复印应用中就被认为是突出的。

此处为方便起见，“脂肪酸”一词频繁地被用于表示脂肪酸或脂肪酸卤化物。当所指脂肪酸用于制备施胶组合物时，本领域普通技术人员将承认这种说法，因为脂肪酸在制备2-氧杂环丁酮的第一步已

经被转化为酸卤化物，并且用脂肪酸或已经转化为其卤化物的脂肪酸来说明就可以实施本发明。而且，本领域普通技术人员将容易认为脂肪酸一般指脂肪酸或脂肪酸卤化物的掺和物或混合物，因为脂肪酸通常是从天然物质中衍生而来，因而一般是掺和物或混和物。

本发明的碱性施胶剂具有至少一个活性2-氧杂环丁酮基团和疏水烃侧基，该施胶剂所能提供的施胶量可与目前的商品AKD施胶技术所得到的施胶量相比拟，并且在最终使用和加工操作中具有改进的操作性能。2-氧杂环丁酮化合物的混合物在35°C时不是固态（实质上不是结晶体，半结晶体或蜡状固体，即未加热到熔化时就可流动）。优选地，2-氧杂环丁酮化合物的混合物在25°C时不是固态，更优选地，甚至在20°C时不是固态。尤为优选地，本发明的施胶剂在35°C时为液态，更优选地在25°C，最优选地在20°C时为液态。所称“液态”是指施胶剂本身而不是指一种乳液或其它组合物。

该2-氧杂环丁酮化合物的混合物是用已知的制备标准烯酮二聚体的方法制得的。第一步，用三氯化磷( $\text{PCl}_3$ )或另一种氯化剂使饱和和不饱和脂肪酸的混合物转化为酸氯化物，如果是多聚体，则是脂肪酸和二羧酸的混合物。然后酸氯化物在存有叔胺下二聚（叔胺包括三烷基胺和环烷基胺，优选地是三乙基胺）以形成烯酮二聚体或多聚体。本施胶剂稳定的乳液的制法与标准AKD乳液的制法相同。

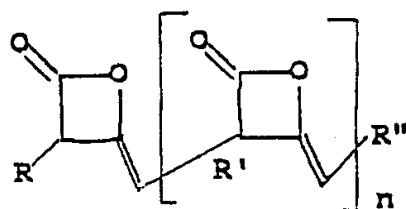
用于制备本发明2-氧杂丁烯酮化合物的脂肪酸在上面已经描述可以用一种或多种饱和或不饱和脂肪酸。饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸的混合物可以用两种单独的原料来获得，其中一种主要含饱和脂肪酸，另一种主要含不饱和脂肪酸，也可以用一种含饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸的混合物的原料来获得。主要含不饱和脂肪酸的合

适原料包括如Emersol 221脂肪酸(Henkel-Emery, Cincinnati, OH生产)。Emersoll 221主要是油酸与其它不饱和脂肪酸和少量饱和脂肪酸的混合物。主要含饱和脂肪酸的合适的原料包括如: Emery 135 脂肪酸(也是Henkel-Emery生产)。Emery 135主要是十六碳烷酸和十八碳烷酸及少量其它脂肪酸的混合物。

如果需要, 2-氧杂环丁酮化合物可以包含二个或多个2-氧杂环丁酮环。本申请中这些化合物被称为“2-氧杂环丁酮多聚体”。这些化合物是由饱和和不饱和脂肪酸原料混合物和至少一种烷基二羧酸的酸氯化物制得, 描述在JP 168992/89 和EP 0666 368 及EP 0629741 中。

用于制备2-氧杂环丁酮多聚体的烷基二羧酸具有8-44个碳原子优选地为9-10, 22或36个碳原子。具有9-10个碳原子的二羧酸最为优选。这些二羧酸包括如: 壬二酸, 壬二酸, 1, 10-癸烷二羧酸, 辛二酸, 巴西酸和二十二烷二酸。可使用这些二羧酸中的一种或多种。

本发明施胶剂组合物中的2-氧杂环丁酮优选地具有如下结构式



其中n为0-6, 更优选为0-3, 最优选为0; R和R''可相同或不同, 它们选自具有至少4个碳原子的直链或支链烷基或链烯基, 优选地4-24个碳原子, 更优选地10-20个碳原子, 最优选地14-16个碳原子; R'是一个

