



(10) 授权公告号 CN 112689645 B

(45) 授权公告日 2023.06.27

(21) 申请号 201980059934.3

(22) 申请日 2019.09.13

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112689645 A

(43) 申请公布日 2021.04.20

(30) 优先权数据
18194527.0 2018.09.14 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.03.09

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2019/074522 2019.09.13

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/053405 EN 2020.03.19

(73) 专利权人 昂高知识产权有限公司
地址 瑞士赖纳赫

(72) 发明人 克里斯蒂娜·多明格斯
达米安·朱利安·科尔佩
安德鲁·杰克逊 戴维·阿特金森

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

专利代理师 刘明海 胡彬

(51) Int.Cl.
C08F 2/22 (2006.01)
C08F 2/26 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01)
C08F 4/04 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/42 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101048551 A, 2007.10.03
CN 102959156 A, 2013.03.06
US 2002084049 A1, 2002.07.04
CN 1211655 A, 1999.03.24
US 6773549 B1, 2004.08.10
CN 1659339 A, 2005.08.24
CN 103732691 A, 2014.04.16
CN 101253161 A, 2008.08.27
W0 2016142955 A1, 2016.09.15

审查员 谢昕

权利要求书5页 说明书19页

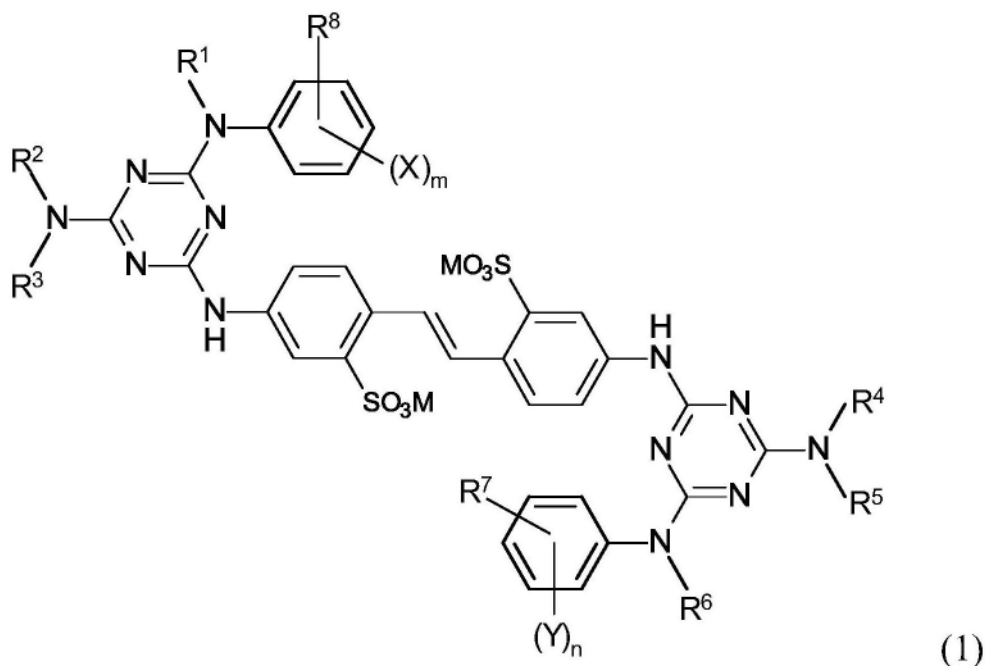
(54) 发明名称

光学增亮的胶乳

(57) 摘要

本发明涉及在至少一种水溶性二氨基二苯乙烯二磺酸光学增亮剂的存在下通过至少一种烯键式不饱和单体的乳液聚合制备水性组合物的方法, 以及通过所述方法可获得的水性组合物, 所述水性组合物用于使纤维素基底光学增亮的用途和用该水性组合物处理的纤维素基底。

1. 一种方法,所述方法用于在具有式(1)的至少一种水溶性二氨基二苯乙烯二磺酸光学增亮剂的存在下,通过至少一种烯键式不饱和单体的乳液聚合制备水性组合物:



其中

R^1 和 R^6 彼此独立地表示氢、线性或支化的 C_1 至 C_4 烷基、线性或支化的 C_1 至 C_4 羟烷基、 $CH_2CH_2CONH_2$ 或 CH_2CH_2CN ,

R^2 和 R^4 彼此独立地表示氢、线性或支化的 C_1 至 C_4 烷基、线性或支化的 C_1 至 C_4 羟烷基、 CH_2CO_2M 、 $CH_2CH_2CONH_2$ 或 CH_2CH_2CN ,

R^3 和 R^5 彼此独立地表示线性或支化的 C_1 至 C_4 烷基、线性或支化的 C_1 至 C_4 羟烷基、 CH_2CO_2M 、 $CH(CO_2M)CH_2CO_2M$ 、 $CH(CO_2M)CH_2CH_2CO_2M$ 、苄基或

R^2 和 R^3 与它们相邻的氮原子一起表示吗啉环,和/或

R^4 和 R^5 与它们相邻的氮原子一起表示吗啉环,

R^7 和 R^8 彼此独立地表示氢、线性或支化的 C_1 至 C_4 烷基

X和Y彼此独立地表示 CO_2M 或 SO_3M ,

n和m彼此独立地表示选自0、1或2的整数,并且

M表示用于平衡光学增亮剂的阴离子电荷的至少一种阳离子,并且选自包含以下或基本上由以下组成的组:氢、碱金属阳离子、碱土金属阳离子、铵、被 C_1 至 C_4 线性或支化的烷基基团单取代、二取代、三取代或四取代的铵、被 C_1 至 C_4 线性或支化的羟烷基基团单取代、二取代、三取代或四取代的铵、被 C_1 至 C_4 线性或支化的烷基基团或 C_1 至 C_4 线性或支化的羟烷基基团的混合基团二取代、三取代或四取代的铵,或所述阳离子的混合物。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述水性组合物为水基胶乳粘合剂。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中在具有式(1)的至少一种水溶性二氨基二苯乙烯二磺酸光学增亮剂中

R^1 和 R^6 彼此独立地表示氢、甲基、线性或支化的 C_1 至 C_4 羟烷基或 $CH_2CH_2CONH_2$,

R^2 和 R^4 彼此独立地表示氢、线性或支化的 C_1 至 C_4 烷基、线性或支化的 C_1 至 C_4 羟烷基、

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$ 或 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$,

R^3 和 R^5 彼此独立地表示线性或支化的 C_1 至 C_4 烷基、线性或支化的 C_1 至 C_4 羟烷基、 $\text{CH}(\text{CO}_2\text{M})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ 、 $\text{CH}(\text{CO}_2\text{M})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ 、苄基或

R^2 和 R^3 与它们相邻的氮原子一起表示吗啉环,和/或

R^4 和 R^5 与它们相邻的氮原子一起表示吗啉环,并且

R^7 和 R^8 彼此独立地表示氢或甲基,并且

M表示如权利要求1中所定义的至少一种阳离子。

4. 根据前述权利要求1-3中任一项所述的方法,其中在具有式(1)的至少一种水溶性二氨基二苯乙烯二磺酸光学增亮剂中

R^1 和 R^6 表示氢,

R^2 和 R^4 彼此独立地表示氢、 C_1 至 C_2 烷基、线性或支化的 C_1 至 C_3 羟烷基,

R^3 和 R^5 彼此独立地表示 C_1 至 C_2 烷基、线性或支化的 C_1 至 C_3 羟烷基、 $\text{CH}(\text{CO}_2\text{M})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ 、 $\text{CH}(\text{CO}_2\text{M})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ 或

R^2 和 R^3 与它们相邻的氮原子一起表示吗啉环,和/或

R^4 和 R^5 与它们相邻的氮原子一起表示吗啉环,并且

R^7 和 R^8 彼此独立地表示氢或甲基,并且

M表示如权利要求1中所定义的至少一种阳离子。

5. 根据前述权利要求1至3中任一项所述的方法,其中所述至少一种烯键式不饱和单体选自:(a) (甲基)丙烯酸 C_1 - C_{18} 烷基酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯、苯乙烯和 α -甲基苯乙烯;(b) 亲水单体;或(c) 具有两个或更多个烯键式不饱和双键的交联剂;或其两种或更多种的混合物。

6. 根据前述权利要求5所述的方法,其中所述亲水单体选自(甲基)丙烯酸、衣康酸、乙烯基磺酸、 C_1 至 C_6 羧酸的 C_1 至 C_8 羟烷基酯、(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯腈、N-乙烯基甲酰胺和N-乙烯基吡咯烷酮。

7. 根据前述权利要求5所述的方法,其中所述具有两个或更多个烯键式不饱和双键的交联剂选自乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙烯基苯和三乙烯基苯。

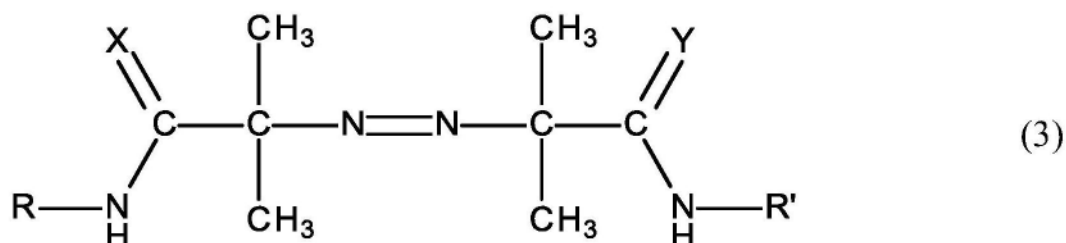
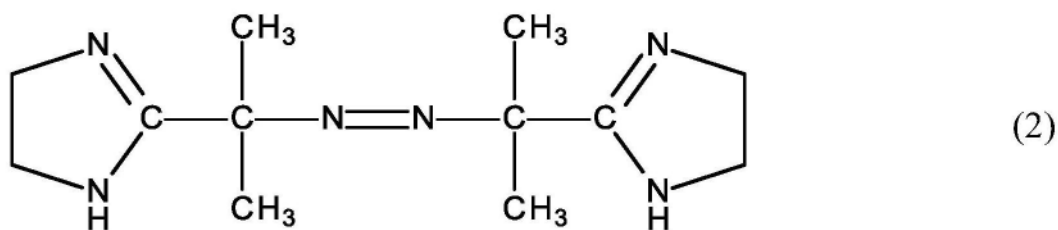
8. 根据前述权利要求1至3中任一项所述的方法,其中所述至少一种烯键式不饱和单体选自:(a) (甲基)丙烯酸 C_1 至 C_6 烷基酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和苯乙烯;(b) 亲水性单体;或其两种或更多种的混合物。

9. 根据前述权利要求8所述的方法,其中所述亲水性单体选自(甲基)丙烯酸、乙烯基磺酸、(甲基)丙烯酰胺和(甲基)丙烯腈。

10. 根据前述权利要求1至3中任一项所述的方法,其中所述至少一种烯键式不饱和单体选自:(a) 甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、乙酸乙烯酯和苯乙烯;(b) 亲水性单体;或其两种或更多种的混合物。

