

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

D21H 21/32

D21H 21/30

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94105383.0

[45] 授权公告日 2001 年 3 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1062926C

[22] 申请日 1994.5.7 [24] 颁证日 2001.1.13

[21] 申请号 94105383.0

[30] 优先权

[32] 1993.5.8 [33] GB [31] 9309510.7

[73] 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 T·葛利斯 J·泽尔格

[56] 参考文献

US4888128 1989.12.19 C09B23/14

审查员 祁建伟

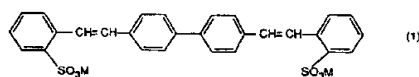
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 张 闽

权利要求书 4 页 说明书 27 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 纸张的荧光增白

[57] 摘要

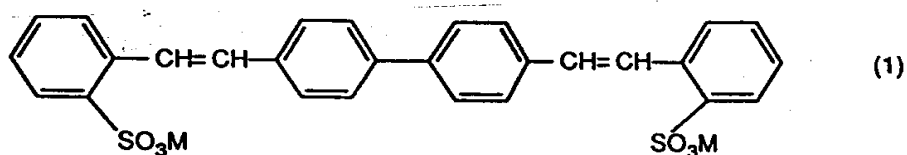
本发明提供一种将纸张荧光增白的方法,该方法包括用含有以下结构式的荧光增白剂的涂料组合物与该纸张表面接触,其中 M 是氢,碱金属(优选钠),铵或镁;或包括用结构式(1)的化合物与选自螯合剂和分散剂和/或乳化剂的辅助剂的混合物在施胶机上与该纸张接触。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种将纸张荧光增白的方法，该方法包括用一种含水涂料组合物接触该纸张表面，所述组合物含有白色颜料、粘合分散剂、任选的水溶性助粘合剂和以颜料重量计 0.01 - 2% (重量) 的具有结构式 (1) 的荧光增白剂：



其中 M 是氢，碱金属，铵或镁；或包括用结构式 (1) 的化合物与选自螯合剂和分散剂和/或乳化剂的辅助剂的混合物在施胶机上与该纸张接触。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中碱金属 M 是锂、钠或钾。
3. 根据权利要求 1 的方法，其中颜料是硅酸铝或镁，硫酸钡，镉光白，二氧化钛，碳酸钙或滑石，或有机颜料。
4. 根据权利要求 3 的方法，其中硅酸铝是陶土或高岭土。
5. 根据权利要求 1 的方法，其中粘合剂是苯乙烯/丙烯酸丁酯或苯乙烯/丁二烯/丙烯酸共聚物或苯乙烯/丁二烯或聚醋酸乙烯橡胶。
6. 根据权利要求 1 的方法，其中助粘合剂是聚乙烯醇，或者单独使用，或者与一种或多种其它水溶性助粘合剂的混合物一起使用。

7. 根据权利要求6的方法,其中助粘合剂是皂化度在40-100范围内和平均分子量在10,000-100,000范围内的聚乙烯醇。

8. 根据权利要求1的方法,其中涂料组合物含有10-70%(重量)的颜料。

9. 根据权利要求1的方法,其中粘合剂的使用量使得粘合剂的干含量为1-30%(重量),以颜料为基础。

10. 根据权利要求9的方法,其中粘合剂的使用量使得粘合剂的干含量为5-25%(重量),以颜料为基础。

11. 根据权利要求1的方法,其中荧光增白剂的用量经过计算,以使荧光增白剂在涂料组合物中的存在量为0.05-1%(重量),以颜料为基础。

12. 根据权利要求11的方法,其中荧光增白剂的用量经过计算,以使荧光增白剂在涂料组合物中的存在量为0.05-0.6%(重量),以颜料为基础。

13. 根据权利要求1的方法,其中荧光增白剂被配制成水分散液形式并含有普通的阴离子或阳离子和/或非离子乳化剂和/或分散剂。

14. 根据权利要求13的方法,其中阴离子或阳离子和/或非离子乳化剂和/或分散剂的含量是2-20%(重量),以颜料为基础。

15. 根据权利要求13的方法,其中荧光增白配制剂含有45-95%(重量)的水和选择性地可有可无的防腐保存剂和消泡剂。

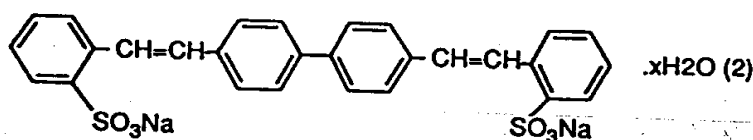
16. 根据权利要求13的方法,其中结构式(1)的荧光增白剂被配制为含有30wt%或更高的荧光增白剂的分散液,该配制剂还含有0.01-1wt%的阴离子型多糖类、0.2-20wt%的分散剂以及

选择性地其它添加剂，均以含水配制剂的总重为基础

17. 根据权利要求 16 的方法，其中多糖类是黄原胶。

18. 根据权利要求 13 的方法，其中其它添加剂是稳定剂、Mg/Al 硅酸盐、防臭剂或防冻剂。

19. 根据权利要求 1 的方法，其中所使用的结构式 (1) 的荧光增白剂是以下结构式的水合物：



其中 X 是 1 - 20 之间的数。

20. 根据权利要求 19 的方法，其中 X 是 1, 3, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 或 15。