直链烷基，优选地2-40个碳的直链烷基，更优选地4-32个碳的直链烷基，最优选地5-8个碳的直链烷基。当n>0时，该化合物被称为2-氧环丁酮多聚体。

在制备本发明的2-氧杂环丁酮施胶组合物时，基于总的脂肪酸原料，至少20%(摩尔)，优选地约20-75%，最优选地30-50%是饱和脂肪酸。优选地，基于总的脂肪酸原料，至少20%(摩尔)，优选地约80-25%，最优选地70-50%是不饱和脂肪酸。

优选地，根据本发明方法制得的碱性纸含一种水溶性碱金属无机盐，优选地为氯化钠(NaCl)，明矾(硫酸铝)和沉淀碳酸钙。然而，本发明的纸也常在没有碱金属盐的情况下制得。

本发明的施胶剂作为内施胶剂优选地是在纸页形成之前加入到纸浆浆料中。

本发明的纸通常的施胶剂用量至少每吨0.5磅(0.2公斤)，优选地至少约1.5磅(0.8公斤)，更优选地至少约2.2磅/吨(1公斤/0.9公吨)或更高。典型的商品胶料的用量范围为0.5磅/吨到7磅/吨，优选地1磅/吨到4磅/吨，最优选地1.5磅/吨到3磅/吨。有关这类纸的实例例如：连续成形高级书写纸，多孔连续成形纸，计算机纸，制信封纸，复印纸，信封纸或信封。

本发明的纸能够有效地完成其在现有加工设备上的可加工性和高速使用机械上的性能的测试试验。特别是，本发明的纸可制成基重为约15-24磅/1300英尺<sup>2</sup>(6.8-10.9公斤/121米<sup>2</sup>)的连续成形高级书写纸卷，并可用在高速连续版式激光印刷机上。当这种纸按施胶量至少约1.5磅/吨(0.68公斤/0.9公吨)进行施胶后，它能够用在IBM 3800型高速连续版式激光印刷机上运行，在运行10分钟后其波

动率不大于5(波动率用每秒钟增加的英寸数乘以10,000表示)。如果施胶量为2.2磅/吨(1公斤/0.9公吨)，该纸在运行10分钟后其波率不超过3。

而且，根据本发明优选的纸，它们可被制成纸页尺寸为 $8.5 \times 11$ 英寸( $21.6\text{cm} \times 28\text{cm}$ )的复制裁切纸，其基重约为15-24磅/1300英尺<sup>2</sup>(6.8-10.9公斤/121米<sup>2</sup>)，可用于高速激光印刷机或复印机。如果这种纸的施胶量为至少约1.5磅/吨(0.68公斤/0.9公吨)，优选地至少约2.2磅/吨(1公斤/0.9公吨)，该纸可用在IBM 3825型高速复印机上，引起的供料故障或塞纸比例10,000次中不到5次或更少，优选地10,000次中不到1次或更少。通过比较，用标准AKD施胶的纸在IBM 3825高速复印机上双进纸比例要高得多(14,250张纸页中14次双进纸)。在普通复印机操作中，10,000次进纸有10次双进纸就是难以接受的。对机械制造商来说10,000张纸页中1次双进纸便不可接受。

基重约为15-24磅/1300米<sup>2</sup>(6.8-10.9公斤/121米<sup>2</sup>)的本发明的连续成形高级书写纸卷，通过连续版式印刷机可以加工成标准多孔连续成形纸，其印刷速率约为1,300-2,000英尺/分钟(390-600米/分钟)。根据本发明优选地纸，连续成形高级书写纸卷的基重约为15-24磅/1300英尺<sup>2</sup>(6.8-10.9公斤/121米<sup>2</sup>)，当其以至少约2.2磅/吨(1公斤/0.9公吨)的用量施胶后可在Hamilton-Stevens连续版式印刷机上加工成标准多孔连续成形纸，其印刷速率至少约1775英尺/分钟(541米/分钟)，优选地至少约1900英尺/分钟(579米/分钟)。

本发明的纸还可制成信封纸卷，其基重约为15-24磅/1300英尺<sup>2</sup>(6.8-10.9公斤/121米<sup>2</sup>)，施胶用量至少约2.2磅/吨(1公斤/0.9

