



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102639514 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 13

(21) 申请号 201080053853. 1

D · 普迪法特 A · C · 杰克逊

(22) 申请日 2010. 12. 01

(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 11038

(30) 优先权数据

09014923. 8 2009. 12. 02 EP

10004335. 5 2010. 04. 23 EP

代理人 邓毅

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 05. 29

(51) Int. Cl.

C07D 251/54(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/007287 2010. 12. 01

(56) 对比文件

CN 101094842 A, 2007. 12. 26, 权利要求 1, 制备实施例 1, 说明书第 5 页第 3-4 段, 说明书第 6 页第 1 行.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/066955 EN 2011. 06. 09

CN 1498250 A, 2004. 05. 19, 权利要求 2, 说明书第 5 页第 4 段, 实施例 4.

(73) 专利权人 科莱恩金融 (BVI) 有限公司

地址 英属维尔京群岛托尔托拉

审查员 王一婷

(72) 发明人 C · 克莱因 F · 勒沃德

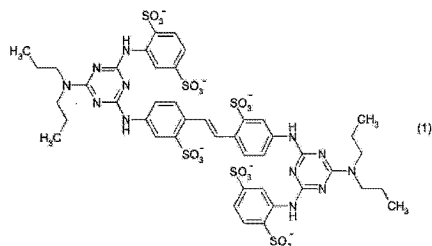
权利要求书3页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

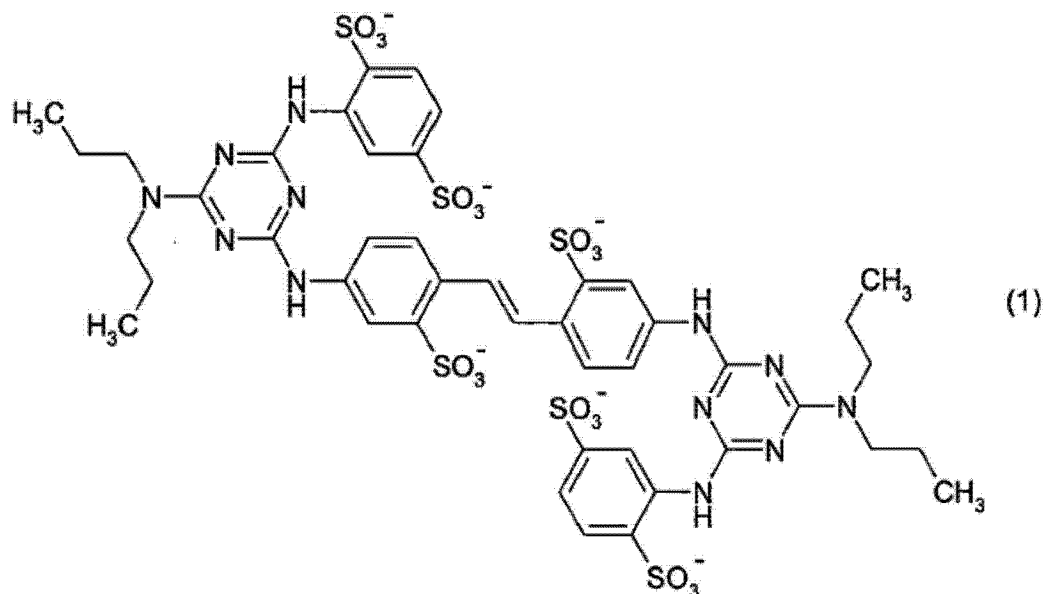
浓缩的储存稳定荧光增白水溶液

(57) 摘要

浓缩的储存稳定水溶液 (S), 其包含组分 (a)、(b) 和 (c), 其中组分 (a) 为至少一种式 (1) 的荧光增白剂, 其中所述增白剂上的阴离子电荷被由一种或多种选自如下组的阳离子构成的阳离子电荷所平衡: 氢, 碱金属阳离子, 碱土金属阳离子, 铵, 被 C₁₋₄ 直链或支化烷基单取代、二取代或三取代的铵, 被 C₁₋₄ 直链或支化羟基烷基单取代、二取代或三取代的铵, 且组分 (a) 的浓度为 0.08-0.3mol/kg, 基于所述浓缩的储存稳定水溶液 (S) 的总重量; 组分 (b) 为至少一种无机盐 (SA), 其浓度为 2-15 重量%, 基于所述浓缩的储存稳定水溶液 (S) 的总重量; 且组分 (c) 为水, 其浓度为 10-88 重量%, 基于该浓缩的储存稳定水溶液 (S) 的总重量。



1. 浓缩的储存稳定水溶液,其包含组分 (a)、(b) 和 (c),
其中
组分 (a) 为至少一种式 (1) 的荧光增白剂



其中所述增白剂上的阴离子电荷被由一种或多种选自如下组的阳离子构成的阳离子电荷所平衡:氢,碱金属阳离子,碱土金属阳离子,铵,被 C_{1-4} 直链或支化烷基单取代、二取代或三取代的铵,被 C_{1-4} 直链或支化羟基烷基单取代、二取代或三取代的铵,且

组分 (a) 的浓度为 0.08-0.3mol/kg,基于所述浓缩的储存稳定水溶液的总重量;

组分 (b) 为至少一种无机盐,其浓度为 2-15 重量%,基于所述浓缩的储存稳定水溶液的总重量;

且

组分 (c) 为水,其浓度为 10-88 重量%,基于所述浓缩的储存稳定水溶液的总重量。

2. 如权利要求 1 所述的浓缩的储存稳定水溶液,其特征在于进一步以基于所述浓缩的储存稳定水溶液的总重量为 2-40 重量%的量包含聚乙二醇。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的浓缩的储存稳定水溶液,其特征在于进一步以基于所述浓缩的储存稳定水溶液的总重量为 0.01-10 重量%的量包含聚乙烯醇。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的浓缩的储存稳定水溶液,其特征在于式 (1) 的增白剂上的阴离子电荷被由一种或多种选自如下组的阳离子构成的阳离子电荷所平衡: Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和被 C_{1-4} 直链或支化羟基烷基单取代、二取代或三取代的铵。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的浓缩的储存稳定水溶液,其特征在于组分 (a) 的浓度为 0.08-0.2mol/kg 浓缩的储存稳定水溶液。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的浓缩的储存稳定水溶液,其特征在于组分 (a) 的浓度为 0.09-0.18mol/kg 浓缩的储存稳定水溶液。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的浓缩的储存稳定水溶液,其特征在于所述无机盐 / 组分 (b) 的浓度为 2.5-14 重量%,基于所述浓缩的水溶液的总重量,且所述盐为生产工艺的副产物。

8. 如权利要求 1 或 2 所述的浓缩的储存稳定水溶液,其特征在于所述无机盐 / 组分

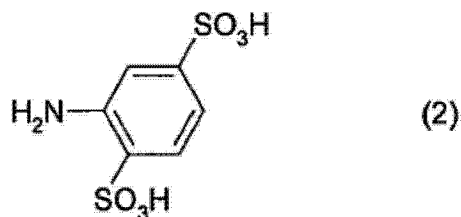
(b) 的浓度为 2.5-12 重量%，基于所述浓缩的水溶液的总重量，且所述盐为生产工艺的副产物。

9. 如权利要求 1 或 2 所述的浓缩的储存稳定水溶液，其特征在于所述无机盐为碱金属盐和碱土金属盐，或者所述化合物的混合物。

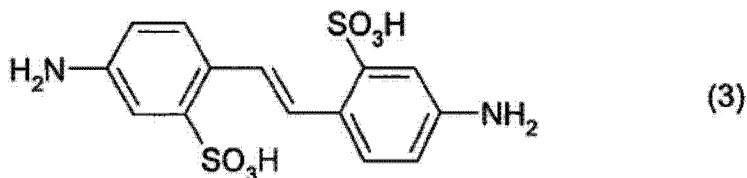
10. 如权利要求 1 或 2 所述的浓缩的储存稳定水溶液，其特征在于所述无机盐为锂、钠、钾、钙或镁盐，或者所述化合物的混合物。