21. 根据权利要求 20 的方法，其中 X 是 10, 11 或 12 和该水合物是片晶 (P) 形式的。

22. 根据权利要求 20 的方法，其中 X 是 7 和 12 之间的数和该水合物是棒型 (i- 或 j-) 晶体形式的，或这些形式的混合物。

23. 根据权利要求 1 的方法，其中结构式 (1) 的荧光增白剂被配制为水溶液和所用溶剂是分子量为 600 或更高的聚乙二醇，和丙二醇。

24. 根据权利要求 23 的方法，其中结构式 (1) 的荧光增白剂在配制剂中的含量范围为 5 - 30wt%；聚乙二醇的为 10 - 50wt%；和丙二醇的含量范围为 10 - 35%；每一种以含水配制剂的总重为

基础。

25. 根据权利要求 24 的方法，其中结构式 (1) 的荧光增白剂在配制剂中的含量范围为 10 - 25wt%；聚乙二醇的含量范围为 15 - 40wt%；和丙二醇的含量范围为 15 - 30wt%；每一种以含水配制剂的总重为基础。

26. 根据权利要求 1 的方法，其中涂料组合物含有一种或多种辅助剂，其作用是为了调节该涂料组合物的流变性能。

27. 根据权利要求 26 的方法，其中辅助剂是羧甲基纤维素和/或聚乙烯醇。

28. 根据权利要求 1 的方法，其中需要增白的表面是纸张、薄纸板或相纸的表面。

29. 根据权利要求 1 和 13 - 28 中任一项的将纸张荧光增白的方法，该方法包括用以纸张的重量为基础含有 0.01 - 2% (重量) 的结构式 (1) 化合物和以该溶液或分散液为基础 1 - 20% (重量) 的选自螯合剂和分散剂和/或乳化剂的辅助剂的溶液或分散液在施胶机上与该纸张接触。

30. 根据权利要求 29 的方法，其中螯合剂是乙二胺四乙酸、次氨基三乙酸、二亚乙基三胺五乙酸和聚丙烯酸中的一种或多种。

31. 根据权利要求 29 的方法，其中分散剂和/或乳化剂是非离子型分散剂和/或乳化剂。

32. 根据权利要求 31 的方法，其中非离子分散剂和/或乳化剂是乙氧基化苯酚。

说 明 书

纸张的荧光增白

本发明涉及使用特定的双芪(*bis-stilbene*)增白剂将纸张表面荧光增白的方法。

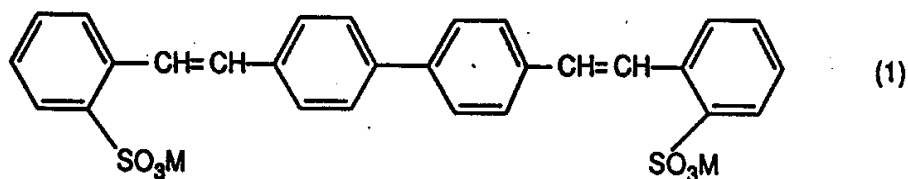
芪荧光增白剂的芪类广泛用于纸张工业,但是,当在涂料组合物中使用时常常缺乏耐洇色性(*bleed fastness*)。

在 GB-A-1247934 中,描述了一个宽范围的双芪化合物,包括本文定义的结构式(1)的化合物。这篇文献描述了该化合物在纸张的荧光增白方面的应用,但仅仅是大批量使用或在施胶机上使用,没有使用辅助剂,而且没有用着色涂料组合物将纸张的表面涂覆。此外,在 GB-A-2026566 和 GB-A-2026054 中,描述了在纸张的表面涂覆时,宽范围的含有磺基的芪荧光增白剂(包括结构式(1)的化合物)在着色表面涂料中的应用。然而,这些公开的方法的主要特征在于:该化合物在特定溶剂即烷氧基化脂肪胺类(GB-A-2026566)或内酰胺(GB-A-2026054)中的溶液必须用来制备在生产纸张涂料组合物时所采用的相应的荧光配制剂。

现在惊奇地发现,一种特定的双芪荧光增白剂,当用于纸张涂

料时,或与特定的辅助剂进行施胶压榨 施用时,在非常低的使用量下提供了很高的荧光增白效果,兼有全部的其它性能(纸张涂覆应用所需要的)如改进了对水的耐洇色性。在配制荧光增白剂时不需特殊的溶剂。

因此,本发明提供一种将纸张荧光增白的方法,包括用含有具有以下结构式的荧光增白剂的涂料组合物接触纸张表面:



其中 M 是氢,碱金属,优选锂、钠或钾,铵或镁;或包括用结构式(1)的化合物与选自螯合剂和分散剂和/或乳化剂的辅助剂的混合物在施胶机上跟纸张接触。

在一个优选的方面,本发明提供了一种将纸张表面荧光增白的方法,包括用含有白色颜料;粘合分散剂;任选可有可无的水溶性助粘合剂;和 0.01—2%(重量)(以白色颜料为基础计)的具有结构式(1)的荧光增白剂的涂料组合物接触纸张表面。