11. 根据前述权利要求10所述的方法,其中所述亲水性单体选自(甲基)丙烯酸、乙烯基磺酸和丙烯酰胺。

12. 根据前述权利要求1至3中任一项所述的方法,其中所述乳液聚合通过具有式(2)和/或式(3)的水溶性偶氮化合物引发



其中

X和Y彼此独立地表示O或NH，

R和R' 彼此独立地表示氢，或被一个或多个羟基、 CO_3M^1 或 CO_3M^2 基团取代的线性或支化的 C_1 - C_4 烷基，其中 M^1 和 M^2 表示用于平衡式(3)的偶氮化合物的阴离子电荷的至少一种阳离子，并且彼此独立地选自包含以下或基本上由以下组成的组：氢、碱金属阳离子、碱土金属阳离子、铵、被 C_1 至 C_4 线性或支化的烷基基团单取代、二取代、三取代或四取代的铵、被 C_1 至 C_4 线性或支化的羟烷基基团单取代、二取代、三取代或四取代的铵、被 C_1 至 C_4 线性或支化的烷基基团或 C_1 至 C_4 线性或支化的羟烷基基团的混合基团二取代、三取代或四取代的铵，或所述阳离子的混合物。

13. 根据前述权利要求1至3中任一项所述的方法，其中所述乳液聚合包括至少以下四个步骤(a)至(d)：

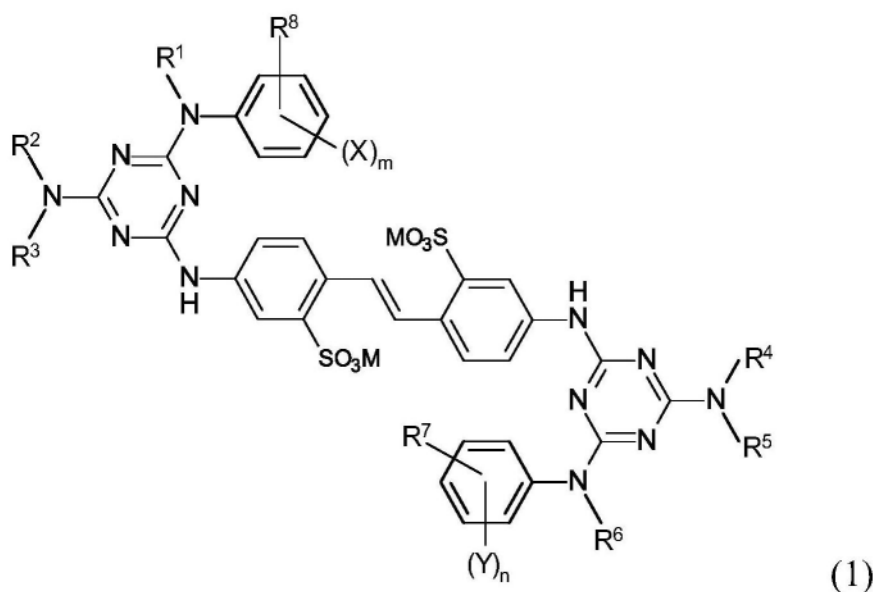
a) 提供水溶液，所述水溶液包含具有式(1)的至少一种水溶性二氨基二苯乙烯二磺酸光学增亮剂和任选地至少一种分散剂或由其组成，和

b) 提供均匀的预分散体，其中所述预分散体包含至少一种烯键式不饱和单体、水和至少一种分散剂或由其组成，和

c) 提供水溶液，所述水溶液包含具有根据权利要求12所述的水溶性偶氮化合物或由其组成，和

d) 将步骤(b)中获得的预分散体和步骤(c)中获得的水溶液同时添加到步骤(a)中获得的水溶液中。

14. 一种水性组合物，其可以由以下方法获得：在具有式(1)的至少一种水溶性二氨基二苯乙烯二磺酸光学增亮剂的存在下，通过至少一种烯键式不饱和单体的乳液聚合制备水性组合物：



其中

R^1 和 R^6 彼此独立地表示氢、线性或支化的 C_1 至 C_4 烷基、线性或支化的 C_1 至 C_4 羟烷基、 $CH_2CH_2CONH_2$ 或 CH_2CH_2CN ,

R^2 和 R^4 彼此独立地表示氢、线性或支化的 C_1 至 C_4 烷基、线性或支化的 C_1 至 C_4 羟烷基、 CH_2CO_2M 、 $CH_2CH_2CONH_2$ 或 CH_2CH_2CN ,

R^3 和 R^5 彼此独立地表示线性或支化的 C_1 至 C_4 烷基、线性或支化的 C_1 至 C_4 羟烷基、 CH_2CO_2M 、 $CH(CO_2M)CH_2CO_2M$ 、 $CH(CO_2M)CH_2CH_2CO_2M$ 、苄基或

R^2 和 R^3 与它们相邻的氮原子一起表示吗啉环,和/或

R^4 和 R^5 与它们相邻的氮原子一起表示吗啉环,

R^7 和 R^8 彼此独立地表示氢、线性或支化的 C_1 至 C_4 烷基

X和Y彼此独立地表示 CO_2M 或 SO_3M ,

n和m彼此独立地表示选自0、1或2的整数,并且

M表示用于平衡光学增亮剂的阴离子电荷的至少一种阳离子,并且选自包含以下或基本上由以下组成的组:氢、碱金属阳离子、碱土金属阳离子、铵、被 C_1 至 C_4 线性或支化的烷基基团单取代、二取代、三取代或四取代的铵、被 C_1 至 C_4 线性或支化的羟烷基基团单取代、二取代、三取代或四取代的铵、被 C_1 至 C_4 线性或支化的烷基基团或 C_1 至 C_4 线性或支化的羟烷基基团的混合基团二取代、三取代或四取代的铵,或所述阳离子的混合物。

15. 根据权利要求14所述的水性组合物,其中所述水性组合物为水基胶乳粘合剂。

16. 根据权利要求14所述的水性组合物,其中在所述水性组合物中存在至少一种其他添加剂,其中所述添加剂选自一种或多种杀生物剂、一种或多种消泡剂、一种或多种防腐剂、一种或多种抗冻剂、一种或多种增稠剂或其混合物。

17. 根据权利要求14-16中任一项所述的水性组合物,其中大于90重量%的具有式(1)的光学增亮剂被截留在聚合物中,其中重量%是基于水性组合物中存在的具有式(1)的光学增亮剂的总量。

18. 根据权利要求14-16中任一项所述的水性组合物,其中大于92重量%的具有式(1)的光学增亮剂被截留在聚合物中,其中重量%是基于水性组合物中存在的具有式(1)的光

学增亮剂的总量。

19. 根据权利要求14-16中任一项所述的水性组合物,其中大于94重量%的具有式(1)的光学增亮剂被截留在聚合物中,其中重量%是基于水性组合物中存在的具有式(1)的光学增亮剂的总量。

20. 根据权利要求14-16中任一项所述的水性组合物,其中大于96重量%的具有式(1)的光学增亮剂被截留在聚合物中,其中重量%是基于水性组合物中存在的具有式(1)的光学增亮剂的总量。

21. 根据权利要求14-16中任一项所述的水性组合物,其中大于98重量%的具有式(1)的光学增亮剂被截留在聚合物中,其中重量%是基于水性组合物中存在的具有式(1)的光学增亮剂的总量。

22. 根据权利要求14-16中任一项所述的水性组合物,其中大于99重量%的具有式(1)的光学增亮剂被截留在聚合物中,其中重量%是基于水性组合物中存在的具有式(1)的光学增亮剂的总量。

23. 根据权利要求14-22中任一项所述的水性组合物用于使纤维素基底光学增亮的用途。

24. 根据权利要求23所述的用途,其中所述水性组合物用于涂料组合物中。

25. 一种涂料组合物,其至少包含根据权利要求14-22中任一项所述的水性组合物。

26. 一种纤维素基底的光学增亮方法,其包括以下步骤:i) 将根据权利要求14-22中任一项所述的水性组合物或根据权利要求25所述的涂料组合物施加至所述纤维素基底,和ii) 干燥所述纤维素基底。

27. 一种用根据权利要求14-22中任一项所述的水性组合物或根据权利要求25所述的涂料组合物处理的纤维素基底。

光学增亮的胶乳

技术领域

[0001] 本发明涉及在至少一种水溶性二氨基二苯乙烯二磺酸光学增亮剂的存在下通过至少一种烯键式不饱和单体的乳液聚合制备水性组合物的方法,以及通过所述方法可获得的水性组合物,所述水性组合物用于使纤维素基底光学增亮的用途和用该水性组合物处理的纤维素基底。

背景技术

[0002] 为了改善表面性质,例如亮度、光滑度、光泽度、不透明性和可印刷性,实践了用着色涂料组合物对纸或木板进行表面处理。涂料组合物是水性分散体,其中总固体含量通常在50-70%的范围内,其中80-90%包含一种或多种颜料,例如高岭土或碳酸钙。颜料颗粒通过天然的粘合剂(例如淀粉)或合成的粘合剂(例如丙烯酸酯、苯乙烯-丙烯酸酯或苯乙烯-丁二烯胶乳)固定在纸张表面和彼此之间。该涂料组合物还包含各种添加剂,例如着色剂、光学增亮剂、增溶剂、增塑剂、流变改性剂、分散剂、防腐剂和消泡剂。

[0003] 涂布纸的生产速度提高到3,000m/min甚至更高,这促使人们从天然粘合剂转向能够提供高固体含量又保持低粘度的合成胶乳。

[0004] 工业上要求合成胶乳以水基乳液的形式提供,其可以直接施用于纸上。

[0005] 消费者对具有较高白度和亮度的涂布纸的偏爱使造纸者将光学增亮剂掺入着色涂料组合物中。

[0006] 工业上优选的光学增亮剂是水溶性的二氨基二苯乙烯二磺酸型的光学增亮剂,因为其对纤维素纤维的直接性和亲和性、其使用的安全性和低的应用成本。

[0007] 然而,涂布纸中光学增亮剂的使用受到许多因素的限制。要解决的一个问题是,随着时间的推移,光学增亮剂通过溶剂的作用从涂布纸中渗出,导致纸张明显发黄。要解决的第二个问题是,只可能实现有限的白度增加,然后涂层变成被光学增亮剂“饱和”并且纸张开始呈现偏绿色外观。目前只有通过将高浓度的所谓“载体”引入涂料组合物中才可以克服第二个问题。合适的载体的例子包括聚乙二醇和聚乙烯醇。

[0008] 解决渗色牢度问题的一种方法是在乳液聚合过程中包括水不溶性光学增亮剂。这种光学增亮剂是昂贵的,既不容易获得而且就需求量而言也不为工业所接受。此外,它们不能解决白度上限低的问题。