11. 制备如权利要求 1 所述的浓缩的储存稳定水溶液的方法，通过氰尿酰卤与

a) 呈游离酸、部分盐或完全盐形式的式 (2) 的胺：

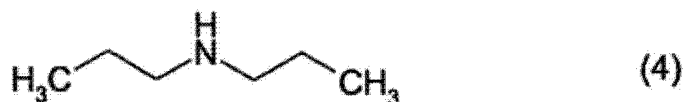


(b) 呈游离酸、部分盐或完全盐形式的式 (3) 的二胺：



和

c) 式 (4) 的二正丙胺：



在水的存在下且在使用碱的条件下分步反应。

12. 如权利要求 11 所述的方法，其中所述氰尿酰卤以氰尿酰氟、氰尿酰氯或氰尿酰溴的形式使用。

13. 如权利要求 11 或 12 所述的方法，其中所述氰尿酰卤悬浮于水或水性介质 / 有机介质中。

14. 如权利要求 11 或 12 所述的方法，其中芳族胺 (2) 和 (3) 以化学计量比或稍稍过量反应，且二正丙胺 (4) 以超过化学计量比过量 0.1-30% 使用。

15. 如权利要求 11 或 12 所述的方法，其中第一反应步骤在从 0 至 20℃ 范围内的温度下进行，第二反应步骤在从 20 至 60℃ 范围内的温度下进行，且第三反应步骤在从 60 至 102℃ 范围内的温度下进行。

16. 如权利要求 11 或 12 所述的方法，其中第一反应步骤在酸性至中性条件下进行，第二反应步骤在弱酸性至弱碱性条件下进行，且第三反应步骤在弱酸性至碱性条件下进行。

17. 如权利要求 11 或 12 所述的方法，其中碱为碱金属或碱土金属的氢氧化物、碳酸盐或碳酸氢盐，或者脂族叔胺或者它们的组合。

18. 如权利要求 1-10 中任一项所述的浓缩的储存稳定水溶液的使用方法，用作荧光增白剂以增白纤维素基材、纺织品或无纺材料。

19. 如权利要求 18 所述的方法,其中当用于荧光增白纺织品和无纺材料时,所述溶液以基于纤维素材料的重量为 0.01-2.5 重量%的量使用。

20. 如权利要求 18 或 19 所述的方法,其中所述溶液用于在施胶机中处理纸,所述溶液在施胶溶液或悬浮液中的浓度为 0.5-125 克 / 升施胶溶液或施胶悬浮液。

21. 用于处理纸的施胶溶液或施胶悬浮液,包含如权利要求 1-10 中任一项的浓缩的储存稳定水溶液。

22. 如权利要求 21 所述的施胶溶液或施胶悬浮液,其中以 0.5-125 克每升施胶溶液或悬浮液的浓度包含所述溶液。

23. 如权利要求 21 或 22 所述的施胶溶液,其额外包含一种或多种选自如下组的粘合剂:天然淀粉、酶改性淀粉、化学改性淀粉或它们的混合物。

24. 如权利要求 21 或 22 所述的施胶溶液,进一步包含不同于所述盐的二价金属盐或二价金属盐的混合物。

25. 如权利要求 21 或 22 所述的施胶溶液,进一步包含一种或多种粘合剂、水和任选地包含结构上不同于式 (1) 的其他荧光增白剂。

26. 着色的涂料组合物,其包含如权利要求 1-10 中任一项所述的浓缩的储存稳定水溶液。

浓缩的储存稳定荧光增白水溶液

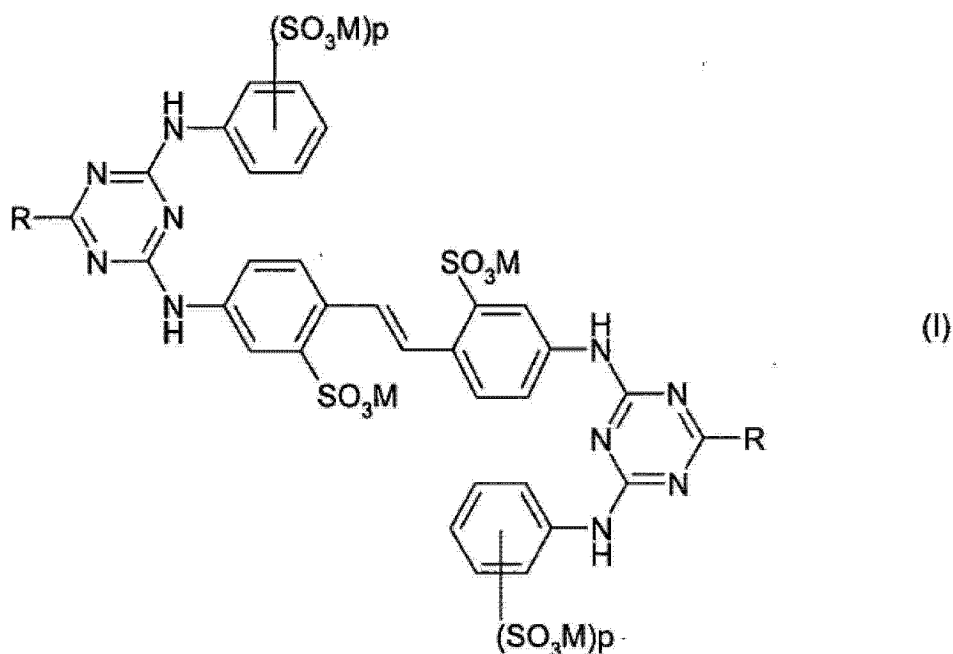
[0001] 本发明涉及特定三嗪基-芪基荧光增白剂的浓缩水溶液,其具有优异的储存稳定性而不需使用加溶助剂、分离或膜式过滤工艺。当在施胶机中施加至纸表面或者用于着色涂料组合物中时,上述增白溶液提供了优异的荧光增白效果且显示出减少的阴离子电荷。

现有技术

[0002] 纸工业倾向于以可方便且精确计量的浓缩水溶液形式使用荧光增白剂(OBA)。然而,众所周知的是由于存在作为生产工艺副产物的无机盐,OBA 通常在环境温度下在水中具有低溶解度。

[0003] 为了防止这类缺点,日本公开专利 62-106965 公开了基于下述式 (I) 化合物 OBA 的高度可溶的三嗪基-芪:

[0004]



[0005] 其中

[0006] M 通常为碱金属原子;

[0007] p 为 0、1 或 2;且

[0008] R 为其中氨基的氢原子被移除的氨基酸残基。

[0009] 然而,由氨基酸残基产生的高阴离子电荷可为希望回收废纸—即对造纸工艺中产生的任何废纸再制浆—的纸生产商带来困难,因为荧光增白剂可在再制浆工艺中萃取,从而导致阴离子电荷在体系中积累,这可干扰所用的阳离子化学品,例如用于施胶、用于留着和滤水目的的阳离子化学品。

[0010] US4,466,900 描述了一种制备储存稳定的含式 (I) 化合物的水溶液,所述化合物具有减少的阴离子电荷,且其中

[0011] M 通常为碱金属原子;

[0012] p 为 2 ;且

[0013] R 根据实施例 1 尤其为二乙氨基 ;

[0014] 其特征在于 :使反应混合物通过半透膜以除去无机盐。由于该额外的耗时且耗成本的步骤,所述方法在经济上是不利的。

[0015] CH-532,686 描述了式 (I) 化合物的制备与分离,所述化合物具有减少的阴离子电荷,且其中

[0016] M 通常为碱金属原子 ;

[0017] p 为 2 ;且

[0018] R 选自二烷基氨基 ;在表 I 中提及了二正丙胺,

[0019] 其特征在于 :由反应混合物中沉淀。由此获得的式 (I) 固体化合物或者在施胶机中或者在涂料组合物中直接用于增白纸张。然而,该专利没有公开与浓缩的储存稳定水溶液制备有关的内容。

[0020] WO2006/000573A1 公开了衍生自具有支化烷基链的脂族烷基胺的荧光增白剂的储存稳定浓缩溶液。式 (10) 公开了衍生自仲胺甲基异丙基胺的六磺酸化 OBA。

[0021] 因此需要提供具有减少的阴离子电荷的荧光增白剂,且由所述荧光增白剂可制备浓缩的储存稳定增白水溶液而无需额外的耗时且耗成本的步骤如膜式过滤、分离或添加助剂。