根据本发明的方法所使用的涂料组合物的白色颜料组分,优选的是无机颜料,例如铝或镁的硅酸盐,如陶土和高岭土,和进一步地,硫酸钡,缎光白,二氧化钛,碳酸钙(白垩)或滑石;以及白色有机颜

料。

根据本发明的方法所使用的涂料组合物,可包含有作为粘合剂的,尤其以丁二烯/苯乙烯,丙烯腈/丁二烯/苯乙烯,丙烯酸酯类,丙烯酸酯/苯乙烯/丙烯腈,乙烯/氯乙烯和乙烯/醋酸乙烯的共聚物;或以均聚物类如聚氯乙烯,聚偏氯乙烯,聚乙烯和聚醋酸乙烯或以聚氨酯类为基础的塑性分散剂。优选的粘合剂是由苯乙烯/丙烯酸丁酯或苯乙烯/丁二烯/丙烯酸共聚物或苯乙烯/丁二烯橡胶组成的。其它聚合物胶乳例如在美国专利说明书 3, 265, 654; 3, 657, 174; 3, 547, 899 和 3, 240, 740 中有描述。该荧光增白配制剂例如通过熔融乳化的方式引入到这些粘合剂中。

可选用的水溶性助粘合剂可以是,例如大豆蛋白,酪蛋白,羧甲基纤维素,天然或改性淀粉,或尤其是聚乙烯醇。优选的聚乙烯醇助粘合剂组分可有宽范围的皂化度和分子量;例如皂化度在 40—100 范围内;平均分子量在 10,000—100,000 范围内。

此类已知的纸张涂料组合物的配方例如在 J. P. Casey“纸浆和纸张”; *Chemistry and Chemical Technology*, 第 2 版, 第 III 卷, 第 1684—1649 页中和在“纸浆和纸张制造”, 第 2 版和第 5 版, 第 II 卷, 497 页 (McGraw—Hill) 中有描述。

根据本发明的方法所使用的涂料组合物优选包含 10—70% (重量) 白色颜料。粘合剂的优选使用量是足以使聚合物的固含量为白色颜料的 1—30% (重量), 优选 5—25% (重量)。根据本发明的荧光增

白制剂的使用量是经过计算的,以使荧光增白剂的存在量优选为0.01—1%(重量),更优选为0.05—1%(重量),和尤其为0.05—0.6%(重量),以白色颜料为基础。

用于本发明的方法中的结构式(1)的荧光增白剂被配制为含水液体产品,或者作为水分散体或者作为水溶液。

当配制为水分散体(淤浆)时,该配制剂优选含有普通的阴离子或阳离子和/或非离子乳化剂和/或分散剂作为分散剂和/或乳化剂,该分散剂或乳化剂的用量优选为2—20%,特别为5—10%,以荧光增白剂的重量为基础。

阴离子乳化剂的实例可以列举:

羧酸和它们的盐类,比如月桂酸、硬脂酸或油酸的钠、钾或铵盐,氨基酸和它们的盐的酰化产物类,例如油酰—N—甲基甘氨酸(Sarcoside)的钠盐,硫酸盐类,比如脂肪醇硫酸盐类,例如十二烷基硫酸盐和椰子硫酸盐,羟基脂肪酸酯的硫酸盐类,例如硫酸化蓖麻油,和脂肪酸羟基烷基酰胺的硫酸盐类,例如硫酸化椰子油酸乙醇酰胺,和部分酯化或醚化的多羟基化合物的硫酸盐类,比如硫酸化油酸单甘油酯或甘油醚硫酸盐,和还有取代聚乙二醇醚的硫酸盐类,例如壬基苯基聚乙二醇醚硫酸盐,磺酸盐类,比如伯和仲烷基磺酸盐类,例如C₁₂—C₁₆石蜡磺酸及其钠盐,带有以酰胺或酯形式键接的酰基的烷基磺酸盐(酯)类,比如油烯基甲基氨基乙磺酸盐(酯)(tar-ride),多元羧酸酯的磺酸酯(盐)类,比如二异辛基硫酸合琥珀酸酯;

以及那些带有芳基比如烷基苯(例如十二烷基苯),烷基萘(比如二丁基萘)和烷基苯并咪唑的磺酸盐(酯)类,比如四癸基苯并咪唑磺酸盐。

非离子乳化剂的实例可以列举:

多元醇的酯类和醚类,比如烷基聚乙二醇醚类,例如月桂醇或油醇,聚乙二醇醚,酰基聚乙二醇醚类,比如油酸聚乙二醇醚,烷基芳基聚乙二醇醚类,比如壬基和十二烷基苯酚的乙氧基化产物,酰化氨基链烷醇聚乙二醇醚类,以及还有由脂肪胺类衍生的公知的非离子表面活性剂,比如硬脂酰胺,脂肪酸酰胺类或糖类及其衍生物类。

阴离子分散剂是普通的分散剂,例如芳基磺酸与甲醛的缩合产物类或木素磺酸盐类,例如按照有关亚硫酸盐废液的叙述制得的化合物。然而,萘磺酸/甲醛缩合产物和尤其二甲苯醚磺酸/甲醛缩合产物是特别合适的。也可使用这些分散剂的混合物。

