[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C09B 67/10
C09D105/00 D21H 21/30

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97120415.2

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1104473C

[22] 申请日 1997.10.9 [21] 申请号 97120415.2

[30] 优先权

[32] 1996.10.10 [33] CH [31] 2473/1996

[71] 专利权人 希巴特殊化学控股公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 P·罗伦格 R·H·特拉伯

P·鲁夫 T·恩格尔哈特

[56] 参考文献

US5429767 1995.01.04 C11D1/18

审查员 王守彦

[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 7 页

[54] 发明名称 荧光增白剂的分散体

[57] 摘要

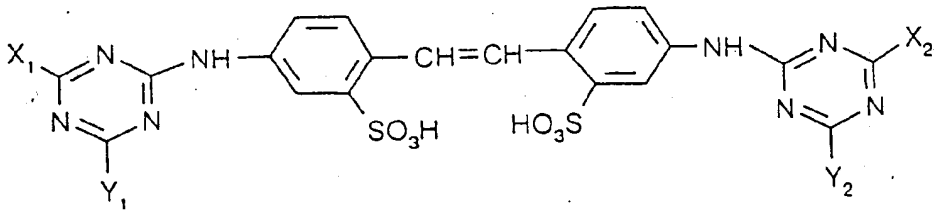
公开了荧光增白剂的分散体，适于对用于涂敷纸的涂敷组合物或在造纸中对纤维分散体(纸浆)进行荧光增白。

ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

1. 一种荧光增白剂的分散体，其含有:

a）5-60%wt 游离酸形式的式（1）的荧光增白剂，



(1)

其中 X_1、X_2、Y_1和 Y_2分别独立地是 NH_2基团、伯胺基、仲胺基、非支化或支化的烷氧基或苯氧基，

b）0.01-3%wt 多羟基化合物，

c）水，和任选

d）防腐剂、抗冻剂或消泡剂，

条件是该分散体基于分散体的总重量，含小于 2%wt 的电解质，而不含分散剂。

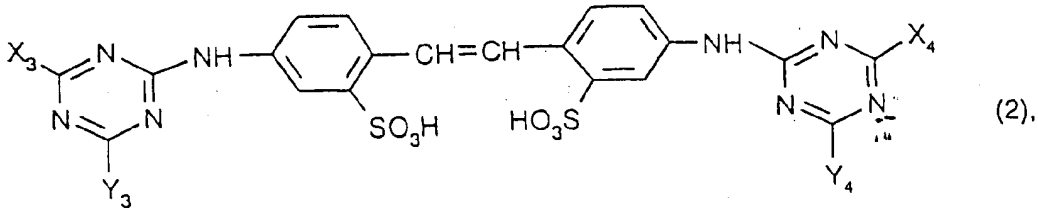
2. 根据权利要求 1 的分散体，其中，基于分散体的总重量，含小于 0.8%wt 的电解质。

3. 根据权利要求 1 的分散体，其中，基于分散体的总重量，含 10-50%wt 的荧光增白剂。

4. 根据权利要求 1 的分散体，其中，基于分散体的总重量，含 20-50%wt 的荧光增白剂。

5. 根据权利要求 1 的分散体，其中，基于分散体的总重量，含 30-45%wt 的荧光增白剂。

6. 根据权利要求 1 的分散体，其中含有式（2）的荧光增白剂，

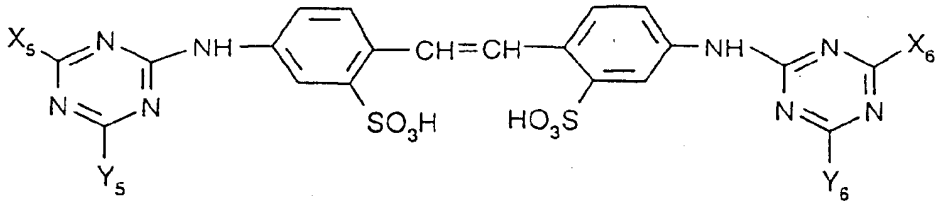


(2),

其中 X_3、X_4、Y_3和 Y_4 分别独立地是可被 C_1-C_2烷基单取代或双取代的苯胺基、吗啉基、可被一个或多于一个羟基取代的单-C_1-C_4烷胺基或双-C_1-C_4