公吨)。该纸在 Winkler & Dunnebier CH 信封折叠机上每分钟至少可加工成 900, 优选地至少约 1,000 个信封。

本发明的纸在高速 IBM 3825 递纸复印机上的运行速率至少约每分钟 58 张纸, 双进纸或塞纸次数 10,000 张纸中不到 1 次。

本发明的纸可以用在高速连续版式激光印刷机上, 运行 10 分钟后的波动速度至少减少约 10%, 优选地减少约 20%, 这是在同一印刷机上, 与具有相同基重和相同施胶量但是用 AKD 施胶的连续成形高级书写纸卷相比的, 该 AKD 施胶剂用十八碳烷酸和十六碳烷酸的混合物制成。

本发明的纸可以用在 IBM 3825 高速递纸复印机上, 递纸速率约每分钟 58 张纸, 其双进纸或塞纸数量至少减少约 50%, 优选减少约 70%, 这是在同一复印机上, 与具有相同基重和相同施胶量但是用 AKD 施胶的纸相比的, 该 AKD 施胶剂用十八碳烷酸和十六碳烷酸的混合物制成。

本发明的纸还可在连续版式印刷机上加工成标准多孔连续成形纸, 其印刷速度至少高出 3%, 优选地至少高出 5%, 这是与具有相同基重和相同施胶量但是用 AKD 施胶的纸相比的, 该 AKD 施胶剂用十八碳烷酸和十六碳烷酸的混合物制成。

本发明的纸还可制成具有给定基重和以给定量施胶的信封纸卷。该纸在 Winkler & Dunnebier CH 信封折叠机上每分钟至少多加工 3% 的信封, 在相同的信封折叠机上与具有相同基重, 用相同量的 AKD 施胶的纸相比, 该 AKD 施胶剂用十八碳烷酸和十六碳烷酸的混合物制成。

在以下的实施例中, 除非另外提及, 所有的百分比和比例都以

摩尔计。

## 实施例

### 实施例1

IBM 3800机上测试用的纸是在试验性造纸机上生产的。

为制得一种典型的制造成形高级书写纸的纸浆，浆料（三份南方阔叶木硫酸盐纸浆和一份南方针叶木硫酸盐纸浆）用双盘磨研磨到425ml加拿大标准游离度（C.S.F.）。当填料添加到纸浆浆料（10%中型尺寸的沉淀碳酸钙粒子）之前，纸浆的PH值（7.8-8.0），碱度（150-200ppm）和硬度（100ppm）用适当量的NaHCO<sub>3</sub>, NaOH和CaCl<sub>2</sub>进行调整。

2-氧杂环丁酮施胶剂是用传统的制备商品烷基烯酮的方法制得即用传统的氯化剂（三氯化磷）制得饱和和不饱和脂肪酸混合物的酸氯化物，然后将这种酸氯化物在合适的碱（三乙基胺）的存在下脱氯化氢。不饱和脂肪酸原料是Emersol 221 (Henkel-Emery Cincinnati OH生产)，饱和脂肪酸原料是Emery 135(也是Henkel-Emery 生产)。Emersol 221是73%的油酸, 8%的亚油酸, 6%的棕榈油酸, 3%的肉豆蔻油酸, 1%的亚麻酸和9%的饱和脂肪酸(重量百分比)的混合物。Emery 135是50%的棕榈酸, 45.5%的硬脂酸, 2.5%的肉豆蔻和2%的其它脂肪酸(重量)的混合物。

2-氧杂歪丁酮施胶剂乳液根据US 4 317 756公开的方法制得，特别参考该专利的实施例5。

所用的加料顺序如下。季铵取代的阳离子淀粉（0.75%）添加到第二混合器中。2-氧杂环丁酮施胶剂乳液添加到第三混合器中。该2-氧杂环丁酮混合物室温下主要是液体。明矾（0.2%）添加到混合浆

泵的内侧。Reten<sup>®</sup> 235助留剂(0.025%)(Hercules Incorporated, Wilmington, DE 生产), 在混合浆泵之后添加。网前箱和网下白水的纸浆温度控制在110° F(43.3°C)。

湿压设置在40PSi压力。所用烘缸外形能够在施胶压榨机上提供1-2%的水份含量, 在纸卷上提供4-6%的水份含量(77f. p. m. (每分钟英寸))。约35磅/吨的氧化玉米淀粉和1磅/吨的氯化钠在施胶压榨时添加(130° F(54.4°C), PH=8)。调整压光压力和纸卷水份含量, 在纸卷上得到150流动单位的Sheffield平滑度(Column #2, 使侧面粘结)。