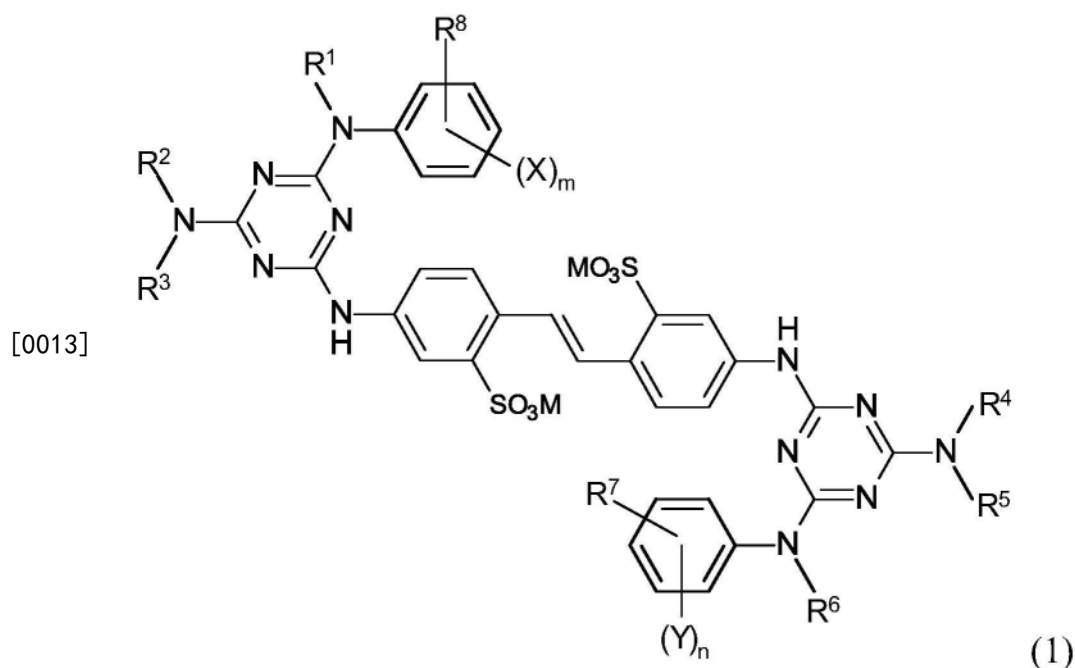
[0009] 解决渗色牢度问题的第二种方法是使烯键式不饱和单体与丙烯酸、甲基丙烯酸或烯丙基取代的二氨基二苯乙烯二磺酸光学增亮剂共聚。目前没有公开可以被工业使用的乳液的制备。丙烯酸、甲基丙烯酸和烯丙基取代的二氨基二苯乙烯二磺酸的生产成本也很高,并且具有未经测试的毒理学特征。此外,没有声明光学增亮剂在聚合物中100%的保留。

[0010] 发明目的

[0011] 仍然需要易于制备为乳液、抗渗色、能够在不使用载体的情况下提供更高的白度上限、经毒理学验证且使用经济的水基胶乳粘合剂。

发明内容

[0012] 上述目的通过一种在具有式(1)的至少一种水溶性二氨基二苯乙烯二磺酸光学增亮剂的存在下,通过至少一种烯键式不饱和单体的乳液聚合制备水性组合物,优选水基胶乳粘合剂的方法来解决:



[0014] 其中

[0015] R^1 和 R^6 彼此独立地表示氢、线性或支化的 C_1 至 C_4 烷基、线性或支化的 C_1 至 C_4 羟烷基、 $CH_2CH_2CONH_2$ 或 CH_2CH_2CN ,

[0016] R^2 和 R^4 彼此独立地表示氢、线性或支化的 C_1 至 C_4 烷基、线性或支化的 C_1 至 C_4 羟烷基、 CH_2CO_2M 、 $CH_2CH_2CONH_2$ 或 CH_2CH_2CN ,

[0017] R^3 和 R^5 彼此独立地表示线性或支化的 C_1 至 C_4 烷基、线性或支化的 C_1 至 C_4 羟烷基、 CH_2CO_2M 、 $CH(CO_2M)CH_2CO_2M$ 、 $CH(CO_2M)CH_2CH_2CO_2M$ 、苄基或

[0018] R^2 和 R^3 与它们相邻的氮原子一起表示吗啉环,和/或

[0019] R^4 和 R^5 与它们相邻的氮原子一起表示吗啉环,

[0020] R^7 和 R^8 彼此独立地表示氢、线性或支化的 C_1 至 C_4 烷基

[0021] X和Y彼此独立地表示 CO_2M 或 SO_3M ,

[0022] n和m彼此独立地表示选自0、1或2的整数,并且

[0023] M表示用于平衡光学增亮剂的阴离子电荷的至少一种阳离子,并且选自包含以下或基本上由以下组成的组:氢、碱金属阳离子、碱土金属阳离子、铵、被 C_1 至 C_4 线性或支化的烷基基团单取代、二取代、三取代或四取代的铵、被 C_1 至 C_4 线性或支化的羟烷基基团单取代、二取代、三取代或四取代的铵、被 C_1 至 C_4 线性或支化的烷基基团或 C_1 至 C_4 线性或支化的羟烷基基团的混合基团二取代、三取代或四取代的铵,或所述阳离子的混合物。

[0024] 优选地,在根据本发明的方法中,在具有式(1)的至少一种水溶性二氨基二苯乙烯二磺酸光学增亮剂中

[0025] R^1 和 R^6 彼此独立地表示氢、甲基、线性或支化的 C_1 至 C_4 羟烷基或 $CH_2CH_2CONH_2$,

[0026] R^2 和 R^4 彼此独立地表示氢、线性或支化的 C_1 至 C_4 烷基、线性或支化的 C_1 至 C_4 羟烷基、

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$ 或 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$,

[0027] R^3 和 R^5 彼此独立地表示线性或支化的 C_1 至 C_4 烷基、线性或支化的 C_1 至 C_4 羟烷基、 $\text{CH}(\text{CO}_2\text{M})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ 、 $\text{CH}(\text{CO}_2\text{M})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ 、苄基或

[0028] R^2 和 R^3 与它们相邻的氮原子一起表示吗啉环,和/或

[0029] R^4 和 R^5 与它们相邻的氮原子一起表示吗啉环,并且

[0030] R^7 和 R^8 彼此独立地表示氢或甲基,并且

[0031] M表示至少一个如前所定义的阳离子。

[0032] 优选地,在根据本发明的方法中,在具有式(1)的至少一种水溶性二氨基二苯乙烯二磺酸光学增亮剂中

[0033] R^1 和 R^6 表示氢,

[0034] R^2 和 R^4 彼此独立地表示氢、线性或支化的 C_1 至 C_2 烷基、线性或支化的 C_1 至 C_3 羟烷基,

[0035] R^3 和 R^5 彼此独立地表示线性或支化的 C_1 至 C_2 烷基、线性或支化的 C_1 至 C_3 羟烷基、 $\text{CH}(\text{CO}_2\text{M})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ 、 $\text{CH}(\text{CO}_2\text{M})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ 或

[0036] R^2 和 R^3 与它们相邻的氮原子一起表示吗啉环,和/或

[0037] R^4 和 R^5 与它们相邻的氮原子一起表示吗啉环,并且

[0038] R^7 和 R^8 彼此独立地表示氢或甲基,并且

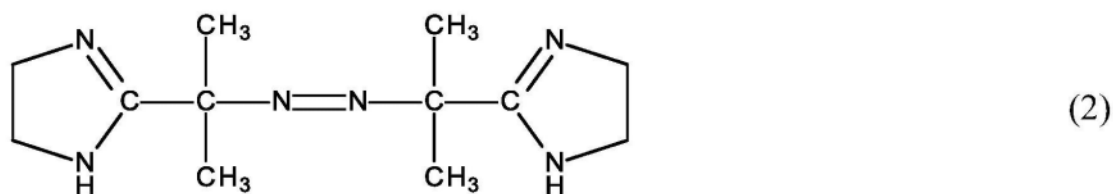
[0039] M表示至少一个如前所定义的阳离子。

[0040] 优选地,在根据本发明的方法中,所述至少一种烯键式不饱和单体选自:(a) (甲基)丙烯酸 C_1 - C_{18} 烷基酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯、苯乙烯和 α -甲基苯乙烯;(b) 亲水单体,例如(甲基)丙烯酸、衣康酸、乙烯基磺酸、 C_1 至 C_6 羧酸的 C_1 至 C_8 羟烷基酯、(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯腈、N-乙烯基甲酰胺和N-乙烯基吡咯烷酮;或(c) 具有两个或更多个烯键式不饱和双键的交联剂,如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙烯基苯和三乙烯基苯;或其两种或更多种的混合物。

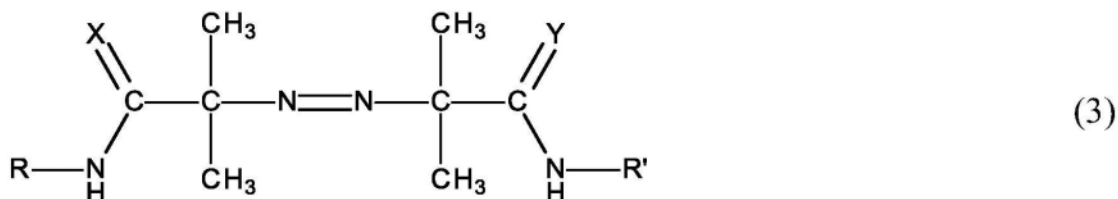
[0041] 优选地,在根据本发明的方法中,至少一种烯键式不饱和单体选自:(a) (甲基)丙烯酸 C_1 至 C_6 烷基酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和苯乙烯;(b) 亲水性单体,如(甲基)丙烯酸、乙烯基磺酸, (甲基)丙烯酰胺和(甲基)丙烯腈;或其两种或更多种的混合物。

[0042] 优选地,在根据本发明的方法中,至少一种烯键式不饱和单体选自:(a) 甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、乙酸乙烯酯和苯乙烯;(b) 亲水性单体,例如(甲基)丙烯酸、乙烯基磺酸和丙烯酰胺;或其两种或更多种的混合物。

[0043] 优选地,在根据本发明的方法中,乳液聚合通过具有式(2)和/或式(3)的水溶性偶氮化合物引发



[0044]



[0045] 其中

[0046] X和Y彼此独立地表示O或NH,

[0047] R和R' 彼此独立地表示氢,或被一个或多个羟基、 CO_3M^1 或 CO_3M^2 基团取代的线性或支化的 C_1 - C_4 烷基,其中 M^1 和 M^2 表示用于平衡具有式(3)的偶氮化合物的阴离子电荷的至少一种阳离子,并且彼此独立地选自包含以下或基本上由以下组成的组:氢、碱金属阳离子、碱土金属阳离子、铵、被 C_1 至 C_4 线性或支化的烷基基团单取代、二取代、三取代或四取代的铵、被 C_1 至 C_4 线性或支化的羟烷基基团单取代、二取代、三取代或四取代的铵、被 C_1 至 C_4 线性或支化的烷基基团或 C_1 至 C_4 线性或支化的羟烷基基团的混合基团二取代、三取代或四取代的铵,或所述阳离子的混合物。

[0048] 优选地,在根据本发明的方法中,乳液聚合包括至少以下四个步骤(a)至(d):