烷胺基或 C_1-C_4烷氧基。

7. 根据权利要求 1 的分散体，其中含有式（3）的荧光增白剂，



(3),

其中 X_5和 X_6分别独立地是可被 C_1-C_2烷基单取代或双取代的苯胺基，Y_5和 Y_6是吗啉基或可被一个或多于一个羟基取代的双-C_1-C_4烷胺基。

8. 根据权利要求 7 的分散体，其中含有式（3）的荧光增白剂，其中 Y_5和 Y_6是可被一个或多于一个羟基取代的双-C_1-C_4烷胺基。

9. 根据权利要求 1 的分散体，其中含大于 25%wt 的荧光增白剂和小于 0.8%wt 的电解质。

10. 根据权利要求 1 的分散体，其中多羟基化合物是阴离子改性的多糖，这种多糖是从纤维素、淀粉或杂多糖衍生的，并且可在侧链上进一步含有单糖甘露糖和葡糖醛酸。

11. 根据权利要求 1 的分散体，其中多羟基化合物是无机增稠剂或无机增稠剂与有机增稠剂的混合物。

12. 根据权利要求 1 的分散体，其中无机增稠剂是水辉石或蒙脱土。

13. 根据权利要求 1 的分散体，其中多羟基化合物是藻酸钠、羧甲基化的瓜耳胶、羧甲基纤维素、羧乙基纤维素、羧甲基淀粉、羧甲基化的角豆粉(carob bean flour)或呫吨胶（xanthane）。

14. 根据权利要求 13 的分散体，其中多羟基化合物是呫吨胶(xanthane)。

15. 根据权利要求 1 的分散体，其中，基于分散体的重量，多羟基化合物的量为 0.05-0.5%wt。

16. 根据权利要求 15 的分散体，其中，基于分散体的重量，多羟基化合物的量为 0.05-0.2%wt。

荧光增白剂的分散体

本发明涉及新的荧光增白剂的分散体、它们在纸浆中和在例如作为涂敷纸的涂敷组合物中的应用，以及含有这些分散体的涂敷组合物。

用于造纸工业的荧光增白剂通常以溶液的形式出售，一般含有增白剂的钠盐和使荧光增白剂完全溶解的量相当大的增溶剂，诸如尿素，或溶剂，诸如聚（亚烷基）二醇。为使常规的产品甚至在低温下也保持稳定，如果增溶剂的含量对增白剂的量保持可接受的比例，则浓度不能超过约22%。使用后，在废水中有这些增溶剂是不希望的，因此需要不含或只含少量这类物质的配方。

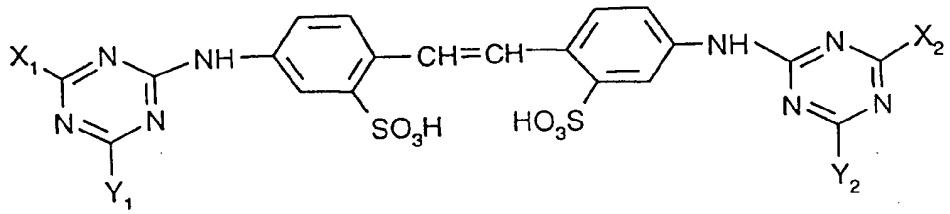
现已发现，如果增白剂以游离酸的形式存在并且分散体含有多羟基化合物，可从下文给出的式（ 1 ）的荧光增白剂制备稳定的水分散体。惊奇地发现，这种分散体经过延长的储存时间也是稳定的，并且，当用于纸的涂敷组合物时，甚至在极少量的碱的存在下，也能足够快地溶解，从而在用于纸浆以及混入纸涂敷化合物中用于表面涂敷时确保极好的分布。

惊奇地发现，当使用诸如沉淀或天然的碳酸钙填料时，可完全不加入碱。

本发明的分散体不含任何分散剂，这是重要的经济上的进步。

本发明涉及荧光增白剂的分散体，其含有:

a ） 5-60%wt 游离酸形式的式（ 1 ）的荧光增白剂，



(1)