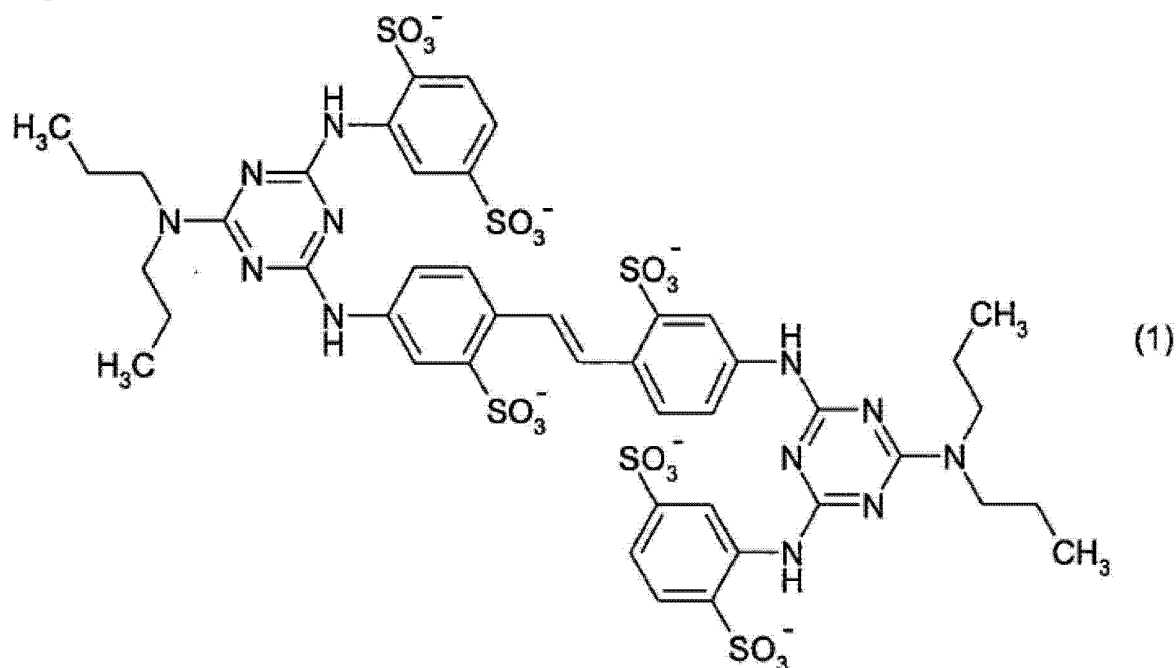
发明内容

[0022] 令人惊讶地,当以浓缩的水溶液制备时,式 (1) 化合物兼具减少的阴离子电荷和高储存稳定性,而无需额外的加工步骤或增溶剂,同时当在施胶机中或者在着色涂料组合物中施加至纸表面时提供优异的荧光增白效果。

[0023] 本发明提供了浓缩的储存稳定水溶液 (S),其包含组分 (a)、(b) 和 (c),其中

[0024] 组分 (a) 为至少一种式 (1) 的荧光增白剂

[0025]



[0026] 其中所述增白剂上的阴离子电荷被由一种或多种选自如下组的阳离子构成的阳离子电荷所平衡：氢，碱金属阳离子，碱土金属阳离子，铵，被 C_{1-4} 直链或支化烷基单取代、二取代或三取代的铵，被 C_{1-4} 直链或支化羟基烷基单取代、二取代或三取代的铵，其中组分 (a) 的浓度为 0.08-0.3mol/kg，基于所述浓缩的储存稳定水溶液 (S) 的重量；

[0027] 组分 (b) 为至少一种无机盐 (SA)，其浓度为 2-15 重量%，基于所述浓缩的储存稳定水溶液 (S) 的总重量；

[0028] 且

[0029] 组分 (c) 为水，其浓度为 10-88 重量%，所述重量% 基于该浓缩的储存稳定水溶液 (S) 的总重量。

[0030] 所述浓缩的储存稳定水溶液 (S) 可任选地以从 2 至 40 重量% 的量含有聚乙二醇以用作所谓的载体，从而改善组分 (a) 的性能，其中所述重量% 基于该浓缩的储存稳定水溶液 (S) 的总重量。

[0031] 所述浓缩的储存稳定水溶液 (S) 可任选地以 0.01-10 重量% 的量含有聚乙烯醇作为所谓的载体，从而改善组分 (a) 的性能，其中所述重量% 基于该浓缩的储存稳定水溶液 (S) 的总重量。

[0032] 优选式 (1) 化合物为其中增白剂上的阴离子电荷被由一种或多种选自如下组的阳离子所构成的阳离子电荷所平衡的那些化合物： Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和被 C_{1-4} 直链或支化羟基烷基单取代、二取代或三取代的铵。

[0033] 更优选的式 (1) 化合物为其中增白剂上的阴离子电荷被由一种或多种选自如下组的阳离子所构成的阳离子电荷所平衡的那些化合物： Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和被 C_{1-4} 直链或支化羟基烷基单取代、二取代或三取代的铵。

[0034] 尤其优选的式 (1) 化合物为其中增白剂上的阴离子电荷被由一种或多种选自如下组的阳离子所构成的阳离子电荷所平衡的那些化合物： Na^+ 和 K^+ 。

[0035] 优选地，如果所述增白剂上的阴离子电荷被由多于一种阳离子构成的阳离子电荷所平衡，则阳离子不同的该混合物包含 2、3、4 或 5 种，更优选 2、3 或 4 种，甚至更优选 2 或 3 种不同阳离子。

[0036] 在本发明的优选方面中，所述浓缩的储存稳定水溶液 (S) 含有从 0.08 至 0.2mol 组分 (a)/kg 浓缩的储存稳定水溶液 (S)，更优选 0.09-0.18mol 组分 (a)/kg 浓缩的储存稳定水溶液 (S)。

[0037] 在本发明的另一优选方面中，所述浓缩的储存稳定水溶液 (S) 含有 2.5-14 重量%，更优选 2.5-12 重量% 无机盐 (SA)，其中所述重量% 基于该浓缩水溶液 (S) 的总重量。优选所述盐 (SA) 为生产工艺的副产物。

[0038] 优选无机盐 (SA) 为碱金属盐和碱土金属盐，优选锂、钠、钾、钙或镁盐或所述化合物的混合物。

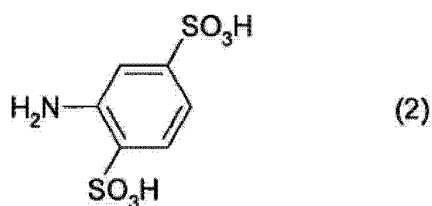
[0039] 更优选无机盐 (SA) 为卤化锂、卤化钠或卤化钾或所述化合物的混合物。

[0040] 甚至更优选无机盐 (SA) 为氯化钠、氯化钾或所述化合物的混合物。

[0041] 本发明的另一主题作为一种制备如上所述的浓缩的储存稳定水溶液 (S) 的方法，且在其优选的实施方案中包括使氰尿酸卤与 a)、b) 和 c) 在水存在下且使用碱 (B) 的条件下逐步反应：

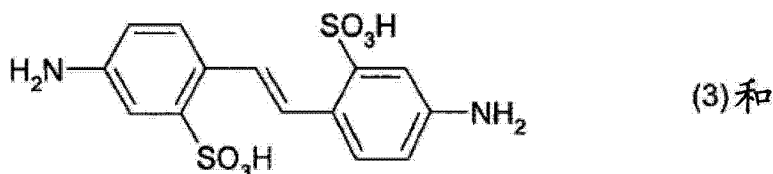
[0042] a) 呈游离酸、部分盐或完全盐形式的式 (2) 的胺：

[0043]



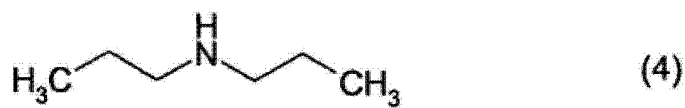
[0044] (b) 呈游离酸、部分盐或完全盐形式的式 (3) 的二胺：

[0045]



[0046] c) 式 (4) 的二正丙胺：

[0047]



[0048] 优选将由所述生产工艺获得的溶液直接用于制备储存稳定的水溶液 (S)，需要的话，稀释至所需的最终浓度。优选在制备所述浓缩的储存稳定水溶液 (S) 时不采用其他加工步骤如膜式过滤、干燥等。