可以列举的非离子分散剂是这类环氧乙烷加成产物在高级脂肪酸,饱和的或不饱和的脂肪醇,硫醇,脂肪酸酰胺,脂肪酸烷基醇酰胺或脂肪族胺或在烷基上有至少7个碳原子的烷基苯酚或烷硫基苯酚,以及蓖麻油酸(*ricimoleic acid*)酯或羟基松香醇上的环氧乙烷加合物。其中一些环氧乙烷单元可由别的环氧化合物代替,比如氧化苯乙烯,或特别地环氧丙烷。

可以特定地列举的环氧乙烷加合物是:

a) 饱和的和/或不饱和的具有8—20个碳原子的脂肪醇与每摩

尔醇 20—100 摩尔环氧乙烷的反应产物；

b) 在烷基上有 7—12 个碳原子的烷基苯酚与每摩尔酚式羟基 5—20 摩尔, 优选 8—15 摩尔环氧乙烷的反应产物；

c) 具有 8—20 个碳原子的饱和的和/或不饱和的脂肪胺与每摩尔胺 5—20 摩尔环氧乙烷的反应产物；

d) 具有 8—20 个碳原子的饱和和/或不饱和脂肪酸与每摩尔脂肪酸 5—20 摩尔环氧乙烷的反应产物；

e) 1 摩尔蓖麻油酸酯和 15 摩尔环氧乙烷的反应产物；

f) 1 摩尔羟基松香醇和 25 摩尔环氧乙烷的反应产物；

还可使用根据 a) — f) 的环氧乙烷加合物与其中另一种加合物的混合物。通过混合各自的反应产物或直接通过将这类化合物(加合物以这些化合物为基础)的混合物乙氧基化可得到这些混合物。优选使用乙氧基化的壬基苯酚。

可以使用的阳离子分散剂例如是季脂肪胺聚乙二醇醚。

用于制备涂料组合物的荧光增白配制剂另外还可含有 45—95% 的水和任选地, 防腐保存剂和消泡剂。

当结构式(1)的荧光增白剂被配制为浓缩的淤浆形式时, 也就是说当荧光增白剂的含量是 30wt. % 或更高, 例如 60wt. % 时, 该含水配制剂优选含有粘合分散剂、选择性可有可无的水溶性助粘合剂、稳定剂比如黄原胶或羧甲基纤维素、0.01—1wt % 阴离子型多糖类或多糖类混合物、0.2—20wt % 分散剂(每一种以含水配制剂的总重为

基础)以及选择性地另外一些添加剂。

所使用的阴离子型多糖类可以是改性的多糖类,比如由纤维素、淀粉或由杂多糖类衍生而来的多糖类,该杂多糖类还可在侧链上含有单糖类,例如甘露糖或葡萄糖醛酸。阴离子型多糖类的实例是藻酸钠,羧甲基化瓜耳树胶,羧甲基纤维素,羧甲基淀粉,羧甲基化角豆树豆粉(*carob bean flour*)和尤其是黄原胶,或这些多糖类的混合物。

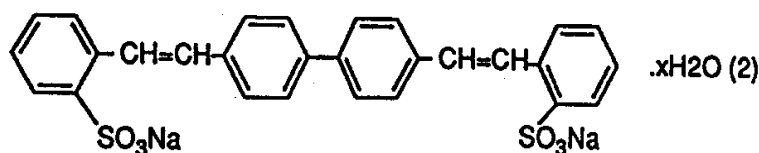
所使用的多糖的用量优选在 0.05—0.5wt%,尤其在 0.05—0.2wt% 的范围内,以该配制剂的重量为基础。

所使用的分散剂可以是阴离子型或非离子型,优选是本文前面关于结构式(1)的化合物的水分散液已指明的那些分散剂。

该分散剂的含量优选在 0.1—10wt%,尤其在 0.2—5wt% 范围内,以该配制剂的总重为基础。

其它可以在该含水淤浆配制剂中存在的添加剂包括稳定剂比如氯乙酰胺,三嗪衍生物或苯并异噻唑啉;Mg//Al 硅酸盐比如膨润土、蒙脱石、沸石和高度分散的硅石;除臭剂;和防冻剂比如丙二醇。

在某些环境下,此类浓缩配制剂能够导致发生贮存稳定性的问题。解决这一问题的一个优选的方法是使用以下结构式的水合物(结构式(1)的荧光增白剂)



其中, X 是 1—20 的数, 优选 1, 3, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 或 15。
特别感兴趣的是: 具有结构式(2)的片晶(P)形式的水合物, 其中 X 是 10、11 或 12; 具有结构式(2)的棒型晶体(i -或 j -)形式的水合物, 其中 X 是 7 和 12 之间的数; 该 i -和 j -棒型晶体形式的混合物; 或这些晶体形式中任何两种或多种的混合物。每一种这些晶体形式或其混合物具有特定的 X -射线衍射图, 如下表 I—IV 中所示。