其中 X_1、 X_2、 Y_1和 Y_2分别独立地是 NH_2基团、伯胺基、仲胺基、未支化或支链的烷氧基或苯氧基，

b ） 0.01-3%wt 多羟基化合物，

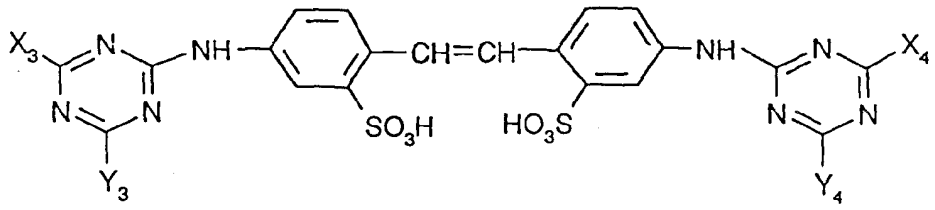
c ）水，和任选

d ）其它添加剂。

分散体优选含小于 2%wt 、更优选小于 0.8%wt 的电解质。

基于分散体的总重量，分散体优选含 10-50%wt 、更优选 20-50%wt 、最优选 30-45%wt 的增白剂。

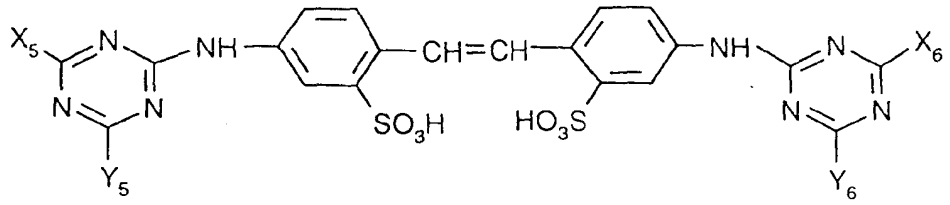
含有式（ 2 ）的增白剂的分散体是优选的，



(2),

其中 X_3、 X_4、 Y_3和 Y_4分别独立地是可被 C_1-C_2烷基单取代或双取代的苯胺基、吗啉基、可被一个或多于一个羟基取代的单-C_1-C_4烷胺基或双-C_1-C_4烷胺基、或 C_1-C_4烷氧基。

那些含有式（ 3 ）的荧光增白剂的分散体是特别引人注目的，



(3),

其中 X_5和 X_6分别独立地是可被 C_1-C_2烷基单取代或双取代的苯胺基， Y_5和 Y_6是吗啉基、可被一个或多于一个羟基取代的双-C_1-C_4烷胺基。

在这些分散体中，特别优选其中 Y_5和 Y_6是可被一个或多于一个羟基取代的双-C_1-C_4烷胺基的分散体。

基于分散体的总重量，新的分散体优选含有大于 25%wt 的增白剂和少于 0.8%wt 的电解质。在这方面，电解质被认为是可从合成或从使用的化学药品或溶剂（例如水）作为副产物获得的低分子量无机盐。这些电解质特别是碱的卤化物、碱的硫酸盐或碱的硫酸氢盐。

式（ 1 ）的荧光增白剂是已知的，或可用本质上已知的方法制备。如果合成后增白剂含有比要求量多的电解质，那么必需除去过量的电解质。这可用常规的方法完成。多数情况下，用软化水洗涤滤饼就足够了。

适合的多羟基化合物例如是常用的增稠剂。它们是有机天然增稠剂、改

性的有机天然物质、有机合成的增稠剂，诸如聚乙烯醇，或无机增稠剂，诸如蒙脱土或水辉石。

新的分散体优选含有阴离子改性的多糖作为多羟基化合物，这种多糖是从纤维素、淀粉或杂多糖衍生的，并且可在侧链上进一步含有诸如甘露糖和葡糖醛酸的单糖。适合的阴离子多羟基化合物的典型例子是藻酸钠、羧甲基化的瓜耳胶、羧甲基纤维素、羧乙基纤维素、羧甲基淀粉、羧甲基化的角豆粉(carob bean flour)和特别是 呫吨胶（ xanthane ）。当然也可使用含两种或几种多羟基化合物的混合物。