[0049] 作为氰尿酸卤可采用氟化物、氯化物或溴化物。优选氰尿酸氯。

[0050] 各反应可在含水介质中进行，其中将氰尿酸卤悬浮于水、水性介质 / 有机介质中，将氰尿酸卤溶于溶剂如丙酮中。各胺可不经稀释，或者以水溶液或悬浮液形式引入。所述胺可与氰尿酸卤以任意顺序反应，尽管优选使芳族胺首先反应。胺的化学计量量在式 (3) 二胺的情况下意指氰尿酸卤摩尔量的一半，在式 (2) 胺和式 (4) 二正丙胺的情况下意指与氰尿酸卤等摩尔量。各胺可以以相对于氰尿酸卤为化学计量量或过量反应。通常使芳族胺以化学计量量或稍微过量反应；式 (4) 二正丙胺通常以超过化学计量比过量 0.1-30% 的量使用。

[0051] 为了对氰尿酸卤的第一个卤原子进行取代，优选在 0-20° C 的温度和酸性至中性的 pH 条件下，更优选在 2-7 的 pH 值下操作。为了对氰尿酸卤的第二个卤原子进行取代，优选在 20-60° C 的温度和弱酸性至弱碱性的条件下，更优选在 4-8 的 pH 值下操作。为了对氰尿酸卤的第三个卤原子进行取代，优选在 60-102° C 的温度和弱酸性至碱性的条件下，更优选在 7-10 的 pH 值条件下操作。

[0052] 氰尿酸卤的第一、第二和第三个卤原子的取代时间（例如由式 (2) 和式 (3) 的芳族胺以及由式 (4) 的二正丙胺取代）为 10 分钟至 24 小时，优选 30 分钟至 10 小时，更优选 1-5 小时。

[0053] 各反应的 pH 值通常通过添加合适的碱 (B) 调节，其中碱 (B) 的选择由所述浓缩的储存稳定水溶液 (S) 的所需最终组成决定。优选碱 (B) 例如为碱金属或碱土金属（如锂、钠、钾、钙、镁）的氢氧化物、碳酸盐或碳酸氢盐，或脂族叔胺如三乙醇胺或三异丙醇胺或其组合。当碱 (B) 为两种或更多种不同碱的组合时，所述碱可以以任意顺序或同时添加。

[0054] 优选所述盐 (SA) 在生产工艺期间形成,例如通过用合适碱 (B) 中和卤化氢而形成,例如按照方程 1 形成,在该方程 1 中碱 (B) 为氢氧化钠:

[0055] $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ (方程 1)

[0056] 优选卤化氢在氰尿酸卤的三次取代(例如由式(2)和式(3)的芳族胺以及由式(4)的二正丙胺取代)过程中释放。

[0057] 当需要调节反应 pH 值时,可使用酸,其实例包括盐酸、硫酸、甲酸和乙酸。

[0058] 因此,本发明的另一主题为上文所述浓缩的储存稳定水溶液 (S) 的用途,在其优选实施方案中用作荧光增白剂,优选用于荧光增白纤维素基材如纺织品、无纺布或者更优选纸。

[0059] 除组分 (a) 之外,可使用结构上不同于式 (1) 的其他荧光增白剂。

[0060] 对纺织品和无纺布的荧光增白而言,所述浓缩的储存稳定水溶液 (S) 例如可以在浸轧工艺中使用,其中处理浴中的增白剂浓度可几乎保持恒定。在用粘合剂,尤其是用合成树脂对纺织品(织物或者优选无纺布)进行整理中,可在处理浴中或之前,将所述浓缩的储存稳定水溶液 (S) 添加至合成树脂中。所述荧光增白剂可按照冷堆工艺或通过热处理(任选在中间干燥后)固定,且整理剂可按照冷堆工艺或通过热处理(任选在中间干燥后)交联。由于其对酸和盐(如氯化镁和氯化锌)的稳定性,呈其浓缩的储存稳定水溶液 (S) 形式的式 (1) 化合物也适于棉花的荧光增白以及同时进行防皱整理。所述浓缩的储存稳定水溶液 (S) 可以以 0.01-2.5 重量%,优选 0.02-2.0 重量%的量使用,其中所述重量%基于干纤维素基材的重量。

[0061] 所述浓缩的储存稳定水溶液 (S) 更优选适于用作增白纸和无纺布的荧光增白剂,甚至更优选用于在纸页形成之后增白纸,或者在织品形成之后增白无纺布。

[0062] 尤其优选所述浓缩的储存稳定水溶液 (S) 适于在纸页形成之后增白纸。这可通过将所述浓缩的储存稳定水溶液 (S) 添加至着色涂料组合物中、或者添加至施胶溶液或悬浮液中而进行。所述纸可为细纸或低级纸,漂白或未漂白的纤维素。

[0063] 对于在施胶机中对纸进行处理而言,可使用含有 0.5-125 克/升施胶溶液或悬浮液,优选 2-100 克/升的所述浓缩的储存稳定水溶液 (S) 的施胶溶液或悬浮液。所述施胶溶液或悬浮液也可含有一种或多种浓度为 1-30 重量%,优选 2-20 重量%,最优选 5-15 重量%的粘合剂,其中所述重量%基于施胶溶液的重量。所述施胶溶液或悬浮液的 pH 值通常为 5-9,优选 6-8。

[0064] 所述粘合剂选自如下组:天然淀粉、酶改性淀粉、化学改性淀粉及其混合物。改性淀粉优选为氧化淀粉、羟乙基化淀粉或乙酰化淀粉。天然淀粉优选为阴离子淀粉、阳离子淀粉或两性淀粉。尽管淀粉可为任意来源,但优选淀粉来源为玉米、小麦、土豆、稻、木薯或西米。

[0065] 施胶溶液或悬浮液可任选含有不同于所述浓缩的储存稳定水溶液 (S) 中所含的无机盐 (SA) 的二价金属盐或二价盐的混合物,其浓度为 1-100g/l,优选 2-80g/l,最优选 5-70g/l,基于施胶溶液。

[0066] 优选二价金属盐选自如下组:氯化钙、氯化镁、溴化钙、溴化镁、碘化钙、碘化镁、硝酸钙、硝酸镁、甲酸钙、甲酸镁、乙酸钙、乙酸镁、柠檬酸钙、柠檬酸镁、葡萄糖酸钙、葡萄糖酸镁、抗坏血酸钙、抗坏血酸镁、亚硫酸钙、亚硫酸镁、亚硫酸氢钙、亚硫酸氢镁、连二亚硫酸钙、连

二亚硫酸镁、硫酸钙、硫酸镁、硫代硫酸钙、硫代硫酸镁以及所述化合物的混合物。

[0067] 最优选二价金属盐选自如下组：氯化钙、氯化镁、溴化钙、溴化镁、硫酸钙、硫酸镁、硫代硫酸钙、硫代硫酸镁以及所述化合物的混合物。

[0068] 尤其优选二价金属盐选自如下组：氯化钙、氯化镁、硫酸镁以及所述化合物的混合物。

[0069] 当所述二价金属盐为一种或多种钙盐与一种或多种镁盐的混合物时，钙盐的量可为 0.1-99.9 重量%，基于所添加的二价金属盐的总重量。

[0070] 除所述浓缩的储存稳定水溶液 (S) 之外，所述施胶溶液或悬浮液也可含有一种或多种粘合剂、水、任选的结构上不同于式 (1) 的荧光增白剂，以及任选的一种或多种二价金属盐。所述施胶溶液或悬浮液可含有在组分 (a) 的制备过程中所形成的副产物以及通常用于处理纤维素基材如纺织品、无纺布或纸的其他添加剂。

[0071] 纸添加剂的实例为次级粘合剂、防冻剂、生物杀伤剂、消泡剂、蜡乳液、染料、无机盐、防腐剂、络合剂、增稠剂、表面施胶剂、交联剂、颜料、特种树脂等。

[0072] 所述施胶组合物优选通过将浓缩的储存稳定水溶液 (S) 和任选的二价金属盐和 / 或任何其他组分添加至粘合剂的水溶液中而制备，优选在 20-90° C 的温度下制备。

[0073] 所述施胶组合物可借助本领域已知的任何表面处理方法施加至纸基材表面。施胶组合物的施加方法的实例包括施胶机施加、压光机施胶、槽法施胶、涂覆施加或喷涂施加。施胶组合物的优选施加方法为在施胶机，如斜槽 (puddle) 施胶机中施加。使预成型的纸页通过浸渍有施胶组合物的双辊辊隙。所述纸吸收一些组合物，其余在辊隙中移除。