表 1

片晶(P)形式的4,4'-双-(2-磺基
苯乙烯)-联苯-二钠盐的水合物

d 值 (Å)	强 度	d 值 (Å)	强 度
17.9	弱	3.77	中等
13.8	非常弱	3.65	非常强
9.3	中等	3.58	弱
9.0	非常弱	3.51	强
7.7	弱	3.41	非常弱
7.5	非常弱	3.35	弱
7.3	"	3.21	中等
6.9	"	3.19	强
6.3	弱	3.14	弱
6.1	强	3.07	弱
5.75	非常强	3.05	弱
5.60	弱	3.03	弱
5.35	强	3.02	非常弱
5.19	非常弱	2.98	弱
5.04	强	2.96	非常弱
4.81	强	2.90	中等
4.67	弱	2.88	弱
4.55	弱	2.85	非常弱
4.50	非常弱	2.78	"
4.35	中等	2.68	弱
4.12	弱	2.65	中等
4.00	非常弱	2.62	弱
3.90	强	2.56	非常弱
3.85	强		

表 2

棒型 (1) 晶体形式的 4, 4'-双-(2-磺基
苯乙烯基)-联苯-二钠盐的水合物

d 值 (Å)	强 度	d 值 (Å)	强 度
18.6	非常弱	4.49	非常弱
12.1	弱	4.43	弱
9.3	非常弱	4.37	非常弱
9.0	”	4.25	弱
8.8	”	4.17	弱
7.2	弱	4.00	非常弱
6.8	弱	3.95	中等
6.7	非常强	3.93	弱
6.4	中等	3.86	中等
5.97	中等	3.73	弱
5.78	非常弱	3.68	弱
5.71	弱	3.63	弱
5.35	弱	3.59	弱
5.07	中等	3.38	非常弱
4.90	非常弱	3.32	弱
4.84	非常强	3.30	弱
4.79	强	3.19	非常弱
4.53	非常弱	3.00	”

表 3

棒型 (J) 晶体形式的 4, 4'-双-(2-磺基苯
乙烯基)-联苯-二钠盐的水合物

d 值 (Å)	强 度	d 值 (Å)	强 度
19.8	非常弱	4.73	非常强
11.1	中等	4.62	弱
7.0	弱	4.60	强
6.9	非常强	4.40	弱
6.4	强	4.36	非常弱
6.3	弱	4.25	"
6.0	非常弱	4.20	强
5.88	弱	4.11	强
5.71	弱	3.88	弱
5.63	中等	3.86	中等
5.55	弱	3.75	中等
5.29	弱	3.69	中等
5.17	非常弱	3.69	中等
5.13	弱	3.32	非常弱
5.01	强	3.25	弱
4.95	中等	3.11	弱
4.86	非常弱	3.05	弱

表 4

秤型 (i - 和 j -) 晶形的 4, 4' - 双 - (2 - 磺基苯乙烯基) - 联苯 - 二钠盐的水合物混合物

d 值 (Å)	强 度	d 值 (Å)	强 度
19.7	弱	4.60	强
18.7	弱	4.48	非常弱
11.1	中等	4.40	弱
7.0	弱	4.37	非常弱
6.9	强	4.26	弱
6.6	非常强	4.21	强
6.4	非常强	4.12	强
6.3	弱	3.87	强
5.93	(宽峰) 中等	3.75	中等
5.71	中等	3.69	中等
5.64	中等	3.63	非常弱
5.56	弱	3.59	"
5.30	中等	3.37	"
5.13	弱	3.32	弱
5.06	中等	3.30	弱
5.01	非常强	3.25	弱
4.96	中等	3.18	非常弱
4.84	(宽) 强	3.12	"
4.79	强	3.06	"
4.73	强		

结构式(2)的水合物及它们的制备在 EP-A-0577557 中有叙述。

对于结构式(1)的化合物的水溶液配制剂,所用溶剂优选是分子量为 300 或更高的聚乙二醇和二元醇比如丙二醇的混合物。在此类溶液配制剂中,结构式(1)的荧光增白剂的用量优选在 5—30,尤其 10—25%(重量)的范围内;聚乙二醇优选在 10—50,尤其 15—40%(重量)的范围内;和丙二醇在 10—35,尤其 15—30%(重量)的范围内,每一种均以含水配制剂的总重为基础。

在根据本发明的方法中所使用的涂料组合物可通过在 10—100°C,优选 20—80°C 温度下以任何所需的顺序混合各组分来制备。这些组分还包括普通的辅助剂,将它们加入后调节涂料组合物的流变性能比如粘度或水分保持能力。此类辅助剂是,例如天然粘合剂类,比如淀粉,酪蛋白,蛋白质或明胶,纤维素醚类,比如羧基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共聚物,聚乙烯醇,甲醛与脲或蜜胺的水溶性缩合产物,多磷酸盐或聚丙烯酸盐。

根据本发明的方法所使用的涂料组合物用于涂覆纸张或特定的纸比如薄纸板或相纸。

根据本发明的方法所使用的涂料组合物可通过任何普通方法例如使用气刀、涂刀、刷、辊、刮刀或棒,或在施胶机上被施加于底物

上,然后,例如使用红外干燥器和/或热空气干燥器,涂层在70—200℃,优选90—130℃范围内的纸张表面温度下干燥至残余水分含量为3—8%。因此,甚至在较低的干燥温度下可得到同等的高白度。

通过使用根据本发明的方法,所得到的涂层突出表现在于分散荧光增白剂在全部表面上的最佳分配和在于白度提高了,在于对光和对高温(例如在60—100℃下稳定达到24小时)的高度耐褪色性(*fastness*)以及对水的极好耐润色性。

