

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 73/02

C08G 73/06 D21H 21/14



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00812987.8

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1168759C

[22] 申请日 2000.9.7 [21] 申请号 00812987.8

[30] 优先权

[32] 1999.9.15 [33] US [31] 60/154111

[86] 国际申请 PCT/EP2000/008749 2000.9.7

[87] 国际公布 WO2001/019897 英 2001.3.22

[85] 进入国家阶段日期 2002.3.15

[71] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 G·T·昆克勒 D·德沃雷

T·F·汤普森

审查员 陈 丽

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 罗才希

权利要求书 9 页 说明书 22 页

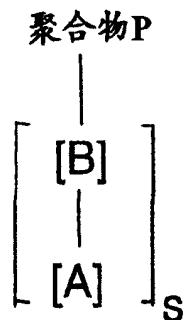
[54] 发明名称 对纸浆具有高亲和力的聚合物稳定剂

[57] 摘要

具有硝基氧, 羟胺或羟铵盐基团 B 侧基的经选择聚合物稳定剂是水溶性的或水可分散性的并对纸浆或纸具有高亲和力。 这些稳定剂防止纸浆或纸亮度的损失和增强纸浆或纸的抗泛黄能力, 尤其对于含有木质素的纸浆或纸。 这些化合物在造纸过程的不同位置添加, 尤其在液体处理部位, 使得对纸浆或纸具有高亲和力的水溶性或水可分散性材料的需要成为不可缺少的。 这些性能常常因为存在了选自 UV 吸收剂、阻聚剂、硝酮、荧光增白剂和金属螯合剂的一种或多种助添加剂而得到进一步增强。 羟胺或它们的盐, 苯并三唑或二苯甲酮 UV 吸收剂和金属螯合剂的结合物是特别有效的。

ISSN 1008-4274

1. 一种包含具有侧基 A 的聚合物 P 的稳定剂, 该侧基利用桥接基团 B 连接于聚合物 P 上

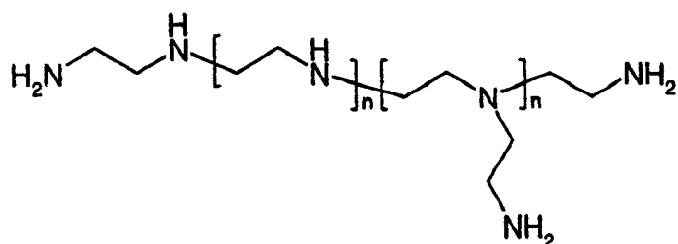


5

其中 s 是 1 到 1000, 和

聚合物 P 选自聚合物或低聚物 1) 到 10)

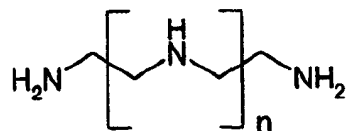
1) 以下通式的聚亚乙基亚胺



10

其中分子量为 500 至 2,000,000;

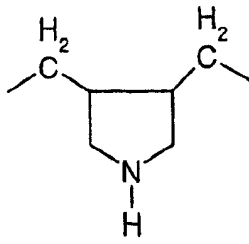
2) 具有下式的低聚亚乙基胺



15

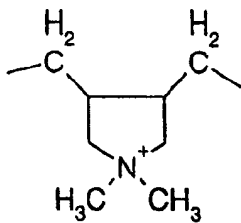
其中 n 是 0 到 10;

3) 含有 1-8000 个以下通式的无规二烯丙基氨基共聚低聚物或共聚物

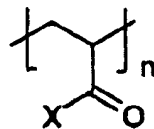


和含有 0-8000 个以下通式的单元的无规二烯丙基氨基共聚低聚物或共聚物

5



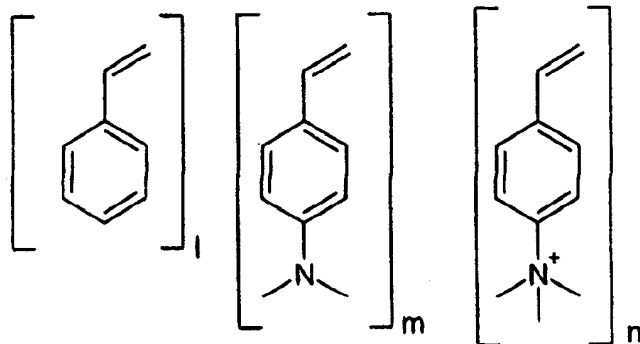
4) 具有下式的聚丙烯酰胺或聚丙烯酸酯:



10

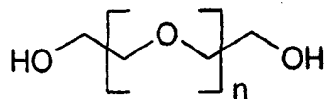
其中 n 是 10-5000 和 X 是 NH_2 , $\text{NHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 或 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$;

5) 从以下聚合形成的无规共聚低聚物或共聚物



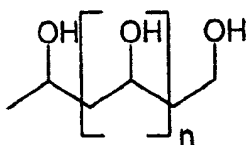
其中 I 是 0 到 8000, m 是 1 到 8000 和 n 是 0 到 8000;

6) 具有以下通式的二醇



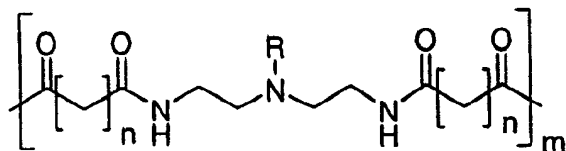
5 其中 n 是 5 到 1000;

7)



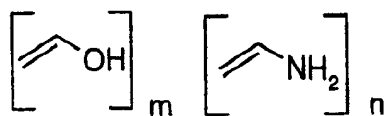
其中 n 是 5 到 8000;

10 8)



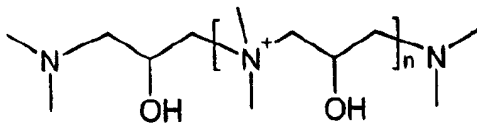
其中 n 是 1 到 10 和 m 是 1 到 500 和 R 是氢或具有 1-4 个碳原子的烷基;

15 9) 以下的无规共聚物



其中 n 是 5 到 4000 和 m 是 5 到 4000;

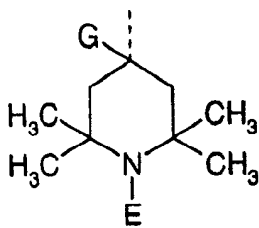
10) 具有下式的由二甲胺和表氯醇形成的共聚物



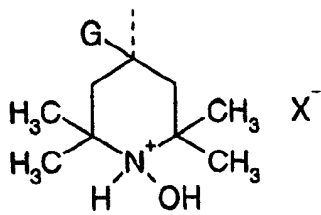
其中 n 是 1 到 100;

基团 A 具有以下通式 I 或 IA

5



I



IA

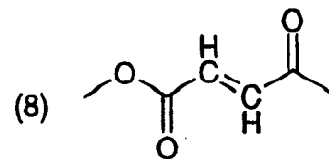
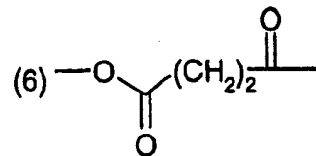
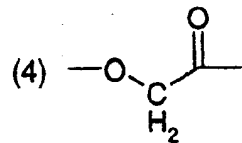
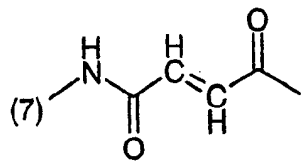
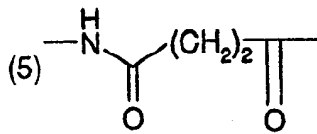
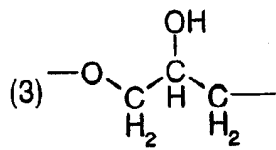
其中用虚线表示的在该哌啶环上的 4 位连接于以上聚合物的结构上, 并且