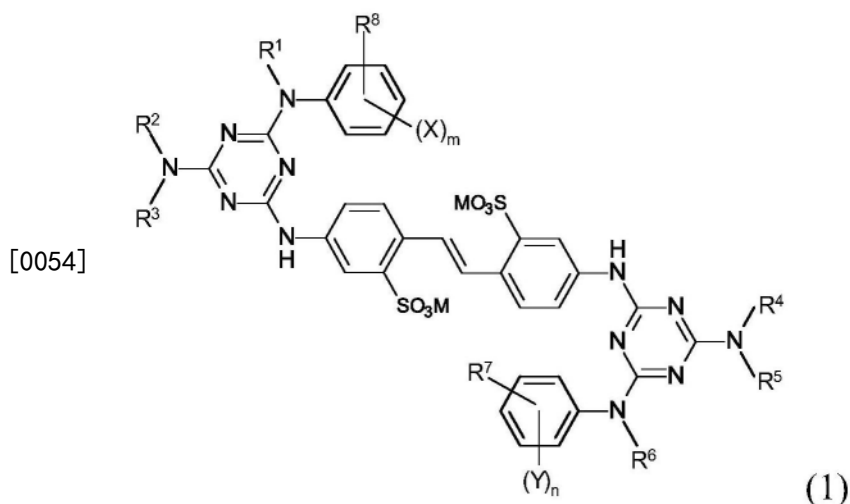
[0049] a) 提供水溶液,所述水溶液包含具有式(1)的至少一种水溶性二氨基二苯乙烯二磺酸光学增亮剂,和任选地至少一种分散剂,或由其组成,和

[0050] b) 提供均匀的预分散体,其中所述预分散体包含至少一种烯键式不饱和单体、水和至少一种分散剂或由其组成,和

[0051] c) 提供包含具有式(2)和/或式(3)的水溶性偶氮化合物或由其组成的水溶液,和

[0052] d) 将步骤(b)中获得的预分散体和步骤(c)中获得的水溶液同时添加到步骤(a)中获得的水溶液中。

[0053] 所述目的进一步通过一种水性组合物解决,所述水性组合物可以根据本发明的在具有式(1)的至少一种水溶性二氨基二苯乙烯二磺酸光学增亮剂的存在下,通过至少一种烯键式不饱和单体的乳液聚合制备水性组合物,优选水基胶乳粘合剂的方法获得:



[0055] 其中

[0056] R^1 和 R^6 彼此独立地表示氢、线性或支化的 C_1 至 C_4 烷基、线性或支化的 C_1 至 C_4 羟烷基、 $CH_2CH_2CONH_2$ 或 CH_2CH_2CN ,

[0057] R^2 和 R^4 彼此独立地表示氢、线性或支化的 C_1 至 C_4 烷基、线性或支化的 C_1 至 C_4 羟烷基、 CH_2CO_2M 、 $CH_2CH_2CONH_2$ 或 CH_2CH_2CN ,

[0058] R^3 和 R^5 彼此独立地表示线性或支化的 C_1 至 C_4 烷基、线性或支化的 C_1 至 C_4 羟烷基、 CH_2CO_2M 、 $CH(CO_2M)CH_2CO_2M$ 、 $CH(CO_2M)CH_2CH_2CO_2M$ 、苄基或

[0059] R^2 和 R^3 与它们相邻的氮原子一起表示吗啉环,和/或

[0060] R^4 和 R^5 与它们相邻的氮原子一起表示吗啉环,

[0061] R^7 和 R^8 彼此独立地表示氢、线性或支化的 C_1 至 C_4 烷基

[0062] X和Y彼此独立地表示 CO_2M 或 SO_3M ,

[0063] n和m彼此独立地表示选自0、1或2的整数,并且

[0064] M表示用于平衡光学增亮剂的阴离子电荷的至少一种阳离子,并且选自包含以下或基本上由以下组成的组:氢、碱金属阳离子、碱土金属阳离子、铵、被 C_1 至 C_4 线性或支化的烷基基团单取代、二取代、三取代或四取代的铵、被 C_1 至 C_4 线性或支化的羟烷基基团单取代、二取代、三取代或四取代的铵、被 C_1 至 C_4 线性或支化的烷基基团或 C_1 至 C_4 线性或支化的羟烷基基团的混合基团二取代、三取代或四取代的铵,或所述阳离子的混合物。

[0065] 优选地,在根据本发明的水性组合物中,在水性组合物中存在至少一种其他添加剂,其中所述添加剂选自一种或多种杀生物剂、一种或多种消泡剂、一种或多种防腐剂、一种或多种抗冻剂、一种或多种增稠剂或其混合物。

[0066] 优选地,在根据本发明的水性组合物中,大于90重量%、或大于92重量%、或大于94重量%、或大于96重量%、或大于98重量%、或大于99重量%的式(1)的OBA被截留在聚合物中,其中重量%是基于水性组合物中存在的具有式(1)的OBA的总量。

[0067] 本发明的另一方面涉及根据本发明的水性组合物用于使纤维素基底光学增亮的用途,优选其中所述水性组合物用于涂料组合物中。

[0068] 本发明的另一方面涉及至少包含根据本发明的水性组合物的涂料组合物。

[0069] 本发明的另一方面涉及用于使纤维素基底光学增亮的方法,所述方法包括以下步骤:i)将根据本发明的水性组合物或根据本发明的涂料组合物施用于纤维素基底,和ii)干

燥纤维素基底。

[0070] 本发明的另一方面涉及用根据本发明的水性组合物或根据本发明的涂料组合物处理的纤维素基底。

具体实施方式

[0071] 根据本发明的方法具有获得根据本发明的水性组合物的优点,所述水性组合物包含具有式(1)的至少一种水溶性二氨基二苯乙烯二磺酸光学增亮剂。

[0072] 本申请上下文中使用的术语“水性组合物”是指水基组合物,即该组合物包含水。此外,根据本发明的水性组合物被设计为聚合物分散体,其中截留了具有式(1)的不可聚合的水溶性二氨基二苯乙烯二磺酸光学增亮剂。

[0073] 在这方面,在实施例部分中参考本文提供的实施例1,其中公开了如何确定具有式(1)的游离的(即未截留的)不可聚合的水溶性二氨基二苯乙烯二磺酸光学增亮剂的量。

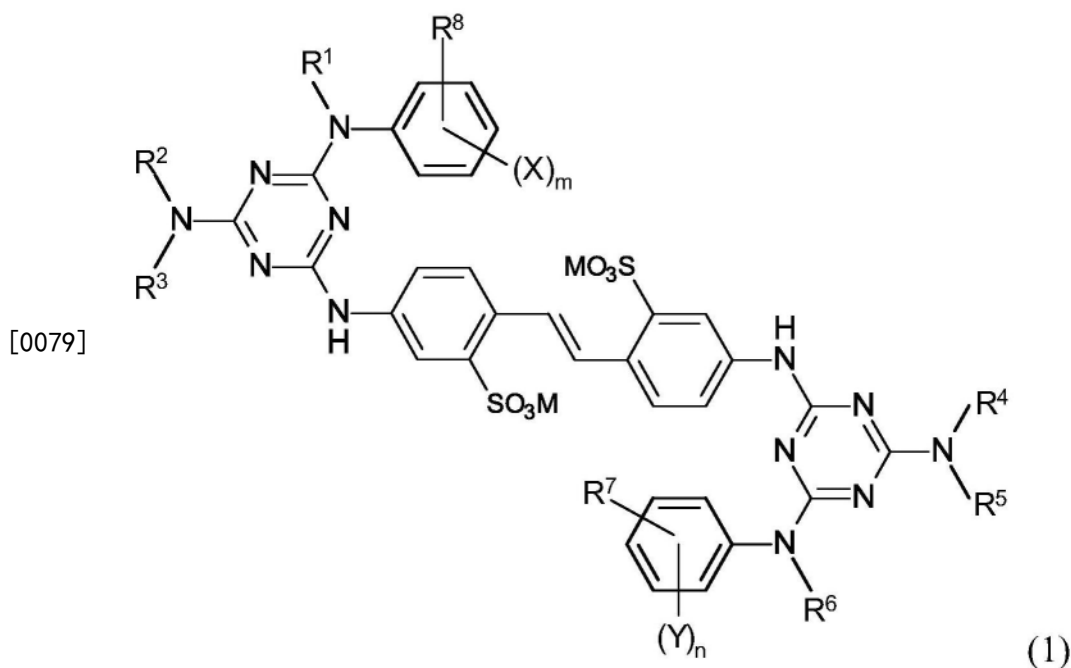
[0074] 根据本发明的水性组合物具有的优点是,如果以根据本发明的水性组合物的形式或以例如涂料组合物的形式施用于基底表面,例如施用于纤维素基底表面,随后进行干燥步骤,然后在基底表面上形成涂层,其中具有式(1)的不可聚合的水溶性二氨基二苯乙烯二磺酸光学增亮剂仍截留在聚合物基底中,并且不释放至环境中,即显示出渗色牢度。另一个优点是,如此处理的基底表面显示出高的白度上限,同时不需要第二粘合剂或载体的存在。

[0075] 在本申请的上下文中使用的术语“截留的”是指分布在聚合物或聚合物分散体中因此根据实施例1中所述的方法不可检测的具有式(1)的OBA分子。与此相反,可以根据实施例1中所述的方法确定在根据本发明的水性组合物中存在的具有式(1)的游离OBA的量。

[0076] 优选地,根据本发明的水性组合物中存在的根据式(1)的游离OBA的量低于10重量%、或低于8重量%、或低于6重量%、或低于4重量%、或低于2重量%、或低于实施例1中描述的方法的检测限,即低于1重量%,其中重量%基于根据本发明的水性组合物中存在的具有式(1)的OBA的总量。反过来考虑,大于90重量%、或大于92重量%、或大于94重量%、或大于96重量%、或大于98重量%、或大于99重量%的具有式(1)的OBA被截留,其中重量%是基于根据本发明的水性组合物中存在的具有式(1)的OBA的总量。

[0077] 优选地,根据本发明的水性组合物被设计为水基胶乳粘合剂。

[0078] 在本申请的上下文中,术语“光学增亮剂”可以与术语OBA或光学增亮试剂或增亮剂或荧光增白剂或FWA或荧光增亮剂或FBA互换使用,并且是指具有二氨基二苯乙烯二磺酸部分的具有通式(1)的化合物:



[0080] 其中

[0081] R^1 和 R^6 彼此独立地表示氢、线性或支化的 C_1 至 C_4 烷基、线性或支化的 C_1 至 C_4 羟烷基、 $CH_2CH_2CONH_2$ 或 CH_2CH_2CN ,

[0082] R^2 和 R^4 彼此独立地表示氢、线性或支化的 C_1 至 C_4 烷基、线性或支化的 C_1 至 C_4 羟烷基、 CH_2CO_2M 、 $CH_2CH_2CONH_2$ 或 CH_2CH_2CN ,

[0083] R^3 和 R^5 彼此独立地表示线性或支化的 C_1 至 C_4 烷基、线性或支化的 C_1 至 C_4 羟烷基、 CH_2CO_2M 、 $CH(CO_2M)CH_2CO_2M$ 、 $CH(CO_2M)CH_2CH_2CO_2M$ 、苄基或