[0074] 所述纸基材含有可源于任何纤维植物的纤维素纤维幅。优选地，纤维素纤维来源于阔叶木和 / 或针叶木。所述纤维可为原纤维或再生纤维，或者原纤维与再生纤维的任意组合。

[0075] 着色涂料组合物基本上为水性组合物，其包含至少一种粘合剂和一种白色颜料，尤其是遮盖性白色颜料，且可额外包含其他添加剂如分散剂和消泡剂。

[0076] 尽管可制备不含白色颜料的涂料组合物，但是印刷用最佳白色基材使用包含 10-80 重量%白色颜料的不透明涂料组合物制备，其中重量%基于所述不透明涂料组合物的总重量。这类白色颜料通常为无机颜料，如硅酸铝（如高岭土、也称为陶土）、碳酸钙（如白垩）、二氧化钛、氢氧化铝、碳酸钡、硫酸钡或硫酸钙（如石膏），或它们的混合物。

[0077] 所述着色涂料组合物中的粘合剂可为通常在造纸工业中用于生产涂料组合物的任意粘合剂，且可由单一粘合剂或主粘合剂和次级粘合剂的混合物组成。单一或主粘合剂优选为合成胶乳，通常为苯乙烯-丁二烯、乙酸乙烯酯、苯乙烯-丙烯酸类、乙烯基-丙烯酸类或乙烯-乙酸乙烯酯聚合物。次级粘合剂可例如为淀粉、羧甲基纤维素、酪蛋白、大豆聚合物或聚乙烯醇。

[0078] 单一或主粘合剂通常以 5-25 重量%的量使用，所述重量%基于白色颜料的总重量。次级粘合剂通常以 0.1-10 重量%的量使用，所述重量%基于白色颜料的总重量；然而，淀粉通常以 3-10 重量%的量使用，所述重量%基于白色颜料的总重量。

[0079] 所述浓缩的储存稳定水溶液 (S) 可以以导致组分 (a) 的量为 0.01-3 重量%，优选 0.05-2 重量%的量使用，其中所述重量%基于白色颜料的重量。

[0080] 与上述日本公开专利 62-106965 的类似化合物相比，包含式 (1) 的荧光增白剂的

浓缩的储存稳定水溶液 (S) 具有更低的阴离子电荷的优点。

[0081] 令人惊讶地,与专利 CH532,686 和 US4,466,900 所例示的其中式 (1) 化合物的二正丙氨基被二正乙氨基或二正丁氨基所代替的类似化合物相比,式 (1) 的荧光增白剂在水中也具有更高的溶解度。

[0082] 令人惊讶地,与上述日本公开专利 62-106965 的类似化合物相比,所述浓缩的储存稳定水溶液 (S) 显示出更好的应用性能。

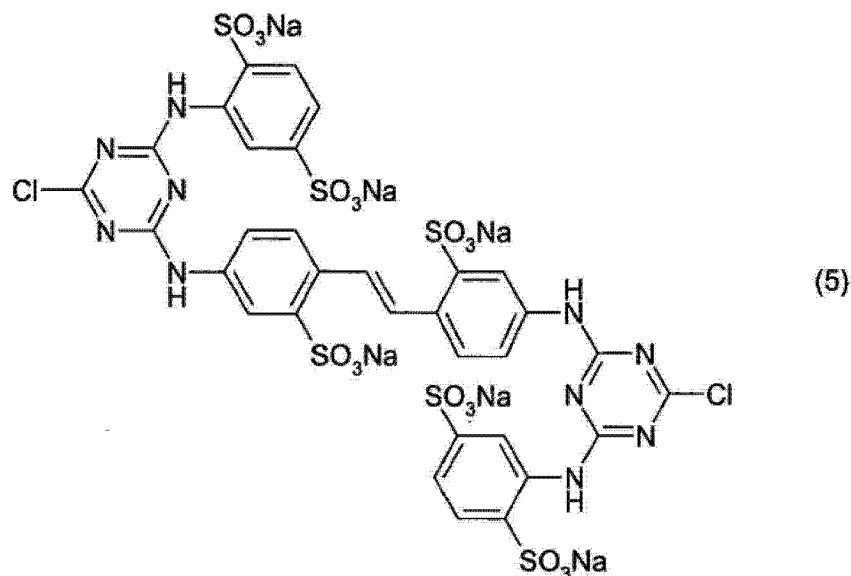
[0083] 下述实施例更详细地解释本发明。“%”和“份”意指重量 % 和重量份,除非另有说明。

实施例

[0084] 制备实施例 1

[0085] 将 520.2 份苯胺-2,5-二磺酸单钠盐加入 900 份水中,并借助约 295.1 份 30%w/w 氢氧化钠水溶液,在约 25° C 和约 8-9 的 pH 值下溶解。将如此形成的溶液经约 30 分钟添加至分散于 405 份水和 630 份冰中的 331.9 份氰尿酸氯中。使用冰 / 水浴将温度保持低于 5° C,并使用约 504.1 份 20%w/w 碳酸钠水溶液将 pH 值保持在约 4-5。在添加结束时,使用约 35.1 份 20%w/w 碳酸钠水溶液将 pH 值升至约 6,并在约 0-5° C 下持续搅拌直至反应完全。然后向该反应混合物中添加 151.2 份碳酸氢钠。向该反应混合物中滴入通过借助约 235.8 份 30%w/w 氢氧化钠水溶液,在约 45-50° C 下和约 8-9 的 pH 值下,将 333.4 份 4,4'-二氨基-2,2'-二磺酸溶于 1240 份水而获得的水溶液。将所得混合物在约 45-50° C 下搅拌直至反应完全。所得含水混合物包含浓度为 0.161mol/kg 混合物的式 (5) 化合物。

[0086]

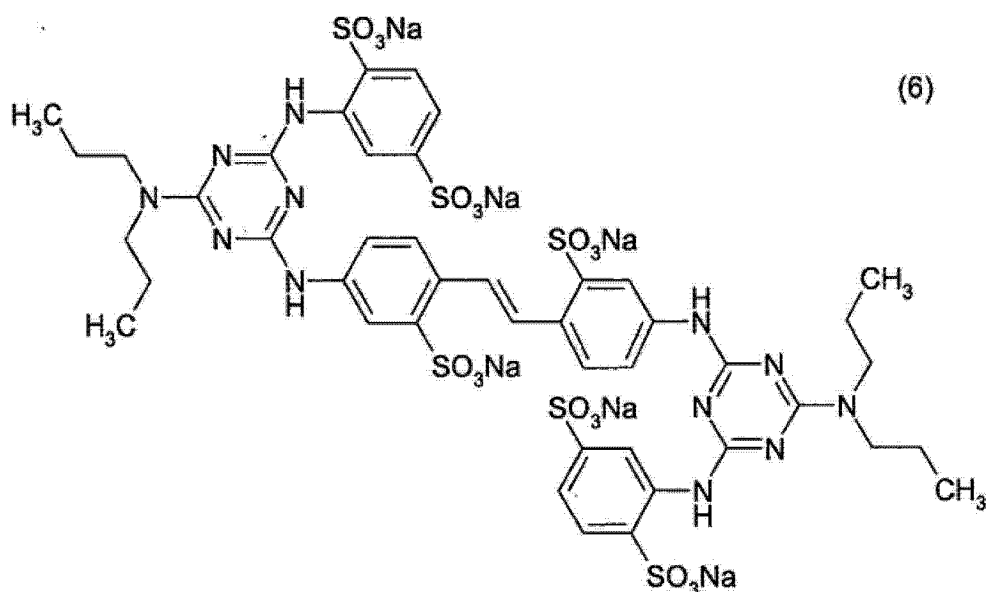


[0087] 制备实施例 2a

[0088] 向 1234.5 份包含根据制备实施例 1 获得的式 (5) 化合物的含水混合物中添加 42.5 份二正丙胺。将该混合物在回流下搅拌 2 小时,通过加入 30%w/w 氢氧化钠水溶液将 pH 值保持在 8-9。将如此形成的水溶液冷却至 60-65° C 并过滤。在滤液中添加水或者通过蒸馏除去水,从而获得浓缩的储存稳定水溶液 2a,其包含浓度为 0.150mol/kg 最终浓缩的储存稳定荧光增白水溶液 2a 的式 (6) 化合物 (20.4 重量 %,基于最终浓缩的储存稳定