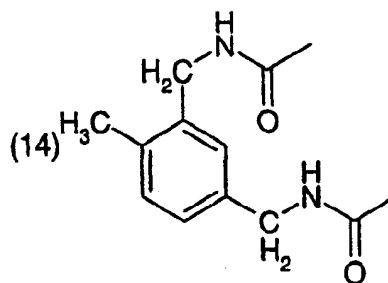
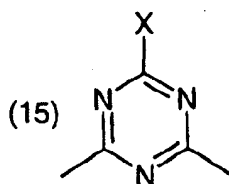
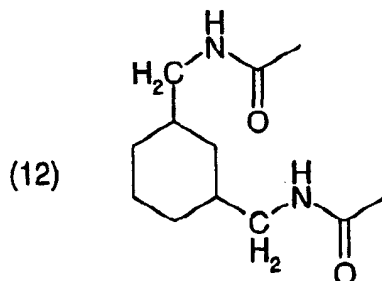
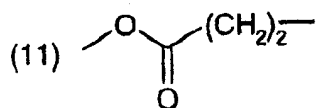
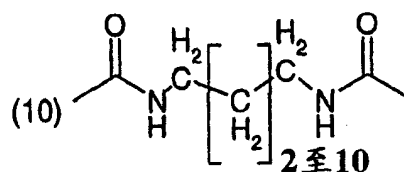
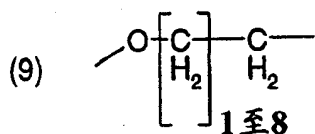
G 是氢或羟基;

10

E 是氧基或羟基;

以及桥接基团 B 是选自直接键, 羰基, 或以下通式 3-12 和 14-15 中的一个

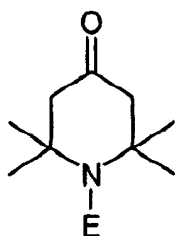




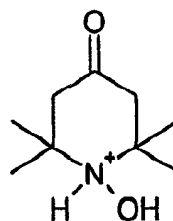
2. 根据权利要求1的稳定剂，其中桥接基团B是直接键，羰基，或具有通式3，4，5，7，9或11。

3. 根据权利要求1的稳定剂，其中在通式1中，E是氧基或羟基和G是氢。

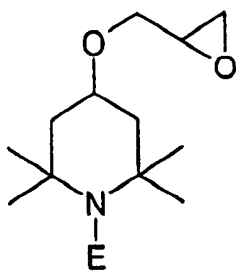
4. 根据权利要求1的聚合物稳定剂，它是在权利要求1中列举的聚合物与以下通式III到IXA的一种或多种化合物的反应产物