在第二个优选的方法,本发明提供了一种将纸张表面荧光增白的方法,该方法包括将0.01—2%(重量)(以纸张的重量为基础)的结构式(1)化合物和1—20%(重量)(以该溶液或分散液的重量为基础)的选自一种或多种螯合剂(优选乙二胺四乙酸,次氨基三乙酸,二亚乙基三胺五乙酸或聚丙烯酸)的辅助剂,以及分散剂和/或乳化剂的溶液或分散液在施胶机上与该纸张接触。所使用的分散剂和/或乳化剂可以是任何本文关于根据本发明所使用的纸张涂料组合物已指明的那些,非离子乳化剂比如乙氧基化苯酚类(例如乙氧基化苯基苯酚)是优选的。

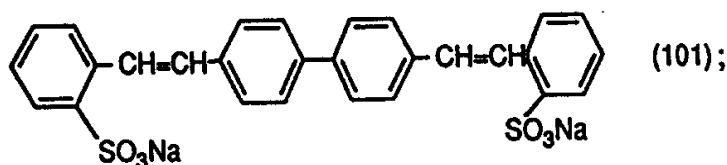
此外,根据本发明的方法所使用的含水荧光增白配制剂具有以下有价值的性能:低电解质含量;低电荷密度;可靠的并引入刷上的色料(*brush-on colours*);与其它添加剂没有相互作用;阳离子型辅助剂的低干扰;对氧化剂和含过氧化化合物的漂白残留物有极好的相容性和抵抗作用。

以下的实施例进一步说明了本发明。本文所出现的份数和百分数以重量表示，除非另有说明。

实施例 1

A) 荧光增白剂的分散液

30wt% 以下结构式的荧光增白剂：



1. 0wt% 二甲苯基醚磺酸与甲醛的缩合产物；

0. 2wt% 氯乙酰胺；

0. 1wt% 阴离子型多糖类；和去离子水进行掺混配至 100wt%

并在 20°C 下搅拌均匀化。

B) 涂料组合物的制备

配制以下制剂：

20 份商品粘土 (Clay SPS)；

80 份商品碳酸钙 (Hydrocarb 90)；

18 份商品苯乙烯/丁基橡胶胶乳的 50% 分散液 (Dow Latex 955)；

0.5 份商品聚乙烯醇(Mowiol 4-98);

0.5 份羧甲基纤维素(Finnfix 5);

0.3 份聚羧酸分散剂(Polysalz S); 和

0.5 份商品 65% 蜜胺/甲醛预缩合物(Protex M3M)。

然后将足够的实施例 1(A) 的分散液加入, 提供 0.2 份结构式 (101) 的荧光增白剂。在涂料组合物中干燥物质的含量被调节至 60% 和用 NaOH 将 pH 调至 9.5。

C) 涂料组合物在纸张上的应用

LWC(轻量涂覆的)品质的商品原纸, 每单元面积的重量为 $39\text{g}/\text{m}^2$, 机械木纸浆含量为 50% 和白度为 $R_{457} = 70.9$ (反射系数 457nm), 在 Dow 实验涂布机上进行涂覆。在 $195-200^\circ\text{C}$ 下用热空气干燥, 直到水分含量在标准条件下恒定在约 7% (重量) 为止。涂布量, 在适应环境 (23°C , 50% 相对湿度) 之后, 是 $12.5 \pm 0.5\text{g}/\text{m}^2$ 。

如此涂覆的纸张的 Ganz 白度使用比色计 (Zeiss RFC3) 测定为 88.9。该 Ganz 方法在 *the Journal of Colour and Appearance*, 1, No. 5 (1972) 上发表的文章 "Whiteness Measurement" ISCC Conference on Fluorescence and the Colorimetry of Fluorescent Materials, Williamsburg, Feb 1982 中有详细描述。

当使用不含结构式 (101) 的荧光增白剂的涂料组合物重复这一操作过程, 则这样涂覆的纸张的 Ganz 白度仅仅是 37.7。

实施例 2

A) 实施例 1 的荧光增白剂的分散液

重复在实施例 1) 的步骤 A) 中描述的操作过程。

B) 涂料组合物的制备

配制以下制剂:

70 份商品滑石(*Finntalk C10*);

30 份商品碳酸钙(*Hydrocarb 90*);

18 份商品苯乙烯/丁基橡胶胶乳的 50%
分散液(*Dow Latex 955*)

0.5 份商品聚乙烯醇(*Mowiol 4-98*);

0.5 份羧甲基纤维素(*Finnfix 5*);

0.3 份聚羧酸分散剂(*Polysalz S*); 和

0.5 份商品 65% 蜜胺/甲醛预缩合物(*Protex M3M*)。

然后加入足够量的实施例 1(A) 的分散液, 以提供 0.2 份结构式(101)的荧光增白剂。在该涂料组合物中干燥物质的含量被调节至 60%, 使用 NaOH 将其 pH 调至 9.5。

C) 涂料组合物在纸张上的应用

重复根据实施例 1) 的步骤 C) 的操作过程。

如此涂覆的纸张的 Ganz 白度是 92.8。当使用不含结构式(101)的荧光增白剂的涂料组合物重复该操作过程时, 这样涂覆的纸张的 Ganz 白度仅仅是 40.1。