[0084] R^2 和 R^3 与它们相邻的氮原子一起表示吗啉环,和/或

[0085] R^4 和 R^5 与它们相邻的氮原子一起表示吗啉环,

[0086] R^7 和 R^8 彼此独立地表示氢、线性或支化的 C_1 至 C_4 烷基

[0087] X和Y彼此独立地表示 CO_2M 或 SO_3M ,

[0088] n和m彼此独立地表示选自0、1或2的整数,并且

[0089] M表示用于平衡光学增亮剂的阴离子电荷的至少一种阳离子,并且选自包含以下或基本上由以下组成的组:氢、碱金属阳离子、碱土金属阳离子、铵、被 C_1 至 C_4 线性或支化的烷基基团单取代、二取代、三取代或四取代的铵、被 C_1 至 C_4 线性或支化的羟烷基基团单取代、二取代、三取代或四取代的铵、被 C_1 至 C_4 线性或支化的烷基基团或 C_1 至 C_4 线性或支化的羟烷基基团的混合基团二取代、三取代或四取代的铵,或所述阳离子的混合物。

[0090] 在根据本发明的水性组合物中使用的根据式(1)的OBA具有容易且基本上完全溶于水并因此形成水溶液的优点。因此,在根据本发明的水性组合物中使用的具有式(1)的OBA被认为是“水溶性的”。

[0091] 此外,由于存在阴离子基团,特别是将阴离子电荷引入OBA分子中的 SO_3^- 和/或 CO_2^- 基团,用于根据本发明的水性组合物中的具有式(1)的OBA被认为是阴离子光学增亮剂。由于存在阴离子基团,特别是 SO_3^- 和/或 CO_2^- 基团,具有式(1)的OBA是水溶性的。

[0092] 具有式(1)的光学增亮剂必须与阳离子OBA或中性OBA区分开。与用于根据本发明的水性组合物中的式(1)的OBA相反,阳离子OBA或中性OBA显示出低水溶性或甚至无水溶

性。在术语“阳离子OBA”下应理解为OBA,其中阳离子电荷位于OBA分子上。在术语“中性OBA”下应理解为OBA,其中OBA分子中根本不存在电荷。此类OBA的实例是二苯乙烯、苯并恶唑、香豆素、茈和萘。

[0093] 优选地,在根据本发明的水性组合物中,排除了一种或多种阳离子和/或中性OBA的存在。

[0094] 此外,在根据本发明的水性组合物中使用的式(1)的OBA是不可聚合的,即不包含任何烯键式不饱和残基。在这方面,参考本文给出的式(1)的OBA中存在的残基 R_1 至 R_8 、X和Y的定义。

[0095] 优选地,在根据本发明的水性组合物中,排除了一种或多种含有烯键式不饱和残基的OBA的存在。

[0096] 进一步优选地,在根据本发明的水性组合物中,排除了一种或多种含有烯键式不饱和残基的OBA的存在以及一种或多种阳离子和/或中性OBA的存在。

[0097] 优选的具有式(1)的水溶性二氨基二苯乙烯二磺酸光学增亮剂是其中:

[0098] R^1 和 R^6 彼此独立地表示氢、甲基、线性或支化的 C_1 至 C_4 羟烷基或 $CH_2CH_2CONH_2$,

[0099] R^2 和 R^4 彼此独立地表示氢、线性或支化的 C_1 至 C_4 烷基、线性或支化的 C_1 至 C_4 羟烷基、 $CH_2CH_2CONH_2$ 或 CH_2CH_2CN ,

[0100] R^3 和 R^5 彼此独立地表示线性或支化的 C_1 至 C_4 烷基、线性或支化的 C_1 至 C_4 羟烷基、 $CH(CO_2M)CH_2CO_2M$ 、 $CH(CO_2M)CH_2CH_2CO_2M$ 、苄基或

[0101] R^2 和 R^3 与它们相邻的氮原子一起表示吗啉环,和/或

[0102] R^4 和 R^5 与它们相邻的氮原子一起表示吗啉环,并且

[0103] R^7 和 R^8 彼此独立地表示氢或甲基,并且M表示用于平衡光学增亮剂的阴离子电荷的至少一种阳离子,并且选自包含以下或基本上由以下组成的组:氢、碱金属阳离子、碱土金属阳离子、铵、被 C_1 至 C_4 线性或支化的烷基基团单取代、二取代、三取代或四取代的铵、被 C_1 至 C_4 线性或支化的羟烷基基团单取代、二取代、三取代或四取代的铵、被 C_1 至 C_4 线性或支化的烷基基团或 C_1 至 C_4 线性或支化的羟烷基基团的混合基团二取代、三取代或四取代的铵,或所述阳离子的混合物。

[0104] 最优选的具有式(1)的水溶性二氨基二苯乙烯二磺酸光学增亮剂是其中:

[0105] R^1 和 R^6 表示氢,

[0106] R^2 和 R^4 彼此独立地表示氢、线性或支化的 C_1 至 C_2 烷基、线性或支化的 C_1 至 C_3 羟烷基,

[0107] R^3 和 R^5 彼此独立地表示线性或支化的 C_1 至 C_2 烷基、线性或支化的 C_1 至 C_3 羟烷基、 $CH(CO_2M)CH_2CO_2M$ 、 $CH(CO_2M)CH_2CH_2CO_2M$ 或

[0108] R^2 和 R^3 与它们相邻的氮原子一起表示吗啉环,和/或

[0109] R^4 和 R^5 与它们相邻的氮原子一起表示吗啉环,并且

[0110] R^7 和 R^8 彼此独立地表示氢或甲基,并且M表示用于平衡光学增亮剂的阴离子电荷的至少一种阳离子,并且选自包含以下或基本上由以下组成的组:氢、碱金属阳离子、碱土金属阳离子、铵、被 C_1 至 C_4 线性或支化的烷基基团单取代、二取代、三取代或四取代的铵、被 C_1 至 C_4 线性或支化的羟烷基基团单取代、二取代、三取代或四取代的铵、被 C_1 至 C_4 线性或支化的烷基基团或 C_1 至 C_4 线性或支化的羟烷基基团的混合基团二取代、三取代或四取代的铵,或所述阳离子的混合物。

[0111] 根据本发明的水性组合物可以包含一种或多种具有式(1)的水溶性二氨基二苯乙烯二磺酸光学增亮剂。

[0112] 根据本发明的水性组合物还包含聚合物分散体。所述聚合物分散体衍生自至少一种烯键式不饱和单体的聚合,所述聚合在本发明的方法中进行。术语“聚合物分散体”是指至少一种聚合物在水性介质(优选为水)中的分散体,其中用肉眼可见的分散体检查仅显示出一个单相。因此,聚合物分散体也可以视为乳液。

[0113] 可以将聚合物分散体设计为均聚物分散体,这意味着在根据本发明的方法的乳液聚合期间仅使用一种烯键式不饱和单体。聚合物分散体也可以设计为共聚物分散体。术语“共聚物”表示其中在其聚合中使用至少两种烯键式不饱和单体的聚合物,其中所述至少两种单体彼此不同。例如,单体具有不同的分子式。

[0114] 所述至少一种烯键式不饱和单体选自:(a) (甲基)丙烯酸的 C_1 - C_{18} 烷基酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯、苯乙烯和 α -甲基苯乙烯;(b) 亲水单体,例如(甲基)丙烯酸、衣康酸、乙烯基磺酸、 C_1 至 C_6 羧酸的 C_1 至 C_8 羟烷基酯、(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯腈、N-乙烯基甲酰胺和N-乙烯基吡咯烷酮。

[0115] 优选的烯键式不饱和单体选自:(甲基)丙烯酸的 C_1 至 C_6 烷基酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和苯乙烯;(b) 亲水性单体,如(甲基)丙烯酸、乙烯基磺酸,(甲基)丙烯酰胺和(甲基)丙烯腈。

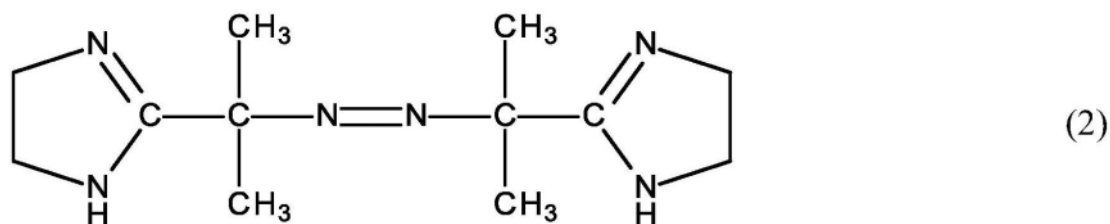
[0116] 最优选的烯键式不饱和单体选自:(a) 甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、乙酸乙烯酯和苯乙烯;(b) 亲水性单体,例如(甲基)丙烯酸、乙烯基磺酸和丙烯酰胺。

[0117] 可以包括的其他合适的单体是具有两个或更多个烯键式不饱和双键的交联剂(c),例如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙烯基苯和三乙烯基苯。

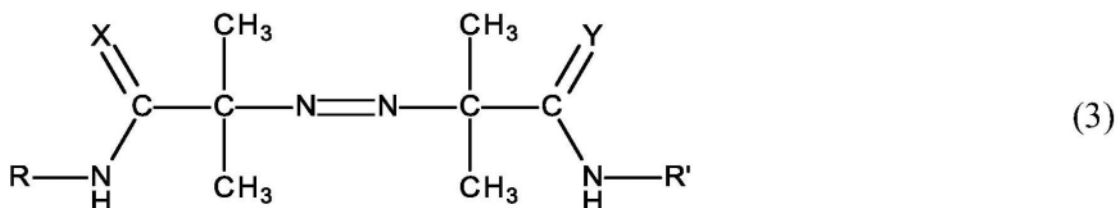
[0118] 如本文所用,术语“(甲基)丙烯酸酯”表示“丙烯酸酯”和“甲基丙烯酸酯”,并且术语“(甲基)丙烯酸”表示“丙烯酸”和“甲基丙烯酸”。

[0119] 根据本发明的水性组合物包含在至少一种具有式(1)的水溶性二氨基二苯乙烯二磺酸光学增亮剂的存在下由至少一种烯键式不饱和单体的乳液聚合得到的产物。此外,根据本发明的水性组合物可包含至少一种分散剂和/或具有式(2)和/或式(3)的水溶性偶氮化合物的残基。

[0120] 在根据本发明的方法期间,将具有式(2)和/或式(3)的水溶性偶氮化合物用作自由基引发剂:



[0121]



[0122] 其中

[0123] X和Y彼此独立地为O或NH, R和R'彼此独立地表示氢,或被一个或多个羟基、 CO_2M^1 或 CO_3M^2 基团取代的线性或支化的 C_1 - C_4 烷基,其中 M^1 和 M^2 表示用于平衡式(3)的偶氮化合物的阴离子电荷的至少一种阳离子,并且彼此独立地选自包含以下或基本上由以下组成的组:氢、碱金属阳离子、碱土金属阳离子、铵、被 C_1 至 C_4 线性或支化的烷基基团单取代、二取代、三取代或四取代的铵、被 C_1 至 C_4 线性或支化的羟烷基基团单取代、二取代、三取代或四取代的铵、被 C_1 至 C_4 线性或支化的烷基基团或 C_1 至 C_4 线性或支化的羟烷基基团的混合基团二取代、三取代或四取代的铵,或所述阳离子的混合物。

[0124] 在根据本发明的方法中,使用具有式(2)和式(3)的水溶性偶氮化合物(即,用于引发乳液聚合)具有获得根据本发明的水性组合物的优点。此外,在根据本发明的方法中使用具有式(2)和式(3)的水溶性偶氮化合物具有以下优点:以粗粒形式存在因此不可用的乳液聚合后的反应物料的量低于10重量%、或低于8重量%、或低于6重量%、或低于4重量%、或低于2重量%、或低于1重量%,其中重量%基于反应混合物的总质量。