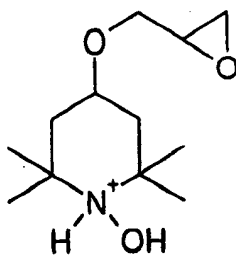
III



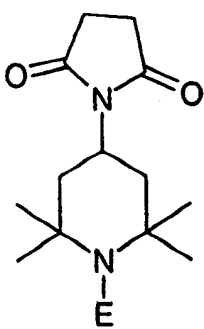
IIIA



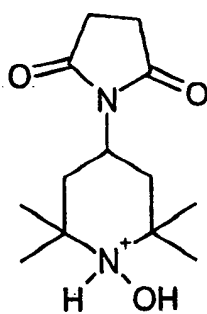
IV



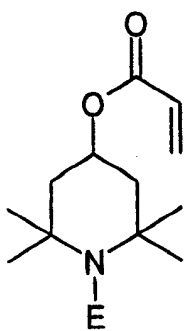
IVA



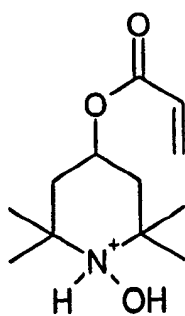
V



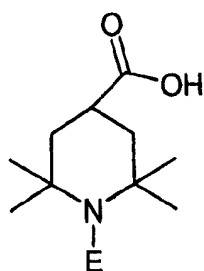
VA



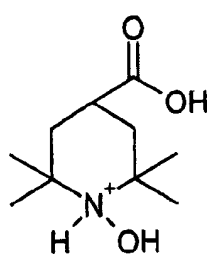
VI



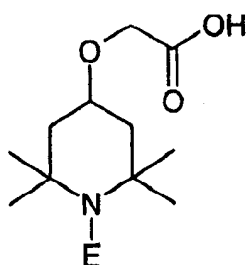
VIA



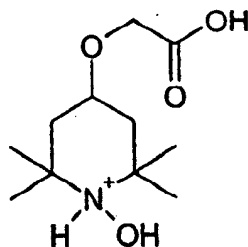
VII



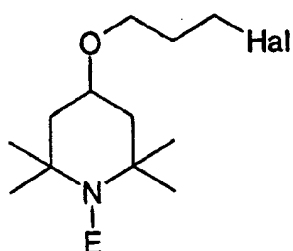
VIIA



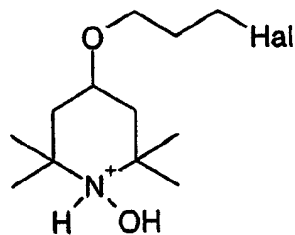
VIII



VIIIA



IX



IXA

其中在通式 IX 和 IXA 中的 Hal 表示卤素，和 E 与权利要求 1 对通式 1 中 E 的描述相同。

5. 根据权利要求 4 的聚合物稳定剂，它是聚亚乙基胺 1)，或低聚亚乙基胺 2)，或聚合物 8) 与具有通式 III 到 IXA 的一种或多种

化合物的反应产物;

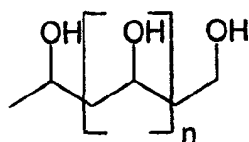
或无规共聚物 3) 与具有通式 III 到 IXA 的化合物中的一种或多种的反应产物;

5 或聚丙烯酰胺 4) 与具有通式 IV、IVA、IX、IXA 的化合物中的一种或多种的反应产物;

或无规低聚物或聚合物 5) 与具有通式 IV、IVA、IX 和 IXA 的化合物中的一种或多种的反应产物;

或二醇 6) 与具有通式 IV、IVA、VII、VIIA、VIII、VIII A、IX 和 IXA 的化合物中的一种或多种的反应产物;

10 或以下通式的聚合物 7)



与通式 IV、IVA、VII、VIIA、VIII、VIII A、IX 和 IXA 的化合物中的一种或多种的反应产物;

15 或聚合物 10) 与具有通式 IV 和 IVA 的化合物中一种或多种的反应产物。

6. 根据权利要求 5 的聚合物稳定剂, 它是聚亚乙基胺 1), 或低聚亚乙基胺 2), 或无规共聚物 3), 或聚合物 8), 或聚合物 10), 与其中 Hal 是 Cl 或 Br 和 E 是氧基或 OH 的通式 III, IV, 或 IX 的一种或多种化合物的反应产物。

20 7. 一种防止纸浆或纸亮度的损失和增强纸浆或纸的抗泛黄能力的方法, 它包括用有效稳定量的根据权利要求 1 的聚合物稳定剂来处理该纸浆或纸, 其中聚合物稳定剂的有效稳定量是 0.001-5 wt %, 基于纸浆或纸。

25 8. 权利要求 7 的方法, 其中该纸浆或纸是仍然含有木质素的化学机械或热机械纸浆或纸。

9. 根据权利要求 7 的方法, 其中稳定剂组合物另外包含有效稳定量的至少一种助添加剂, 后者选自该 UV 吸收剂, 阻聚剂, 含硫抑制剂, 含磷化合物, 硝酮, 苯并呋喃-2-酮, 荧光增白剂, 位阻胺羟胺和它们