荧光增白水溶液 2a 的总重量) 和约 5.3 重量%(重量%基于最终浓缩的储存稳定荧光增白水溶液 2a 的总重量) 的氯化钠。如此形成的浓缩的储存稳定荧光增白水溶液 2a 的 pH 值为 8-9, 且 5° C 下 2 周后不显示出沉淀。

[0089]



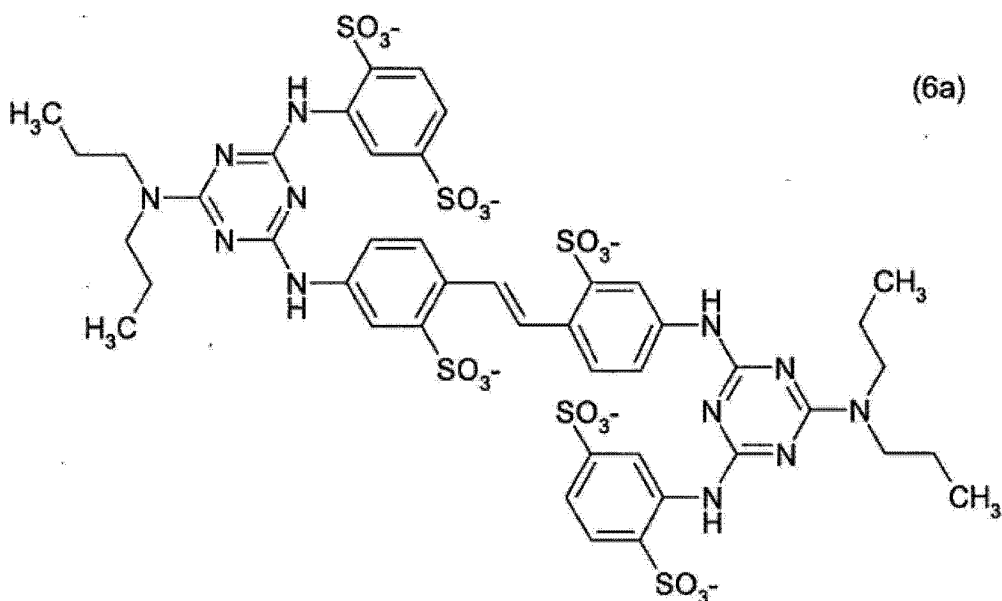
[0090] 制备实施例 2b

[0091] 浓缩的储存稳定荧光增白水溶液 2b 通过如下程序制备: 将根据制备实施例 2a 制备的包含式 (6) 化合物的浓缩荧光增白水溶液与平均分子量为 1500 的聚乙二醇一起搅拌, 同时加热至 90-95° C。选择各组分的份数, 从而获得最终的浓缩的储存稳定荧光增白水溶液 2b, 其包含浓度为 0.150mol/kg 最终的浓缩的储存稳定荧光增白水溶液 2b 的式 (6) 化合物和 6 重量% 聚乙二醇 1500 (重量% 基于最终的浓缩的储存稳定荧光增白水溶液 2b)。为了获得各组分在最终的浓缩的储存稳定增白水溶液 2b 中的所需浓度, 添加水或通过蒸馏除去水。所述浓缩的储存稳定荧光增白水溶液 2b 的 pH 值为 8-9, 且包含约 5.3 重量%(重量% 基于最终的浓缩的储存稳定荧光增白水溶液 2b) 氯化钠。根据该程序获得的浓缩的储存稳定荧光增白水溶液 2b 在 5° C 下 2 周后不显示出沉淀迹象。

[0092] 对比实施例 2c

[0093] 根据与 CH532686 实施例 6 相同的程序以粉末形式获得式 (6a) 化合物, 其中该荧光增白剂上的阴离子电荷被 Na⁺ 和 / 或 K⁺ 阳离子平衡:

[0094]



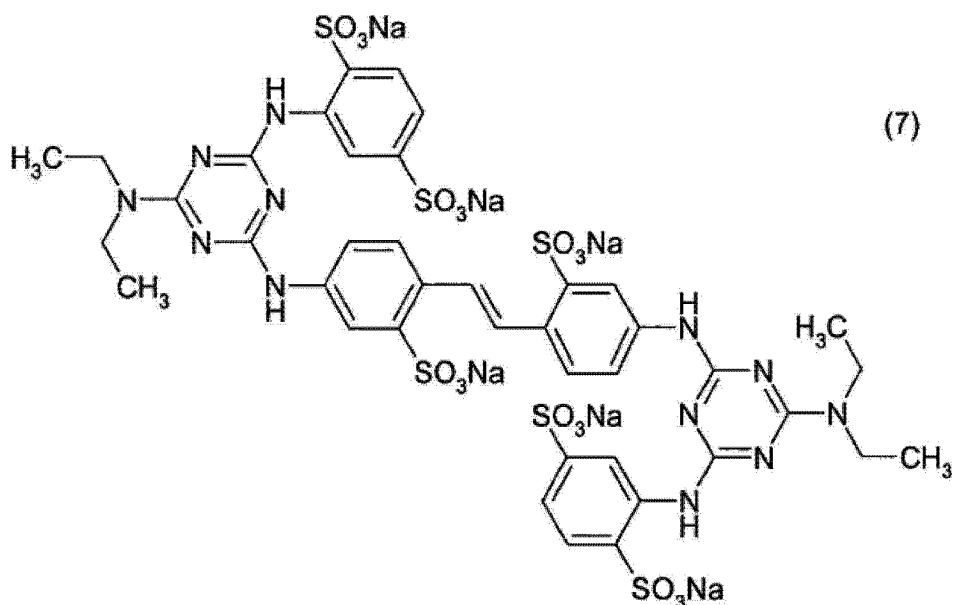
[0095] 除式 (6a) 化合物之外,所述粉末还包含 1.9 重量 % 钠阳离子、7.5 重量 % 钾阳离子、5.1 重量 % 氯阴离子和 1.3 重量 % 水 (重量 % 基于最终所得粉末的总重量)。

[0096] 包含浓度为 0.150mol/kg 的式 (6a) 化合物的含水混合物通过将包含如 CH532686 实施例 6 的方式所获得的式 (6a) 化合物的粉末加入水中并搅拌 1 小时而获得。(参见附图 1)。

[0097] 对比实施例 3

[0098] 包含浓度为 0.150mol/kg 最终荧光增白水溶液 3 (19.6 重量 %, 基于所述最终荧光增白水溶液 3 的总重量) 的式 (7) 化合物和约 5.3 重量 % (重量 % 基于所述最终荧光增白水溶液 3 的总重量) 氯化钠的荧光增白水溶液 3 按照与制备实施例 2a 相同的程序获得,唯一的区别在于使用 30.7 份二乙胺代替 42.5 份二正丙胺。如此形成的荧光增白水溶液 3 的 pH 值为 8-9,且在 5° C 下 0-4 天内显示出沉淀。

[0099]

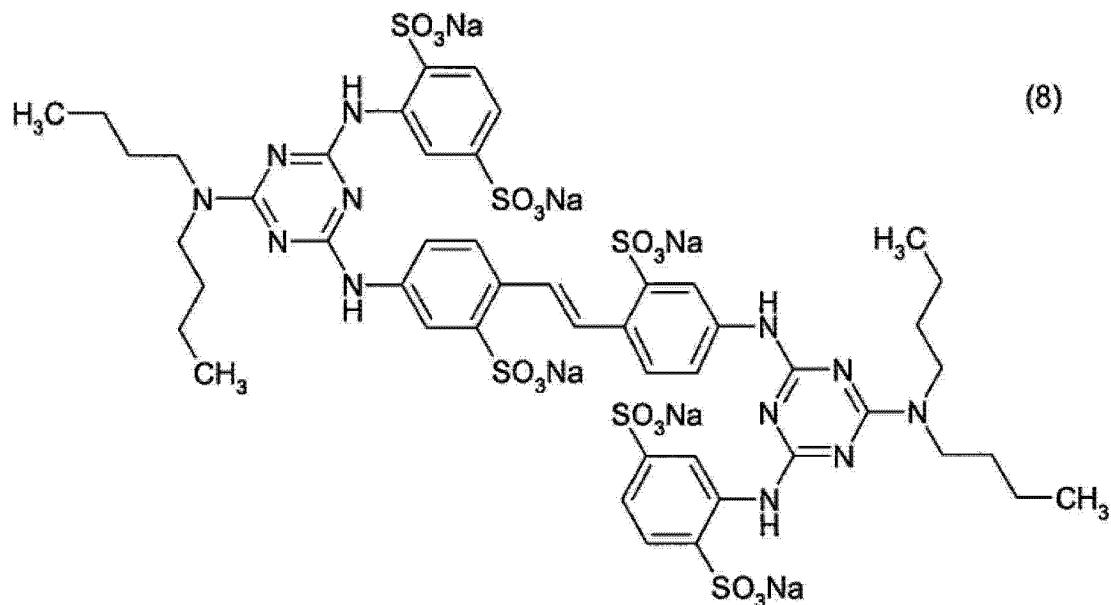


[0100] 对比实施例 4

[0101] 包含浓度为 0.150mol/kg 最终荧光增白水溶液 4 (21.3 重量 %, 基于所述最终荧光

增白水溶液 4 的总重量) 的式 (8) 化合物和约 5.3 重量 % (重量 % 基于所述最终荧光增白水溶液 4 的总重量) 氯化钠的荧光增白水溶液 4 按照与制备实施例 2a 相同的程序制备, 唯一的区别在于使用 54.3 份二正丁胺代替 42.5 份二正丙胺。如此形成的荧光增白水溶液 4 的 pH 值为 8-9, 且在 5° C 下 0-4 天内显示出沉淀。