[0125] 具有式(2)和式(3)的偶氮化合物是公知的自由基引发剂,并且可以例如由Wako Chemicals获得。

[0126] 在本申请的上下文中使用的术语“分散剂”下,应理解为促进一种或多种组分在分散介质中的分散的试剂。在根据本发明的方法中,至少一种分散剂用于形成水和至少一种烯键式不饱和单体的预分散体。阴离子和非离子分散剂是优选的。

[0127] 合适的阴离子分散剂包括,例如,碱性脂肪醇硫酸盐,例如月桂基硫酸钠;芳烷基磺酸盐,例如异丙基苯磺酸钾;碱金属磺基琥珀酸烷基盐(alkali alkyl sulfosuccinate),例如辛基磺基琥珀酸钠;以及具有1至30个氧化乙烯单元的碱金属芳基烷基聚乙氧基乙醇硫酸盐或磺酸盐(sulfonate),例如叔辛基苯氧基聚乙氧基乙基硫酸钠。

[0128] 合适的非离子分散剂包括,例如,具有7至18个碳原子的烷基和6至60个氧化乙烯单元的烷基苯氧基聚乙氧基乙醇,例如,庚基苯氧基聚乙氧基乙醇;长链羧酸的环氧乙烷衍生物,例如月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、油酸或酸(例如在含有6至60个氧化乙烯单元的妥尔油中发现的那些酸)的混合物;长链醇的环氧乙烷缩合物,例如含有6至60个氧化乙烯单元的辛醇、癸醇、月桂醇或鲸蜡醇;含有6至60个氧化乙烯单元的长链或支链胺的环氧乙烷缩

合物,例如十二烷基胺、十六烷基胺和十八烷基胺;环氧乙烷段与一种或多种疏水环氧丙烷段结合的嵌段共聚物。

[0129] 高分子量聚合物,例如淀粉、羟乙基纤维素、甲基纤维素、聚丙烯酸、聚乙烯醇,可用作分散稳定剂和保护胶体。

[0130] 术语“预分散体”是指至少一种烯键式不饱和单体在水性介质(优选为水)中的分散体,其中用肉眼可见的分散体检查仅显示出一个单相。因此,至少一种烯键式不饱和单体均匀地分散在水性介质中。至少一种烯键式不饱和单体的均匀分散优选通过使用至少一种分散剂来实现。

[0131] 根据本发明的水性组合物可进一步包含至少一种其他添加剂,其中所述添加剂选自一种或多种杀生物剂、一种或多种消泡剂、一种或多种防腐剂、一种或多种抗冻剂、一种或多种增稠剂或其混合物。

[0132] 可以在根据本发明的组合物中使用的合适的杀生物剂的实例可以商品名 **Acticide®**和**Nipacide®**获得。

[0133] 优选地,根据本发明的水性组合物基本上不含,优选完全不含沉淀和/或凝结的聚合物颗粒或OBA颗粒。

[0134] 根据本发明的水性组合物还具有稳定的优点,例如对于电解质、温度效应或剪切力。

[0135] 通过根据本发明的方法,通过在至少一种具有式(1)的水溶性二氨基二苯乙烯二磺酸光学增亮剂的存在下通过至少一种烯键式不饱和聚合物的乳液聚合来制备根据本发明的水性组合物。

[0136] 在本申请的上下文中使用的术语“乳液聚合”是指其中水不溶性单体在分散剂如月桂基硫酸盐的帮助下分散在水中的聚合,并且该聚合通过使用自由基引发剂引发,优选具有式(2)和(3)的水溶性偶氮化合物。

[0137] 在根据本发明的方法中使用乳液聚合的优点是,由此获得的根据本发明的水性组合物可立即使用,即,可以将如此获得的水性组合物包装以用于销售或存储,经过或不经先前的纯化步骤,或直接用于例如涂料组合物,经过或不经先前的纯化步骤。

[0138] 根据本发明的方法中的乳液聚合包括至少以下四个步骤:(a)提供水溶液,所述水溶液包含具有式(1)的至少一种水溶性二氨基二苯乙烯光学增亮剂,和任选地至少一种分散剂,或由其组成,和(b)提供均匀的预分散体,其中所述预分散体包含至少一种烯键式不饱和单体、水和至少一种分散剂或由其组成,和(c)提供包含式(2)和/或式(3)的水溶性偶氮化合物或由其组成的水溶液,和(d)将步骤(b)中获得的预分散体和步骤(c)中获得的水溶液同时添加到步骤(a)中获得的水溶液中。

[0139] 如本申请的上下文中所用,术语“水溶液”是指液体介质(水),其中一种或多种组分(例如式(1)的OBA或式(2)或式(3)的偶氮化合物)基本上完全溶解在液体中,即,水溶液中不存在一种或多种组分的颗粒。

[0140] 在根据本发明的方法中,步骤(a)至(c)可以以任何顺序进行。也可以同时进行步骤(a)至(c)。

[0141] 在根据本发明的方法的步骤(d)中,将步骤(b)中获得的预分散体和步骤(c)中获得的水溶液在50至200rpm搅拌下加入到步骤(a)中获得的水溶液中。在1至10小时的时间

内,优选在2至6小时的时间内,同时加入在步骤(b)中获得的预分散体和在步骤(c)中获得的水溶液。

[0142] 乳液聚合优选通过加热开始。所施加的热量必须足够高以引起自由基引发剂,即式(2)和/或式(3)的偶氮化合物分解出氮,从而形成有机自由基。合适的温度范围是55至95℃,优选75至95℃。优选地,在添加步骤(b)中获得的预分散体和步骤(c)中获得的水溶液之前,将步骤(a)中获得的水溶液加热至所需温度。在添加步骤(b)中获得的预分散体和步骤(c)中获得的水溶液期间,应保持温度。

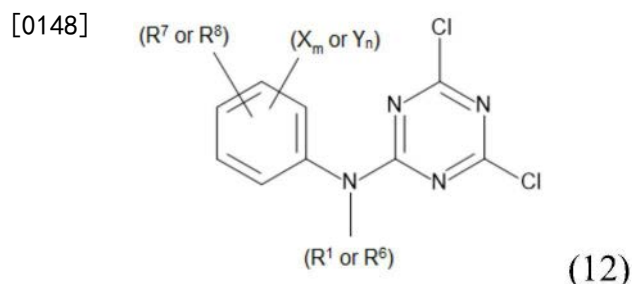
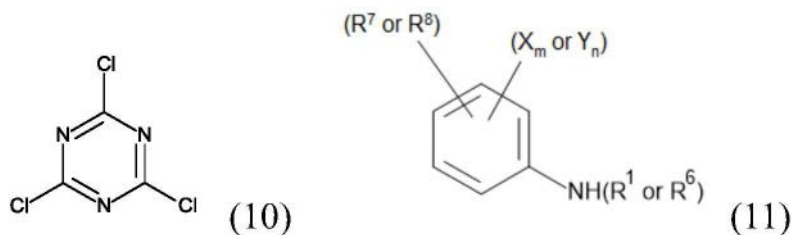
[0143] 在将步骤(b)中获得的预分散体和步骤(c)中获得的水溶液添加到步骤(a)中获得的水溶液中之后,可以将这样获得的反应混合物进一步保持在所需的温度再持续一段时间,或者使反应混合物冷却,例如到室温。

[0144] 根据本发明的方法可以在乳液聚合之后进一步包括一个或多个纯化步骤。例如,在乳液聚合完成后,可以通过除去固体进行一个纯化步骤,例如通过过滤从反应混合物中除去反应物料的粗粒。

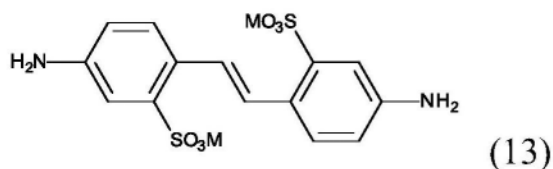
[0145] 具有式(1)的OBA通过本领域技术人员通常已知的并且在现有技术中描述的制备方法获得。以下制备方法是用于获得式(1)的OBA的方法的一个实例。

[0146] 获得式(1)的OBA的方法包括反应A,其后是反应B,其后是反应C。随后描述的制备方法可以应用于落入通式(1)的每种OBA。

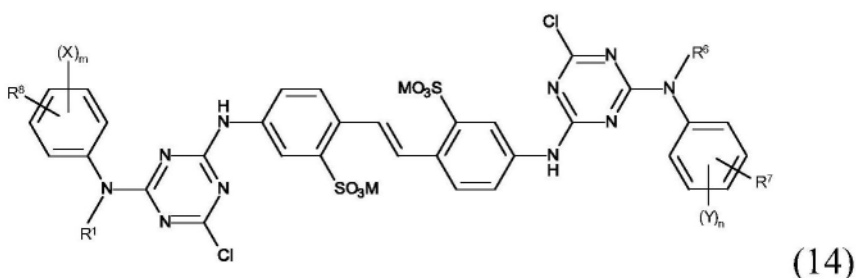
[0147] 在反应A中,使式(10)的化合物与式(11)的化合物反应,得到式(12)的化合物



[0149] 在反应B中,使反应A中获得的式(12)的化合物与式(13)的化合物反应,得到式(14)的化合物



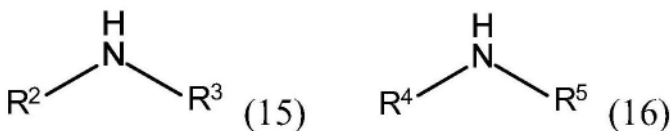
[0150]



[0151] 或者,通过使式(10)的化合物首先与式(13)的化合物反应,然后与式(11)的化合物反应来制备式(14)的化合物。

[0152] 在反应C中,使在反应B中获得的式(14)的化合物与式(15)的化合物和式(16)的化合物反应,得到包含式(I)的化合物和二乙醇胺的水性组合物。

[0153]



[0154] 在式(10)至(16)中, R^1 和 R^6 彼此独立地表示氢、线性或支化的 C_1 至 C_4 烷基、线性或支化的 C_1 至 C_4 羟烷基、 $CH_2CH_2CONH_2$ 或 CH_2CH_2CN , R^2 和 R^4 彼此独立地表示氢、线性或支化的 C_1 至 C_4 烷基、线性或支化的 C_1 至 C_4 羟烷基、 CH_2CO_2M 、 $CH_2CH_2CONH_2$ 或 CH_2CH_2CN , R^3 和 R^5 彼此独立地表示线性或支化的 C_1 至 C_4 烷基、线性或支化的 C_1 至 C_4 羟烷基、 CH_2CO_2M 、 $CH(CO_2M)CH_2CO_2M$ 、 $CH(CO_2M)CH_2CH_2CO_2M$ 、苄基或 R^2 和 R^3 与它们相邻的氮原子一起表示吗啉环,和/或 R^4 和 R^5 与它们相邻的氮原子一起表示吗啉环, R^7 和 R^8 彼此独立地表示氢、线性或支化的 C^1 至 C^4 烷基,X和Y彼此独立地表示 CO_2M 或 SO_3M ,n和m为0、1或2,且M表示用于平衡光学增亮剂的阴离子电荷的阳离子,其选自包含以下或基本上由以下组成的组:氢、碱金属阳离子、碱土金属阳离子、铵、被 C_1 至 C_4 线性或支化的烷基基团单取代、二取代、三取代或四取代的铵、被 C_1 至 C_4 线性或支化的羟烷基基团单取代、二取代、三取代或四取代的铵、被 C_1 至 C_4 线性或支化的烷基基团或 C_1 至 C_4 线性或支化的羟烷基基团的混合基团二取代、三取代或四取代的铵,或所述阳离子的混合物。