的盐，位阻胺硝基氧和它们的盐，位阻胺和它们的盐，苯并呋喃-2-酮和金属螯合剂。

10. 根据权利要求9的方法，其中助添加剂的有效量是 0.001-5 wt %，基于纸浆或纸。

对纸浆具有高亲和力的聚合物稳定剂

5 本发明涉及含有硝基氧、羟胺或羟铵盐基团的新型聚合物稳定剂，这些基团用于仍然含有木质素的纸浆或纸防止亮度的损失和增强其抗泛黄的能力。这些性能常常因为存在选自 UV 吸收剂、阻聚剂、硝酮、荧光增白剂和金属螯合剂的一种或多种助添加剂而得到进一步增强。羟胺或它们的盐，苯并三唑或二苯甲酮 UV 吸收剂和金属螯合剂的结合物是特别有效的。

10 发明背景

高产率和超高产率木质纸浆经历快速光诱导的变色，尤其当它们暴露于户内荧光和日光中的近紫外线辐射(波长 300-400 毫微米)时。这一特性将它们的用途限于短寿命、低价值的纸类产品。高产率和超高产率木质纸浆能够漂白到高水平的白度。如果这些白度能够被稳定
15 化防止变色，则这些漂白的高产率纸浆能够代替大量的更昂贵全漂白、低产率化学纸浆。

这一变色归因于高产率纸浆的总计约 20-45% (质量) 的高木质素含量。苯氧基基团是该反应机理中的关键中间体。已经提出几种光诱发的反应来说明这种基团在木质素中的形成，如从酚基团中抽取氢
20 原子，苯甲酰甲基芳基醚基团的芳基醚键的分裂，或由饱和的芳基-甘油 β -芳基醚结构形成的羧游离基的破坏。该苯氧基团被其它以氧为中心的基团(烷氧基，过氧，羟基和过羟基)所氧化而形成黄色生色团，如 C.Heitner 在“木质纤维素材料的光化学(Photochemistry of Lignocellulosic materials)”，C.Heitner, J.C.Sciano 编; ACS
25 Sym. Ser. 531, 1-25 (1993) 中所教导的。

I. E. Arakin 等人, Khymiya drevesiny (Chemistry of Wood), 1982, No. 2, 114 和 A. D. Sergeev 等人, 同前, 1984, No. 5, 20 公开了亚胺氧基的使用，如 TEMPO (1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶) 可用于使用一段氧-苏打(碱)过程的木材去木质素作用，但没有提及或
30 建议由 TEMPO 提供的防止从该处理木材制得的纸张或纸浆的光诱导变色的任何活性。

EP 717, 143 和 WO 97/36041 描述了改变、减少或漂白木质素和

含木质素材料的多组分体系,它包括氧化催化剂,和 N-羟基介体化合物如 N-羟基邻苯二甲酰亚胺或二烷基羟胺。这些参考文献致力于木材的去木质素作用。没有提及或建议由 N-羟基化合物提供的防止由此类处理木材制得的纸张或纸浆的光诱导变色的任何活性。

- 5 V. I. Khodyrev 等人, Vysokomol soyed, A29, No. 3, 616 (1987) [Polymer Sci. U. S. S. R., 29, No. 3, 688 (1987)] 中揭示, 氧的光诱发氧化作用会引起纤维素纺织材料如亚麻或棉花的老化, 和纤维素的光稳定性能够通过光稳定剂如 UV 吸收剂, 苯并苯酚类和 1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基-4-羟基哌啶来改进。该 UV 吸收剂没有提供保护作用, 实际上是有害的。作者指出, 稳定的硝酰基基团会与纤维素中的烷基相互作用, 使其获得有益的稳定作用活性。该作者没有提出这一稳定作用活性能够在从其制得的木质纸浆和/或纸中成功地利用。
- 10

- M-K. Syler 等人, J. Assn. Paper Pulp Tech, 29, 135 (1990) 中揭示, 经选择的金属盐如硫酸镁和低级链烷酸抑制了在漂白纸浆中的回色。
- 15

- P. Fournier de Violet 等人, Cellulose Chem. Tech., 24, 225 (1990) 揭示了 UV 吸收剂和氢给体剂如硫醇类、抗坏血酸等的使用有助于防止过氧化氢漂白的木质纸浆的光诱发变色, 但是, 链断裂剂如位阻酚和位阻胺 (具有 >N-H 或 >N-CH₂-结构部分) 对于防止光诱发变色没有作用或甚至有不利影响。
- 20