实施例 3

A) 实施例 1 的荧光增白剂的分散液

重复实施例 1 的步骤 A) 的操作过程。

B) 涂料组合物的制备

配制以下制剂:

80 份商品粘土 (*Clay SPS*);

20 份商品碳酸钙 (*Hydrocarb 90*);

10 份商品苯乙烯/丁基橡胶胶乳的 50%
分散液 (*Dow Latex 955*)

0.5 份商品聚乙烯醇 (*Mowiol 4-98*);

0.3 份聚羧酸分散剂 (*Polysalz S*); 和

0.5 份商品 65% 蜜胺/甲醛预缩合物 (*Protex M3M*)。

然后加入足够量的实施例 1 (A) 的分散液, 以提供 0.2 份结构式 (101) 的荧光增白剂。在该涂料组合物中干燥物质的含量被调节至 60%, 使用 NaOH 将其 pH 调至 9.5。

C) 涂料组合物在纸张上的应用

重复根据实施例 1) 的步骤 C) 的操作过程。

如此涂覆的纸张的 Ganz 白度是 69.5。当使用不含结构式 (101) 的荧光增白剂的涂料组合物重复该操作过程时, 这样涂覆的纸张的 Ganz 白度仅仅是 37.2。

实施例 4

A) 实施例 1 的荧光增白剂的分散液

重复实施例 1 的步骤 A) 的操作过程。

B) 涂料组合物的制备

配制以下制剂:

80 份商品粘土(*Clay SPS*);

20 份商品碳酸钙(*Hydrocarb 90*);

10 份商品苯乙烯/丁基橡胶胶乳的 50%

分散(*Dow Latex 955*);

0.3 份聚羧酸分散剂(*Polysalz S*); 和

0.2 份商品聚乙烯醇(*Mowiol 4-88*);

然后加入实施例 1(A) 的分散液, 以提供 0.2 份结构式(101) 的荧光增白剂。在该涂料组合物中干燥物质的含量被调节至 60%, 用 *NaOH* 将其 *pH* 调节至 9.5。

C) 涂料组合物在纸张上的应用

重量实施例 1 的步骤 C) 的操作过程。

如此涂覆的纸张的 *Ganz* 白度是 60.7, 相比之下, 用不含结构式(101) 的荧光增白剂的涂料组合物涂覆的纸张的 *Ganz* 白度为 29.

7。

实施例 5

配制以下的结构式(1) 化合物的水溶液制剂:

20 份结构式(101) 的化合物;

25 份分子量为 600 的聚乙二醇(*PEG600*);

30份丙二醇；和

0.3份聚羧酸分散剂(*Polysalz S*)。

该配制剂在0℃和在20℃至少稳定一周。

当该配制剂用来制备涂料组合物时(按照实施例1—5中任一个的步骤B)那样),和然后将所得涂料组合物用来涂覆纸张时(按照实施例1的步骤C)那样),如此涂覆的纸张获得了极好的 Ganz 白度评价。

实施例6

配制结构式(1)的化合物的以下水溶液制剂:

20份结构式(101)的化合物;

25份分子量为600的聚乙二醇(*PEG600*);和

35份丙二醇。

该配制剂在0℃和在20℃至少稳定一周。

当该配制剂用来制备涂料组合物时(按照实施例1—5中任一个的步骤B)那样),和然后将所得涂料组合物用来涂覆纸张时(按照实施例1的步骤C)那样),如此涂覆的纸张获得了极好的 Ganz 白度评价。

实施例7

配制结构式(1)的化合物的以下水溶液制剂:

20份结构式(101)的化合物;

25份分子量为1500的聚乙二醇(*PEG1500*);和

30份丙二醇。

该配制剂在 0°C 和在 20°C 至少稳定一周。

当该配制剂用来制备涂料组合物时(按照实施例 1—5 中任一个的步骤 B)那样),和然后将所得涂料组合物用来涂覆纸张时(按照实施例 1 的步骤 C)那样),如此涂覆的纸张获得了极好的 Ganz 白度评价。

实施例 8

A) 荧光增白剂的溶解

配制结构式(1)化合物的以下溶液制剂:

10份结构式(101)的化合物;

12.5份分子量为 1500 的聚乙二醇(PEG 1500);

25份丙二醇;和

1.6份次氨基乙酸。

该配制剂在 20°C 下稳定至少一周。

B) 荧光增白剂溶液在纸张上的应用。

使用商品无木质的原纸(每单位面积重量为 90g/m², 已用松香胶料和明矾在 pH5.0 下进行大批量施胶)。它用含有阴离子型淀粉(8% Perfectamyl A4692)的水溶液和实施例 9(A)在 10°德国硬度(German Hardness)的水中的溶液在施胶机进行浸渍。溶液吸收量(liquor uptake)是 35%, 结构式(101)的化合物(作为活性物质)的使用浓度是 6g/升。

这样处理的纸张的 Ganz 白度是 214, 而用根据实施例 1(A) 的
淤浆以同样方式处理的纸张, 其 Ganz 白度仅为 170。

实施例 9

A) 荧光增白剂的溶解

配制结构式(1)化合物的以下溶液制剂:

10 份结构式(101)的化合物;

12.5 份分子量为 1500 的聚乙二醇(PEG 1500);