从每种造纸条件下收集35分钟一卷的纸(即35分钟收集制成一卷纸), 并将其在工业版式印刷机上加工成两箱标准8.5"×11"成形纸。在每35分钟一卷纸之前和之后收集样品作天然老化施胶测试、基重(46磅/3000英尺<sup>2</sup>)和平滑度测试。

加工后的纸测试前在印刷机房中稳定至少一天。每箱纸在IBM 3800机上测试10-14分钟(220f. p. m.)。所有样品进行重复测试。每次测试之间用标准酸性高级纸在机械上运行至少2分钟, 以恢复初始的机器条件。测试结果见表1, 表中E-221表示EMERSOL 221, E-135表示EMERY 135。

表 1

制备施胶剂的原料	施胶剂用量 (磅/吨)	加工性能	
		最大波动高度 (英寸)	至3"的秒数
EMERY 135 (对比)	2.2	3.25	180
EMERY 135 (对比)	3.0	3.75	180
EMERSOL 221 (对比)	2.2	2.125	> 600
EMERSOL 221 (对比)	3.0	2.125	> 600
EMERSOL 221 (对比)	4.0	3.50	420
4:1 E-221: E-135	2.2	2.125	> 600
4:1 E-221: E-135	3.0	2.25	> 600
4:1 E-221: E-135	4.0	2.50	> 600
7:3 E-221: E-135	2.2	2.25	> 600
7:3 E-221: E-135	3.0	2.25	> 600
7:3 E-221: E-135	4.0	2.875	> 600
1:1 E-221: E-135	2.2	2.125	> 600
1:1 E-221: E-135	3.0	2.25	> 600
1:1 E-221: E-135	4.0	3.375	410

IBM 3800机上两固定轴间波动高度的英寸数和波动速度(每秒钟波动增加的英寸数)用于测定每种施胶组合物的效果。纸页波动得越快和越高,加工性能越差。由饱和不饱和脂肪酸的混合物制得的2-氧杂环丁酮施胶剂所施胶的纸与由饱和脂肪酸制得的烯酮二聚体所施胶纸相比具有更好的纸张加工性能。由饱和和不饱和脂肪酸的混合物制得的2-氧杂环丁酮施胶剂所施胶的纸的纸张加工性能相当于或优于由不饱和脂肪酸制得的烯酮二聚体所施胶的纸,尤其在最高施胶量时。

## 实施例2

由饱和和不饱和脂肪酸原料的混合物制备的2-氧杂环丁酮施胶剂的施胶效果在第二试验性纸评估机上测试。HST 胶料用于测量施胶结果。Hercules 施胶测试(HST) 在工业上是一种用于测量施胶程度的标准试验。该方法用一种水溶性染料溶液作为渗透剂,当液体流过纸页时进行液体前沿的光学探测。该装置测定不与渗透剂接触的纸页表面反射率降低到最初反射率的预定百分数时所需的时间。除非另外提到,报告的所有HST 测试数据都是用1% 甲酸油墨混合苯酚绿B 测定反射率降低到80% 所用时间秒数。用甲酸油墨测试比天然油墨更为严格,它给出的测试时间更快。高HST值优于低的HST值。所需的施胶量依赖于所制的纸张种类和造纸体系。

用饱和脂肪酸原料(Emery 135, 棕榈酸和硬脂酸的混合物)和不饱和脂肪酸原料(Emersol 221)的混合物制得的二种2-氧杂环施胶剂施胶效果的评估及与用不饱和脂肪酸原料制得的2-氧杂环丁酮施胶剂的比较列于表2。所评估的混合脂肪酸原料是:20%的饱和脂

肪酸原料和80%的不饱和脂肪酸原料,以及50%的饱和脂肪酸原料和50%的不饱和脂肪酸原料。2-氧杂环丁酮施胶剂和它们的乳液用实施例1描述的方法制备。

施胶效果测试用的纸在小型试验性造纸机上生产。为得到一种典型的高级造纸浆料,纸浆配料(三份南方阔叶木硫酸盐和一份南方针叶木硫酸盐纸浆)用双盘磨研磨到425ml加拿大标准游离度(C.S.F.)。当填料添加到纸浆浆料(20%中型尺寸的沉淀硫酸钙粒子)之前,纸浆的PH值(7.8-8.0),碱度(150-200ppm)和硬度(100ppm)用适量的 $\text{NaHCO}_3$ , $\text{NaOH}$ 和 $\text{CaCl}_2$ 进行调整。