[0155] 反应A、B和C各自优选在水中或在水和非水有机溶剂的混合物中进行。优选地,将式(10)的化合物悬浮在水中,或将式(10)的化合物溶解在溶剂如丙酮中。优选地,式(10)的化合物用作在水中的悬浮物。

[0156] 式(10)、(13)、(15)或(16)的每种化合物可以稀释或不稀释使用,在稀释的情况下,式(10)、(13)、(15)或(16)的化合物优选以水溶液或悬浮液形式使用。

[0157] 优选地,相对于式(11)的化合物,式(10)的化合物以过量0至10mol%反应。使1摩尔当量的式(13)的化合物与2摩尔当量的式(12)的化合物反应,相对于式(12)的化合物优选过量0至10mol%。使式(15)的化合物和式(16)的化合物与1摩尔当量的式(14)的化合物反应,优选地相对于式(14)化合物,使式(15)和(16)的化合物以过量0至30mol%一起反应。

[0158] 优选地,任何反应A、B和C在大气压至10巴之间进行,更优选在大气压下进行。

[0159] 在反应A中,反应温度优选为-10至20℃。在反应B中,反应温度优选为20至80℃。在反应C中,反应温度优选为60至102℃。

[0160] 反应A优选在酸性至中性pH条件下进行,更优选pH为2至7。反应B优选在弱酸性至弱碱性条件下进行,更优选pH为4至8。反应C优选在弱酸性至碱性条件下进行,更优选pH为5至11。

[0161] 通常通过添加合适的碱来控制每个反应A、B和C的pH,碱的选择取决于所需的产物组成。优选的碱选自以下组成的组:脂族叔胺和碱金属和/或碱土金属的氢氧化物、碳酸盐和碳酸氢盐及其混合物。优选的碱金属和碱土金属选自以下组成的组:锂、钠、钾、钙和镁。优选的脂族叔胺是2-[2-羟乙基(甲基)氨基]乙醇,2-(二甲基氨基)乙醇,三乙醇胺和三异丙醇胺。当使用两种或更多种不同碱的组合时,可以以任何顺序或同时添加碱。优选的碱是NaOH、LiOH和KOH。

[0162] 在需要使用酸调节反应pH的情况下,优选的酸选自以下组成的组:盐酸、硫酸、甲酸和乙酸。

[0163] 所获得的包含式(1)的OBA的组合物可以任选地通过膜过滤脱盐。膜过滤法优选是超滤法。优选地,使用薄膜隔膜。优选地,所述隔膜由聚砜、聚偏二氟乙烯或乙酸纤维素制成。

[0164] 本申请进一步涉及根据本发明的水性组合物在纤维素基底的光学增亮中的用途。优选地,根据本发明的水性组合物用于根据本发明的涂料组合物中,用于纤维素基底的光学增亮。

[0165] 在本申请的上下文中,术语“纤维素基底”是指包含纤维素或基本上由其组成的基底。纤维素基底可以选自纸、木板或棉。

[0166] 优选地,所述纤维素基底含有纤维素纤维网,所述纤维素纤维可以是合成的或来源于包括木质和非木质来源的任何纤维植物。优选地,纤维素纤维源自硬木和/或软木。纤维可以是原生纤维或再生纤维,或原生和再生纤维的任意组合。

[0167] 纤维素基底中所含的纤维素纤维可以通过例如分别在G.A.Smook的《Handbook for Pulp&Paper Technologists》,第2版Angus Wilde出版物,1992中第13和15章中所述的物理和/或化学方法改性。纤维素纤维的化学改性的一个实例是添加如例如在EP 0884312A1、EP 0899373A1、WO 02/055646A1、WO 2006/061399A2、WO 2007/017336A1、WO 2007/1431822、US 2006/0185808和US 2007/0193707中描述的光学增亮剂。

[0168] 根据本发明的水性组合物可以涂料组合物,特别是着色的涂料组合物施用于纤维素基底。存在于涂料组合物中的水性组合物的量在1至40wt%的范围内,其中wt%基于干燥的白色颜料的重量。

[0169] 用于使纤维素基底光学增亮的涂料组合物包含本发明的水性组合物或由其组成,并且可以进一步包含至少一种颜料和/或至少一种粘合剂或由其组成。

[0170] 然而,使用根据本发明的水性组合物的优点在于,在涂料组合物中不必使用额外的粘合剂。

[0171] 优选地,根据本发明的涂料组合物中存在的根据式(1)的游离OBA的量低于10重量%、或低于8重量%、或低于6重量%、或低于4重量%、或低于2重量%、或低于实施例1中描述的方法的检测限,即低于1重量%,其中重量%基于根据本发明的涂料组合物中存在的

式(1)的OBA的总量。反过来考虑,大于90重量%、或大于92重量%、或大于94重量%、或大于96重量%、或大于98重量%、或大于99重量%的式(1)的OBA被截留,其中重量%是基于涂料组合中存在的式(1)的OBA的总量。

[0172] 如果将根据本发明的涂料组合设计为着色涂料组合,则组合包含10至70重量%,优选40至60重量%的白色颜料,其中重量%是基于着色涂料组合的总重量。尽管可以生产不含白色颜料的涂料组合,但是用于印刷的最佳白色基底是使用包含上述量的白色颜料的不透明涂料组合制备的。

[0173] 白色颜料选自无机颜料,优选选自由以下组成的组:例如,硅酸铝(高岭土,或者称为瓷土)、碳酸钙(白垩)、二氧化钛、氢氧化铝、碳酸钡、硫酸钡或硫酸钙(石膏)或其混合物。优选使用10至20重量%粘土和30至40重量%白垩的混合物作为白色颜料,其中重量%基于着色涂料组合的总重量。本申请上下文中使用的术语“颜料”是指水不溶性化合物。

[0174] 在这种情况下,在根据本发明的涂料组合中使用另外的粘合剂时,粘合剂可以在造纸工业中通常用于生产涂料组合的那些中的任一种,并且可以由单一粘合剂或第一粘合剂和第二粘合剂的混合物组成。所述粘合剂选自第一粘合剂和任选地第二粘合剂,所述第一粘合剂包含合成胶乳、苯乙烯-丁二烯、乙酸乙烯酯、苯乙烯丙烯酸、乙烯基丙烯酸或乙烯乙酸乙烯酯聚合物中的一种或多种,所述第二粘合剂包含淀粉、羧甲基纤维素、酪蛋白、大豆聚合物、聚乙烯醇中的一种或多种。

[0175] 所述单一粘合剂或第一粘合剂优选是合成胶乳,通常是苯乙烯-丁二烯、乙酸乙烯酯、苯乙烯丙烯酸、乙烯基丙烯酸或乙烯乙酸乙烯酯聚合物。优选的第一粘合剂是胶乳粘合剂。

[0176] 所用的根据本发明的粘合剂和水性组合物的量通常为2至25重量%,优选4至20重量%的量,所述重量%基于着色涂料组合中存在的白色颜料的总重量。

[0177] 然而,优选在本发明的涂料组合中不使用额外的粘合剂。因此,用于根据本发明的涂料组合中的根据本发明的水性组合物的量通常为2至25重量%,优选4至20重量%,所述重量%基于着色涂料组合中存在的白色颜料的总重量。

[0178] 可任选使用的第二粘合剂可以是例如淀粉、羧甲基纤维素、酪蛋白、大豆聚合物、聚乙烯醇或其混合物。可任选使用的优选的第二粘合剂是聚乙烯醇粘合剂。

[0179] 可任选地在着色涂料组合中用作第二粘合剂的聚乙烯醇优选具有大于或等于60%的水解度和2至80mPa.s的Brookfield粘度(20℃下4%水溶液)。更优选地,聚乙烯醇具有大于或等于80%的水解度和2-40mPa.s的Brookfield粘度(20℃下4%水溶液)。

[0180] 当被任选地使用时,第二粘合剂的用量通常为0.1至20重量%,优选0.2至8重量%,更优选0.3至6重量%,所述重量%基于着色涂料组合中存在的白色颜料的总重量。

[0181] 根据本发明的涂料组合物的pH值通常在5至13、优选6至11、更有选7至10的范围内。当需要调节涂料组合物的pH时,可以使用酸或碱。可以使用的酸的实例包括但不限于盐酸、硫酸、甲酸和乙酸。可以使用的碱的实例包括但不限于碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物或碳酸盐、氨或胺。

[0182] 此外,涂料组合可包含在制备式(1)的OBA期间形成的副产物,以及其他常规添加剂。这些添加剂的实例是例如防冻剂、分散剂、合成或天然增稠剂、载体、消泡剂、蜡乳液、染料、无机盐、增溶助剂、防腐剂、络合剂、杀生物剂、交联剂、颜料、特殊树脂等。

[0183] 本申请进一步涉及用于使纤维素基底光学增亮的方法,所述方法包括以下步骤:
i) 将根据本发明的水性组合物或根据本发明的涂料组合物施用于纤维素基底,和ii) 干燥纤维素基底。

[0184] 本申请还涉及用根据本发明的水性组合物或根据本发明的涂料组合物处理的纤维素基底。

[0185] 实施例

[0186] 实施例应理解为说明根据本发明的方法和组合物。然而,这些实施例不应解释为限制本发明的范围。除非另有说明,“份”是指“重量份”。

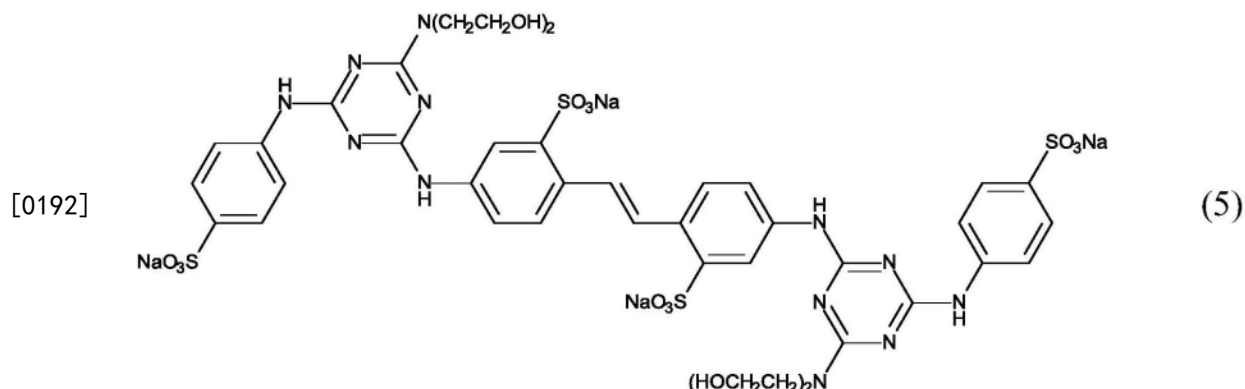
[0187] 实施例1:水性组合物中游离光学增亮剂含量的测定

[0188] 下面的描述大体上描述了一种如何确定通常已知的水性组合物(也称为胶乳)或根据本发明的水性组合物中的游离的(即未截留的)光学增亮剂的量的方法。

[0189] 在搅拌下将0.50份水性组合物加入40ml 1%w/w的硫酸铝水溶液中。凝结后,将分散体在4000rpm下离心15分钟。用3份水稀释1.5份上清液,并通过分光光度计测量相对于含水空白组的吸光度。然后根据校准曲线计算水性组合物中游离光学增亮剂的浓度。