在新的分散体中，基于分散体的重量，多羟基化合物的量为 0.01-3%wt 。优选的范围是 0.05-0.5%wt ，特别优选的范围是 0.1-0.3%wt 。

如果需要，新的分散体可进一步含有添加剂，一般为防腐剂，例如 1,2-苯并异噻唑啉-3-酮、诸如甲醛或乙醛的醛类，抗冻剂或消泡剂。

例如，通过将式（ 1 ）的荧光增白剂的湿滤饼或干粉末与水完全混合可得到新的分散体，如果恰当，用湿磨将颗粒尺寸减小到小于 20μm，优选小于 10μm 。然后加入多羟基化合物和其它任选的添加剂，混合直到成分均匀分布。

所得的分散体甚至在从约 0 ℃到 40 ℃范围内的温度下经过延长的储存期仍然是稳定的，例如 6 个月。

新的分散体适用于造纸所用的纸浆的增白，特别是纤维素纸浆、木纸浆（化学和机械纸浆），还适用于常规涂敷组合物的增白，这些组合物在造纸工业中用于未着色和特别是着色纸浆及涂敷组合物的增白。

已知的涂敷组合物含有胶粘剂，特别是基于丁二烯/苯乙烯、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯、丙烯酸酯、乙烯/氯乙烯或乙烯/乙酸乙烯酯共聚物的塑性分散体，或基于均聚物，典型的是聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚乙烯、聚乙酸乙烯酯或聚氨酯的塑性分散体。优选的胶粘剂含有苯乙烯/丙烯酸丁基酯混合聚合物或苯乙烯/丁二烯/丙烯酸混合聚合物。其它聚合物乳胶是特别在美国专利 US3265654 、 3657174 、 3547899 和 3240740 中公开的。

用于涂敷化合物的颜料通常使用铝硅酸盐，诸如陶土和高岭土，也可使用硫酸钡、缎光白、二氧化钛或碳酸钙（白垩）。

用于纸张的这类已知涂敷化合物的配方特别是在 J.P.Casey 的“纸浆

和纸"(Pulp and Paper),"化学技术"(Chemistry Technology),2. Ed. Vol. III, p. 1648-1649 和 Mc Graw-Hill "纸浆和纸制造"(Pulp and Paper Manufacture),2. 和 5. Ed. Vol. II, p. 497 中被描述。

本发明的涂敷组合物优选含有 5-70%wt 的白色颜料。优选使用的胶粘剂的量是聚合化合物的干含量足以达到白色颜料的 1-30%wt，优选 5-25% wt。计算新的增白分散体的量，使基于白色颜料的增白剂存在的量为 0.005-1%wt，优选 0.01-0.55%wt。

通过以任何顺序在 10-100 ℃、优选 20-80 ℃范围的温度下混合各成分可制备本发明的涂敷组合物。其成分也包括常规的可用来调节流变性质，诸如粘度和涂敷化合物的水保留值的助剂。这类助剂是例如天然胶粘剂诸如淀粉、酪蛋白、蛋白质或明胶、纤维素醚诸如羧烷基纤维素或羟烷基纤维素、藻酸、藻酸盐、聚环氧乙烷或聚环氧乙烷烷基醚、环氧乙烷和环氧丙烷的混合聚合物、聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、甲醛与尿素或蜜胺水溶性的缩合物、多磷酸盐或聚丙烯酸盐。

本发明的分散体可掺入现成的涂敷组合物中，也可掺入涂敷组合物的一个成分中。

本发明的涂敷组合物可用于涂敷纸、木材和薄膜，诸如纤维素、三乙酸纤维素、织物及类似物。特别优选用于纸和纸板以及相纸。

涂敷组合物可用任何常规的方法施加给基底，例如用空气喷雾器、手术刀、刷子、滚子、涂敷刀或棒来施加，用例如红外线干燥器和/或热空气干燥器干燥涂层，基底表面温度在 70-200 ℃范围内，优选 90-130 ℃，剩余湿度为 3-6%wt。