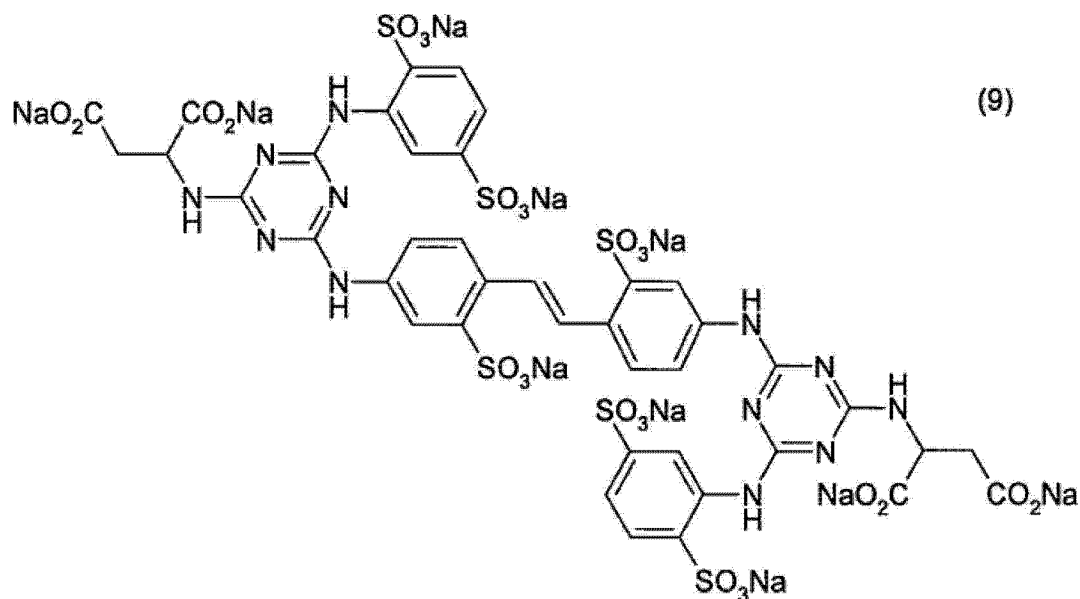
[0102]



[0103] 对比实施例 5a

[0104] 包含浓度为 0.150mol/kg 最终荧光增白水溶液 5a (22.7 重量 %, 基于所述最终荧光增白水溶液 5a 的总重量) 的式 (9) 化合物和约 5.3 重量 % (重量 % 基于所述最终荧光增白水溶液 5a 的总重量) 氯化钠的荧光增白水溶液 5a 按照与制备实施例 2a 相同的程序获得, 唯一的区别在于使用 55.9 份 L- 天冬氨酸代替 42.5 份二正丙胺。如此形成的荧光增白水溶液 5a 的 pH 值为 8-9, 且在 5° C 下 2 周后未显示出沉淀迹象。

[0105]



[0106] 对比实施例 5b

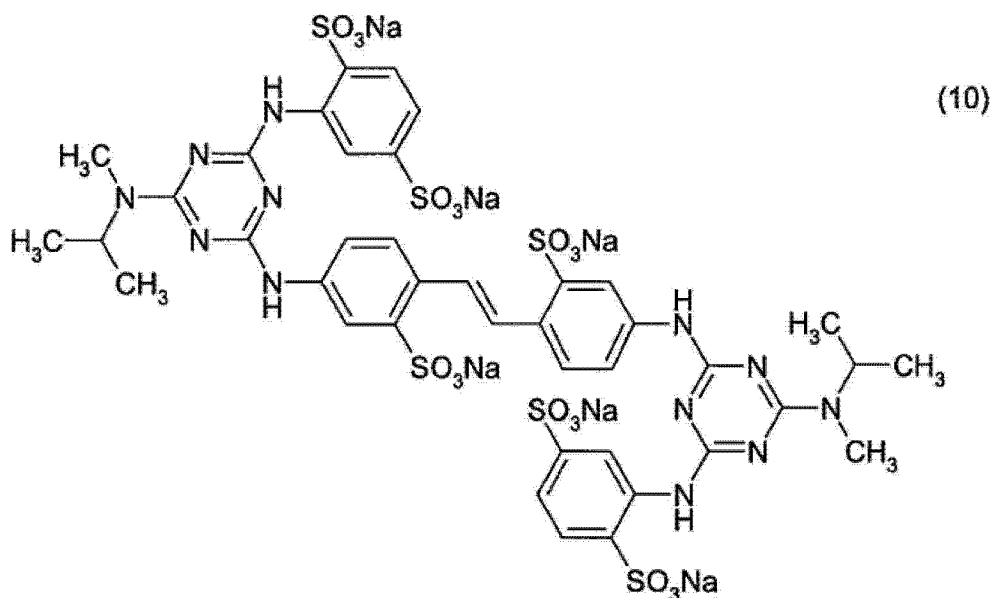
[0107] 荧光增白水溶液 5b 通过将包含根据对比实施例 5a 制备的式 (9) 化合物的水溶液

和平均分子量为 1500 的聚乙二醇一起搅拌,同时加热至 90-95° C 而制备。对各组分的份数进行选择,从而获得最终的荧光增白水溶液 5b,其包含浓度为 0.150mol/kg 所述最终荧光增白水溶液 5b 的式 (9) 化合物和 6 重量 % 聚乙二醇 1500 (重量 % 基于所述最终荧光增白水溶液 5b 的总重量)。为了在最终的荧光增白水溶液 5b 中获得所需的各组分浓度,添加水或者通过蒸馏除去水。所述荧光增白水溶液 5b 的 pH 值为 8-9,且包含约 5.3 重量 % (重量 % 基于所述最终的荧光增白水溶液 5b) 的氯化钠。按照该程序获得的荧光增白水溶液 5b 在 5° C 下 2 周后未显示出沉淀迹象。

[0108] 对比实施例 6a

[0109] 包含浓度为 0.150mol/kg 最终荧光增白水溶液 6a (19.6 重量 %, 基于所述最终荧光增白水溶液 6a 的总重量) 的公开于 W02006/000573A1 中的式 (10) 化合物和约 5.3 重量 % (重量 %, 基于所述最终荧光增白水溶液 6a 的总重量) 氯化钠的荧光增白水溶液 6a 按照与制备实施例 2a 相同的程序制备,唯一的区别在于使用 30.7 份 N-甲基-N-异丙胺代替 42.5 份二正丙胺。如此形成的荧光增白水溶液 6a 的 pH 值为 8-9,且在 5° C 下 1-5 天内显示出沉淀。

[0110]



[0111] 对比实施例 6b

[0112] 荧光增白水溶液 6b 通过将包含根据对比实施例 6a 制备的式 (10) 化合物水溶液与平均分子量为 1500 的聚乙二醇一起搅拌,同时加热至 90-95° C 而制备。选择各组分的份数,从而获得最终的荧光增白水溶液 6b,其包含浓度为 0.150mol/kg 最终荧光增白水溶液 6b 的式 (10) 化合物和 6 重量 % 聚乙二醇 1500 (重量 % 基于所述最终荧光增白水溶液 6b 的总重量)。为了在所述最终荧光增白水溶液 6b 中获得各组分所需浓度,添加水或通过蒸馏除去水。所述荧光增白水溶液 6b 的 pH 值为 8-9,且包含约 5.3 重量 % (重量 % 基于所述最终荧光增白水溶液 6b 的总重量) 氯化钠。按照该程序获得的荧光增白水溶液 6b 在 5° C 下在 1 周内显示出沉淀。