25 份丙二醇; 和

4.5 份聚丙烯酸[Acrysol LMW20(50%溶液)]。

该配制剂在 20°C 下稳定至少一周。

B) 荧光增白剂溶液在纸张上的应用。

重复在实施例 9 的 B) 部分中所描述的操作过程。所得到纸张
的 Ganz 白度为 213。

实施例 10

A) 荧光增白剂的溶解

配制结构式(1)化合物的以下溶液制剂:

20 份结构式(101)的化合物;

18 份分子量为 300 的聚乙二醇(PEG 300);

15 份乙二醇;

11 份脲; 和

10 份乙氧基化苯基苯酚。

B) 荧光增白剂溶液在纸张上的应用

重复在实施例 9 的 B) 部分中所描述的操作过程。所得纸张的 Ganz 白度为 216。

实施例 9—10 的结果表明, 当在施胶机中施用的荧光增白剂溶液含有一种或多种特定的辅助剂比如螯合剂(例如次氨基乙酸), 分散剂/乳化剂比如聚丙烯酸时, 效果得到了改进。

实施例 11

A) 荧光增白剂各种盐类的溶解

将结构式(101)化合物的二钠盐溶于足够量的去离子热水中得到透明的溶液。

此外, 使用同样的操作过程制备各自的溶液:

- a) 结构式(101)化合物的二钾盐;
- b) 结构式(101)化合物的二铵盐;
- c) 结构式(101)化合物的二锂盐; 和
- d) 结构式(101)化合物的二镁盐;

B) 涂料组合物的制备

在实施例 11(A)中得到的各种盐溶液是为了用实施例 1B)中所描述操作过程制备各自的涂料组合物。

C) 涂料组合物在纸张上的应用

LWC(轻量涂覆的)品质(每单位面积的重量为 $39\text{g}/\text{m}^2$, 机械木浆含量为 50%) 的商品原纸在 Dow 实验涂布机上在刀压 0.48 巴下

进行涂覆,使用稠度为 60%,pH 为 9.2。

在 195—200℃下进行干燥,直到在标准条件下水分含量恒定在约 7%(重量)为止。在适应环境(23℃,50%相对湿度)之后,涂布量是 $12.6 \pm 1.4 \text{g/m}^2$ 。

使用数据色度测量装置测定每一种涂覆纸张的 Ganz 白度。涂覆有不合结构式(101)化合物的盐的涂料组合物的对照纸张的 Ganz 白度是 27.5。

结果列于下表:

表

化合物 (101) 的盐	%所用 F W A (以颜料为基础***)				
	0.05	0.10	0.20	0.40	0.80
二钠盐	53.1	67.5	74.4	82.1	77.0
二钾盐	57.1	71.4	80.0	76.9	62.1
二铵盐	57.7	67.6	80.7	79.1	65.5
二锂盐*	64.1	75.6	83.6	87.3	78.0
二镁盐**	50.1	59.6	69.6	76.5	74.7

F W A表示荧光增白剂。

* 涂布量是 $11.6 \pm 0.4 \text{ g/m}^2$ ，对照原纸的 G a n z 白度是 31.3 。

** 涂布量是 $15.4 \pm 2.2 \text{ g/m}^2$ ，对照原纸的 G a n z 白度是 28.8 。

***在涂料组合物中的白色粘土和碳酸钙。

实施例 12

A) 荧光增白剂的各种盐的溶解

重复在实施例 12(A)中所述的操作过程。

B) 涂料组合物的制备

在实施例 12(B)所述的操作过程用来制备含有结构式(101)化合物的二钠、二钾、二铵、二锂或二镁盐的各自的涂料组合物。

C) 涂料组合物在纸张上的应用

没有机械纤维和已经工业上预涂覆(每单位面积涂布量为 $77\text{g}/\text{m}^2$)的商品原纸在 Dow 实验涂布机上在刀压 0.48 巴下进行涂覆, 使用稠度为 60%, pH9.2。

在 $195-200^\circ\text{C}$ 进行干燥, 直到在标准条件下水分含量恒定在约 7%(重量)。在适应环境(23°C , 50%相对湿度)之后, 涂布量是 $9.7 \pm 2.1\text{g}/\text{m}^2$ 。

使用数据色度测量装置测定每一种涂覆纸张的 Ganz 白度。用不含结构式(101)化合物的盐的涂料组合物涂覆的对照纸张的 Ganz 白度是 105.0。

结果列于下表:

表

化合物 (I O I) 的盐	%所用 F W A (以颜料为基础 ***)				
	0.05	0.10	0.20	0.40	0.80
二钠	125.7	136.0	142.5	142.4	126.3
二钾	131.1	138.6	140.1	125.7	104.9
二铵	130.9	139.2	138.9	130.1	100.6
二锂*	134.1	141.9	145.2	138.7	113.2
二镁**	123.7	132.3	136.4	139.5	124.6

F W A 表示荧光增白剂。

* 涂布量是 $8.0 \pm 0.3 \text{ g/m}^2$, 对照原纸的 G a n z 白度是 103.9 .

** 涂布量是 $12.4 \pm 2.8 \text{ g/m}^2$, 对照原纸的 G a n z 白度是 103.9 .

*** 在涂料组合物中白色粘土和碳酸钙。