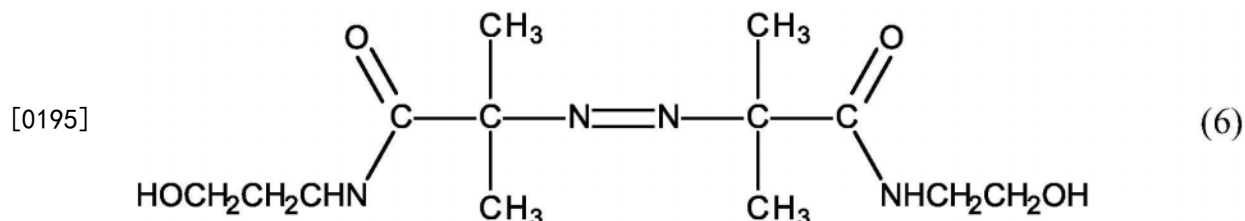
[0190] 实施例2:根据本发明的水性组合物的制备

[0191] 将290份去矿物质和5份具有式(5)的光学增亮剂引入1升反应器中。将搅拌的溶液加热至80℃。



[0193] 在第二容器中,通过将160份去矿物质水、3份月桂基硫酸钠盐、248份丙烯酸丁酯、226份苯乙烯和10份丙烯酸搅拌在一起而形成预分散体。

[0194] 在第三容器中,将3份具有式(6)的自由基引发剂溶解在30份去矿物质水中。



[0196] 然后在保持内部温度在80℃的同时,以100rpm的搅拌速度并在四个小时的时间内同时将预分散体和引发剂溶液加入到光学增亮剂溶液中。

[0197] 在四个小时结束时,用另外的20份去矿物质水将任何残留的预分散体和单体冲洗到反应器中,并将内部温度在80℃下再保持两个小时。

[0198] 将如此形成的水性组合物冷却至室温,并用5份25%氨溶液将pH调节至约7,得到

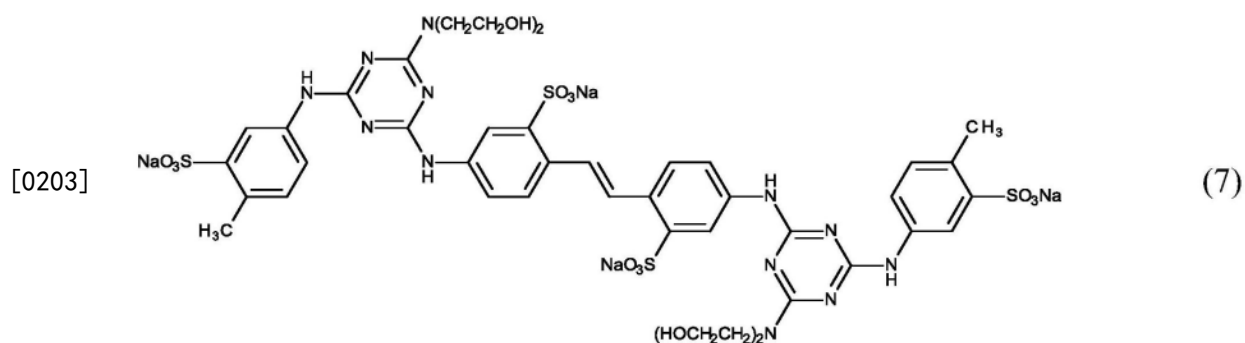
含有49%干燥固体和约0.5重量%光学增亮剂的1000份光学增亮的苯乙烯-丙烯酸酯胶乳的水性组合物,其中wt%基于全部水性组合物的重量。小于1重量%的所获得的胶乳为粗粒的形式(通过过滤除去)并且不能使用(重量%基于全部水性组合物的重量)。

[0199] 根据实施例1测量的游离光学增亮剂含量低于检测限。根据质量平衡,>99%的光学增亮剂(5)被截留在胶乳中。

[0200] 实施例3:根据本发明的水性组合物的制备

[2021] 使用式(7)的光学增亮剂代替式(5)的光学增亮剂,重复实施例2,得到含有48%干燥固体和约0.5重量%光学增亮剂的1000份光学增亮的苯乙烯-丙烯酸酯胶乳的水性组合物,其中wt%基于全部水性组合物的重量。小于1重量%的所获得的胶乳为粗粒的形式(通过过滤除去)并且不能使用(重量%基于全部水性组合物的重量)。

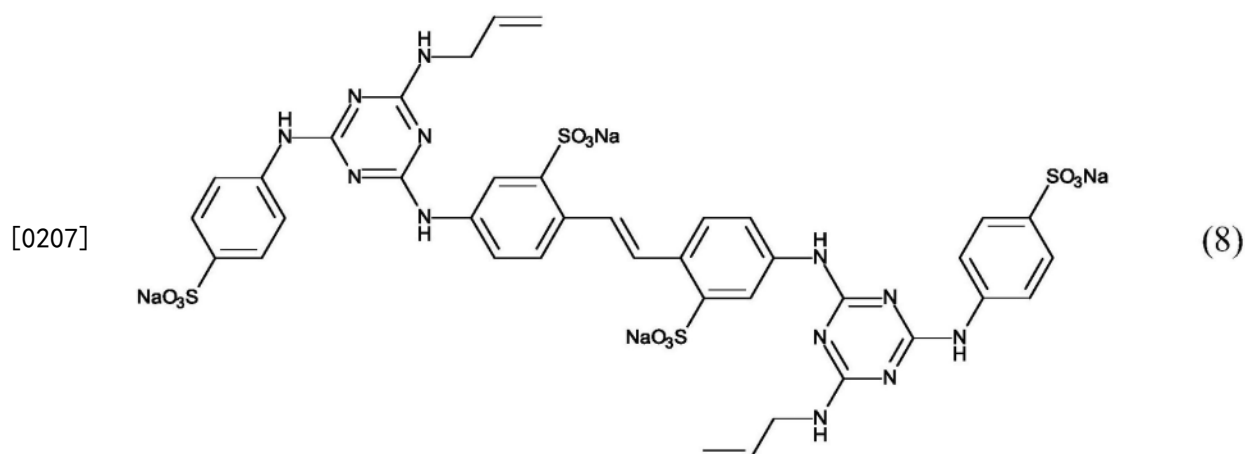
[0202] 根据实施例1测量的游离光学增亮剂含量低于检测限。根据质量平衡, >99%的光学增亮剂(7)被截留在胶乳中。



[0204] 实施例4:对比水性组合物的制备

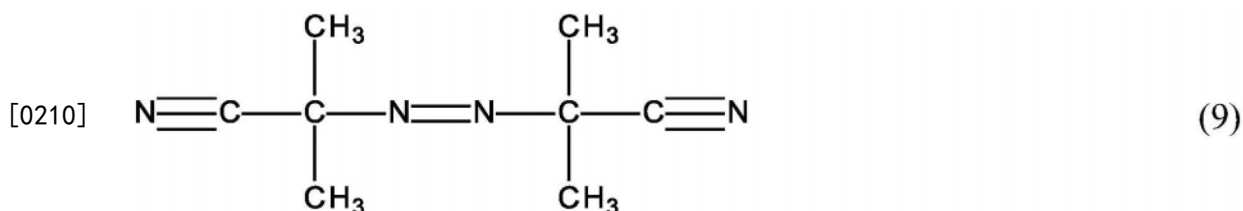
[0205] 使用5份式(8)的光学增亮剂单体代替式(5)的光学增亮剂,重复实施例2,得到含有49.7%干燥固体和约0.25重量%光学增亮剂的1000份光学增亮的苯乙烯-丙烯酸酯胶乳。小于1重量%的所获得的胶乳为粗粒的形式(通过过滤除去)并且不能使用(重量%基于全部水性组合物的重量)。

[0206] 根据实施例1测量的游离光学增亮剂含量为42%。



[0208] 实施例5:使用AIBN的水性组合物的对比制备

[0209] 使用3份式(9)的自由基引发剂AIBN在10份丙酮中的溶液代替式(6)的自由基引发剂的水溶液,重复实施例2。



[0211] 仅获得了750份的含有40%干燥固体的光学增亮的苯乙烯-丙烯酸酯胶乳(约60%的收率)。多于20重量%的所获得的胶乳为粗粒的形式(通过过滤除去)并且不能使用(重量%基于全部水性组合物的重量)。

[0212] 根据实施例1测量的游离光学增亮剂含量为82%。

[0213] 实施例6:应用实施例

[0214] 制备涂料组合物,其含有70份白垩(可从OMYA以商品名Hydrocarb55商购)、30份粘土(可从KaMin以商品名Polygloss90商购)、49.5份水、0.6份分散剂(可从Coatex以商品名Topsperse GX-N商购)和20份50%胶乳(苯乙烯丙烯酸酯共聚物,可从Archima以商品名Cartacoat B631商购)。加入水将涂料组合物的固体含量调节至约65%,用氢氧化钠调节pH至8-9。

[0215] 然后使用自动线绕刮棒涂布机,以标准速度设定和刮棒上的标准载荷,将涂料组合物涂布到市售的75gsm中性尺寸的白纸基片上。然后将涂布后的纸在热空气流中干燥5分钟。之后将所述纸调整,分别在校准的Autoelrepho分光光度计上测量CIE白度和ISO亮度。

[0216] 重复该程序以使用涂料组合物制备另外的涂布纸,其中用25重量%、50重量%、75重量%和100重量%的在实施例2中制备的根据本发明的水性组合物逐步代替商业胶乳,其中重量%基于涂料组合物的总重量。

[0217] 结果显示在表1中,并且清楚地表明,根据本发明的水性组合物提供高水平的CIE白度和ISO亮度而没有饱和。

[0218] 表1

[0219]

商业胶乳	实施例2的胶乳	CIE白度	ISO亮度
100%	0%	74.8	85.4
75%	25%	84.7	88.7
50%	50%	88.3	90.1
25%	75%	91.5	91.2
0%	100%	93.4	91.9

[0220] 实施例7:应用实施例

[0221] 重复实施例7,唯一的不同是使用在实施例3中制备的根据本发明的水性组合物。

[0222] 结果示于表2中。

[0223] 表2

[0224]

商业胶乳	实施例3的胶乳	CIE白度	ISO亮度
100%	0%	74.8	85.4
75%	25%	83.8	88.4
50%	50%	87.4	89.8
25%	75%	90.2	90.7

0%	100%	91.5	91.3
----	------	------	------