[0113] 应用实施例 2a 和对比应用实施例 5a

[0114] 通过将浓度为 0-80g/l (基于干荧光增白剂为 0-约 20g/l) 的包含根据制备实施例 2a 制备的式 (6) 化合物的荧光增白水溶液和包含根据对比实施例 5a 制备的式 (9) 化合

物的荧光增白水溶液之一分别添加至处于 60° C 下且包含氯化钙 (30g/l) 和阴离子土豆淀粉 (50g/l) (AVEBE B. A. 的 PerfectamylA4692) 的经搅拌的水溶液中而制备施胶溶液。将该施胶溶液冷却, 然后倾倒入实验室施胶机的运动辊之间, 并施加至市售 75g/m²AKD (烷基乙烯酮二聚体) 施胶的漂白纸基纸页上。将处理的纸在平床干燥机中在 70° C 下干燥 5 分钟。对干燥的纸进行调节, 然后在校准的 Auto Elrepho 分光光度计上测量 CIE 白度以及 a* 和 b* 值。结果分别示于表 1 和表 2 中, 所述结果清楚表明本发明提供了优异的白度累积效果和改进的显色 (shade development) 效果。

[0115] 表 1 :CIE 白度

OBA溶液 (g/l)	实施例	
	2a	5a
0	104.3	104.3
20	135.2	134.3
40	139.9	138.6
60	141.2	137.8
80	143.1	135.2

[0117] 表 2 :CIELAB a* 和 b* 值

OBA溶液 (g/l)	实施例			
	2a		5a	
	a*	b*	a*	b*
0	1.19	-3.59	1.19	-3.59
20	2.36	-9.95	2.30	-9.89
40	2.65	-10.18	2.01	-10.73
60	2.55	-11.40	1.53	-10.49
80	2.61	-11.82	0.92	-9.77

[0119] 应用实施例 2b 和对比应用实施例 5b

[0120] 通过将浓度为 0-80g/l (基于干荧光增白剂为 0- 约 20g/l) 的包含根据制备实施例 2b 制备的式 (6) 化合物的荧光增白水溶液和包含根据对比实施例 5b 制备的式 (9) 化合物的荧光增白水溶液之一分别添加至处于 60° C 下且包含氯化钙 (30g/l) 和阴离子土豆淀粉 (50g/l) (AVEBE B. A. 的 PerfectamylA4692) 的经搅拌的水溶液中而制备施胶溶液。将该施胶溶液冷却, 然后倾倒入实验室施胶机的运动辊之间, 并施加至市售 75g/m²AKD (烷基乙烯酮二聚体) 施胶的漂白纸基纸页上。将处理的纸在平床干燥机中在 70° C 下干燥 5 分钟。对干燥的纸进行调节, 然后在校准的 Auto Elrepho 分光光度计上测量 CIE 白度以及 a* 和 b* 值。结果分别示于表 3 和表 4 中, 所述结果清楚表明本发明提供了优异的白度累积效果和改进的显色效果。

[0121] 表 3 :CIE 白度

[0122]

OBA溶液 (g/l)	实施例	
	2b	5b
0	104.3	104.3
20	137.3	136.1
40	141.5	139.9
60	143.5	138.2
80	144.5	136.8

[0123] 表 4 :CIELAB a^* 和 b^* 值

[0124]

OBA溶液 (g/l)	实施例			
	2b		5b	
	a^*	b^*	a^*	b^*
0	1.19	-3.59	1.19	-3.59
20	2.83	-10.67	2.35	-10.29
40	2.87	-11.11	2.03	-11.01
60	3.03	-11.99	1.53	-10.51
80	2.93	-12.15	1.11	-10.13

[0125] 应用实施例 3

[0126] 制备了包含如下物质的涂料组合物:70 份白垩(以商品名 Hydrocarb90 由 OMYA 商购获得),30 份粘土(以商品名 Kaolin SPS 由 IMERYS 商购获得),42.8 份水,0.6 份分散剂(聚丙烯酸的钠盐,以商品名 Polysalz S 由 BASF 商购获得),20 份 50% 胶乳(苯乙烯-丁二烯共聚物,以商品名 DL 921 由 Dow 商购获得),8 份 10 重量%聚乙烯醇水溶液(0.8 份干聚乙烯醇),所述聚乙烯醇水溶液的水解度为 98-99%,布鲁克菲尔德粘度为 4.0-5.0mPa·s(20°C,4% 水溶液)。通过添加水将该涂料组合物的固含量调节至约 65%,用氢氧化钠将 pH 值调节至 8-9。

[0127] 分别将根据制备实施例 2a 和 2b 以及对比实施例 5a 和 5b 制备的荧光增白水溶液 2a、2b、5a 和 5b 以 0.8-2.0 重量%干固体的浓度添加至经搅拌的涂料组合物中。然后使用具有标准速率设定和标准棒负载的自动绕线棒涂覆机将该增白的涂料组合物施加至市售 75gsm 中性施胶的白色纸基纸页上。然后将涂覆的纸在热空气流中干燥 2 分钟。对干燥的纸进行调节,然后在校准的 Auto Elrepho 分光光度计上测量 CIE 白度以及 CIELAB a^* 和 b^* 值。结果分别示于表 5 和 6 中,所述结果清楚表明本发明提供了优异的白度累积效果和改进的显色效果。

[0128] 表 5 :CIE 白度

[0129]

OBA溶液的浓度, 基于干 固体的重量(%)	实施例		对比实施例	
	2a	2b	5a	5b
0	88.7	88.7	88.7	88.7
0.8	116.1	116.3	116.0	116.3
1.2	119.3	120.7	118.4	120.4
1.6	121.5	123.0	118.2	121.5
2.0	122.1	124.2	116.6	121.5

[0130] 表 6 :CIELAB a^* 和 b^* 值

[0131]

OBA溶液的浓度, 基于干固体的重 量(%)	实施例				对比实施例			
	2a		2b		5a		5b	
	a*	b*	a*	b*	a*	b*	a*	b*
0	0.23	0.20	0.23	0.20	0.23	0.20	0.23	0.20
0.8	1.83	-5.61	1.85	-5.75	1.57	-5.61	1.68	-5.73
1.2	1.98	-6.37	2.07	-6.69	1.41	-6.05	1.68	-6.52
1.6	2.00	-6.83	2.16	-7.17	0.91	-5.90	1.47	-6.70
2.0	1.90	-6.92	2.15	-7.40	0.42	-5.47	1.13	-6.64

[0132] 应用实施例 4

[0133] 通过将浓度为 0-60g/l (基于干荧光增白剂为 0-约 20g/l) 的包含根据对比实施例 2c 制备的式 (6a) 化合物的荧光增白水溶液和包含根据制备实施例 2a 制备的式 (6) 化合物的荧光增白水溶液之一分别添加至处于 60° C 下且包含阴离子土豆淀粉 (50g/l) (AVEBE B. A. 的 Perfectamyl A4692) 的经搅拌的水溶液中而制备施胶溶液。将该施胶溶液冷却, 然后倾倒入实验室施胶机的运动辊之间, 并施加至市售 75g/m²AKD (烷基乙烯酮二聚体) 施胶的漂白纸基纸页上。将处理的纸在平床干燥机中在 70° C 下干燥 5 分钟。对干燥的纸进行调节, 然后在校准的 Auto Elrepho 分光光度计上测量 CIE 白度。结果示于表 7 中, 所述结果清楚表明本发明提供了优异的白度累积效果。

[0134] 表 3 :CIE 白度

OBA溶液 (g/l)	实施例	
	2a	2c
0	101.2	101.2
10	121.7	121.7
20	130.4	128.9
30	135.0	133.3
40	137.8	135.6
60	141.2	139.0

[0135]



图 1

图 1 :含有 0.150mol/kg 根据 CH532686 获得的式 (6a) 化合物 (左侧) 和根据本申请制备实施例 2a 获得的式 (6) 化合物 (右侧) 的水溶液

该图清楚显示本发明为所述水溶液提供了储存稳定的优点。