湿端加料顺序如下:2-氧杂环丁酮施胶剂与阳离子淀粉(0.4%)结合添加到调浆箱后的造纸机内,然后分别添加填料(20%),明矾(0.1%)和高分子量的阴离子聚丙烯酰胺助留剂(0.01%)。网下白水的纸浆温度控制在43°C。所用烘缸外形在纸卷上能提供5-6%的水份含量(3.0米/分钟的纸机速度)。该方法制得的纸的机械和天然老化而施胶测试结果列于表2。

很明显,将饱和脂肪酸添加到完全不饱和脂肪酸原料中得到的2-氧杂环丁酮的施胶效果增加。基于IBM 3800的测试结果,施胶效果的增加保持了纸张的加工性能甚至使其更佳。

表 2

制备施胶剂的原料	施胶剂用量 (磅/吨)	机械老化 HST值(秒)	天然老化7天 HST值(秒)
EMERY 135 (对比)	2.0	12	21
EMERSOL 221(对比)	2.0	1	1
1:1 EMERSOL 221/ EMERY 135	2.0	3	4
4:1 EMERSOL 221/ EMERY 135	2.0	3	2
EMERY 135 (对比)	3.0	142	130
EMERSOL 221(对比)	3.0	7	7
1:1 EMERSOL 221/ EMERY 135	3.0	38	44
4:1 EMERSOL 221/ EMERY 135	3.0	15	24
EMERY 135 (对比)	4.0	283	242
EMERSOL 221(对比)	4.0	32	35
1:1 EMERSOL 221/ EMERY 135	4.0	75	103
4:1 EMERSOL 221/ EMERY 135	4.0	73	58

由表1和表2的数据可以看出,与主要由不饱和脂肪酸制得的施胶剂施胶的纸相比,本发明提供的纸具有相同甚至更好的运行性能和更佳的施胶效果(施胶量相同时的HST值更高)。另外,实施例1的数据表明,与主要由不饱和脂肪酸制得的施胶剂相比,本发明能提供更好的加工性能。同时,本发明在施胶效果和加工性能间有最佳的匹配。

### 实施例3

本实施例描述由不饱和脂肪酸和饱和脂肪脂肪酸含量为16%(重量)到60%变化的脂肪酸的混合物制取2-氧杂环丁酮施胶剂的方法。

2-氧杂环丁酮施胶剂是用通常的制备商品烷基烯酮二聚体的方法制得。即用常用的氯化剂(三氯化磷)将脂肪酸混合物转化为酸的氯化物,然后酸氯化物在适当碱(三乙基胺)存在下脱氯化氢。不饱和脂肪酸原料是Pamak<sup>R</sup> 131(Hercules Incorporated生产),含饱和脂肪酸的脂肪酸原料是Pamolyn<sup>R</sup> Saturates(也是Hercules Incorporated生产)。Pamolyn Satrates含平均25%(重量)的饱和脂肪酸(主要是硬脂酸)和75%(重量)的不饱和脂肪酸(典型地42%(重量)的油酸和33%(重量)的亚油酸)。一种对比的2-氧杂环丁酮施胶剂是由Pamolyn Saturates与Pamak 131的混合物制得,所得的掺和物含10%(重量)的饱和脂肪酸。另一种2-氧杂环丁酮施胶剂是由Pamolyn Saturates制得。制备二种对比的2-氧杂环丁酮施胶剂,其中一种是由Emersol 221制得,另一种由Pamak 131制得。2-氧杂环丁酮施胶剂乳液是根据US 4 317 756公开的方法制得。此处全文参考引用,尤其引用该专利的实施例5,样品作为内施胶剂评价。

实验室测试结果表明，由 Pamolyn Saturates 本身制得的 2- 氧杂环丁酮施胶剂具有最好的施胶性能。P-131 和 Pamolyn Saturates 掺和物得到施胶剂的施胶性能可与其它对比样品相比拟。