用本发明的增白剂分散体产生的涂层由于荧光增白剂在整个表面上最佳分布以及提高的增白效果和高耐光性而独具特色。

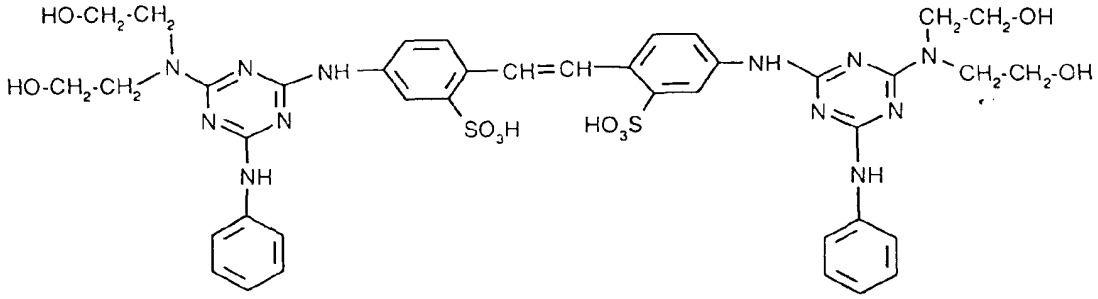
当使用本发明的增白剂分散体时，为使荧光增白剂完全溶解，碱性 pH 是有益的。在涂敷化合物中，该 pH 优选在 8-11 的范围内，在纸浆中优选为 7.5-9。需要的碱性 pH 可例如加入 NaOH 调节，优选该 pH 在纤维分散体中或在涂敷化合物中在加入增白剂分散体之前调节。当使用诸如沉淀或天然的碳酸钙的碱性填料时，碱可以不加。

这样，本发明还涉及本发明分散体对用于涂敷纸的涂敷化合物进行荧光

增白的应用，从而还涉及新的分散体在造纸中对纤维分散体进行荧光增白的应用。

实施例 1：

在强力搅拌下将 312 份去离子水 掺入 3333 份湿滤饼中，搅拌混合物直到淤浆均匀地分布，湿滤饼中电解质含量少于 0.3%、含 1733 份水和 1600 份下式



的游离酸形式的荧光增白剂。随后，加入含 1.5 份 咕吨胶和 2.3 份防腐剂（1,2-苯并异噻唑啉-3-酮的水溶液）的 355 份水溶液，继续搅拌 50 分钟直到成分均匀分布。

获得的分散体甚至在 25 ℃储存几周后也没有任何沉淀。

实施例 2：

基于纤维材料，将 10%沉淀碳酸钙掺入在 200 份硬度为 25ppmCaO 的水中的、含 5 份纤维的纤维悬浮液（1:1 桦木/松木牛皮纸浆；打浆度 35°S.R.）中。随后，加入根据实施例 1 获得的增白剂分散体 0.0275 份，缓慢搅拌混合物 1 分钟，基于纤维和颜料的总重量，加入 0.03%的工业阳离子助留剂（改性的聚丙烯酰胺）的溶液。然后，在成板机（Rapid-Köthen 系统）上制备纸板。压制湿纸板，在 110 ℃在两张纤维纸纸板之间干燥 20 分钟。

所得的纸板有同样良好的荧光和增白剂的作用，即与用以含尿素的溶液的形式使用的相同的增白剂的工业配方制得的纸板相同。

实施例 3：

重复实施例 2 的制备，但用相同量的天然碳酸钙代替沉淀碳酸钙。

所得的纸板有与用根据实施例 2 制备的纸板相同的良好的荧光和增白剂的作用。

实施例 4：

重复实施例 2 的制备，但在加入增白剂分散体后加入 1.6 份 0.1n 的 NaOH。随后按实施例 2 所述进行操作。

所得的纸板有与用根据实施例 2 制备的纸板相同的良好的荧光和增白剂的作用。

实施例 5：

重复实施例 3 的制备，但在加入增白剂分散体后加入 1.6 份 0.1n 的 NaOH。随后按实施例 2 所述进行操作。

所得的纸板有与用根据实施例 2 制备的纸板相同的良好的荧光和增白剂的作用。

实施例 6：

搅拌 100 份天然碳酸钙、18 份 50%苯乙烯/丁二烯/胶乳分散体、1 份聚乙烯醇、0.25 份合成增稠剂和 45 份水直至得到均匀的分布，加入 NaOH 使 pH 达到 9.5。

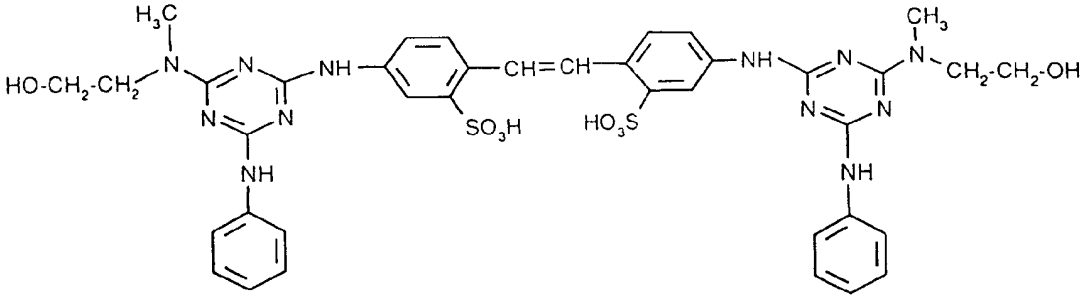
在该浆中加入 0.55 份根据实施例 1 制备的分散体，在室温继续搅拌 5 分钟。

尚未含任何荧光增白剂的道林纸($90g/m^2$, Cobb30=$12g/m^2$, ISO 白度 82.4%)用该涂敷组合物涂敷，在实验室涂敷机上获得。在 23 ℃和 50%相对湿度下，涂敷面层的重量为 9 g/m^2。纸先用红外干燥器再用热空气干燥器干燥，剩余湿度为 7%。

所得的纸 有同样良好的荧光和增白剂的作用，即与用以含尿素的溶液的形式使用的相同的增白剂的工业配方制得的纸 中相同。

实施例 7：

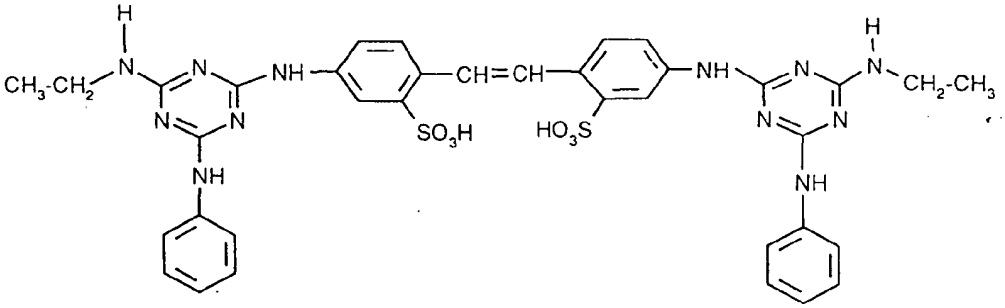
重复实施例 1 的制备，但使用下式



的游离酸形式的增白剂，也以在 25 ℃储存几周后都没有任何沉淀的分散体的形式给出。

实施例 8：

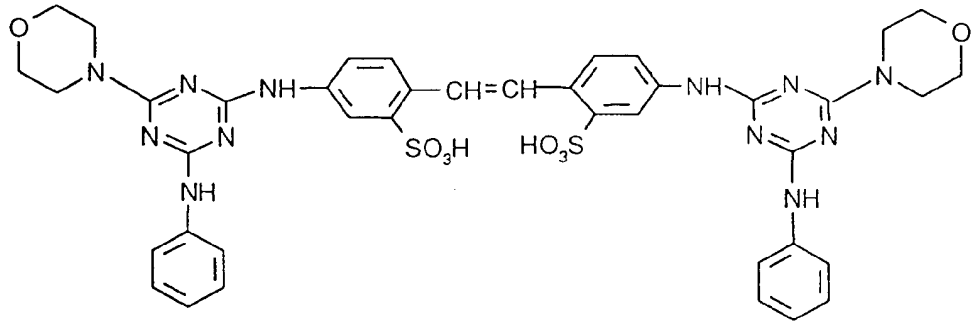
重复实施例 1 的制备，但使用下式



的游离酸形式的增白剂，也以在 25 ℃储存几周后都没有任何沉淀的分散体的形式给出。

实施例 9：

重复实施例 1 的制备，但使用下式



的游离酸形式的增白剂，也以在 25 ℃储存几周后都没有任何沉淀的分散体的形式给出。