R. Agnemo 等人, 6th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Appita, 1991, 证实了游离羟基加上木质素会导致在纸浆和纸中不希望有的光致泛黄。

- S. Omori 等人, J. Assn. Paper Pulp Tech, 48, 1388 (1993) 描述了抗氧化剂和 UV 吸收剂对光致回色的作用和总结出抗氧化剂和 UV 吸收剂的联合使用可以防止回色和在该活性中具有协同效应。
- 25

M. Paulsson 等人, 8th International Symposium Wood and Pulping Chemistry, 赫尔辛基, 1995, 说明了未漂白的纸或过氧化氢漂白的 TMP 纸浆的有效光稳定化可以通过乙酰化来获得。

- 30 已经建议了各种不同的途径来抑制机械纸浆的泛黄。这些包括: 游离基清除剂和抗氧化剂; UV 屏蔽剂; 在生色团形成之后消除它们; 通过烷基化或乙酰化对木质素的化学改性; 阻聚剂; 和组合使用的两

种类型的助添加剂。Z-H. Wu 等人, HolzforSchung, 48, (1994), 400 讨论了游离基清除剂如苯基-N-叔丁基硝酮在减少机械制浆过程中生色团的形成方面的用途并得到更具光稳定性的纸浆。

C.Heitner, "Chemistry of Brightness Reversion and It
5 Control, CHapter 5", 在 Pulp Bleaching-Principles and Practice 中, C.W.Dence, D.W.Reeve 编, TAPPI, Atlanta, 1996, 183-211 页, 概述了在含有木质素的纸浆, 如热机械 (TMP) 和化学热机械 (CTMP) 纸浆的热和光诱发变黄方面的现状, 显示了这些不希望有的效果的严重程度, 一般性讨论了用于解决这一问题的当时已有技术的方法。
10 这些包括漂白, 使用亚磷酸酯, UV 吸收剂, 聚亚烷基二醇和自由基清除剂如抗坏血酸, 硫醇类, 硫醚, 二烯烃和脂族醛和螯合剂如乙二胺四乙酸 (EDTA)。该著作者作出结论, 虽然取得了较大的进展, 但是要发现含有木质素的纸浆和/或纸的亮度损失和不希望有的泛黄问题的成功的和实际的解决方法仍然需要付出努力。

15 同时待审的专利申请书序列号 09/119,567; 09/234,253; 60/116,687 和 60/116,688 描述了潜在的解决方案, 其中将所选择的位阻胺硝基氧化物, 位阻胺羟胺, N,N-二烷基羟胺或它们的盐与所选择的 UV 吸收剂和金属螯合剂联合使用, 可以在机械或化学纸浆或纸 (尤其是仍然含有大量木质素的机械纸浆或纸) 中防止亮度的损失和
20 增强抗泛黄的能力。

本发明提供了含有硝基氧、羟胺或羟胺盐基团的新型聚合物材料, 它单独或与 UV 吸收剂、金属螯合剂和/或荧光增白剂相结合用于在仍然含有木质素的纸浆或纸中防止亮度的损失和增强抗泛黄的能力。

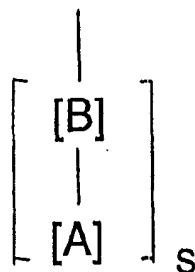
25 发明详述

本发明公开了具有硝基氧、羟胺或羟胺盐基团侧链的新型聚合物材料, 它是水相容的, 水溶性或水可分散性的并对所制得的纸浆和纸具有高的亲和力。这些稳定剂, 当单独或与 UV 吸收剂、金属螯合剂、
30 荧光增白剂、含硫抑制剂、含磷化合物、硝酮、苯并呋喃-2-酮和/或稳定聚合物相结合应用于仍然含有木质素的纸浆中时, 获得了高效的光和热稳定性。

该稳定剂包括具有侧基 A 的聚合物 P。基团 A 利用桥接基团 B 连

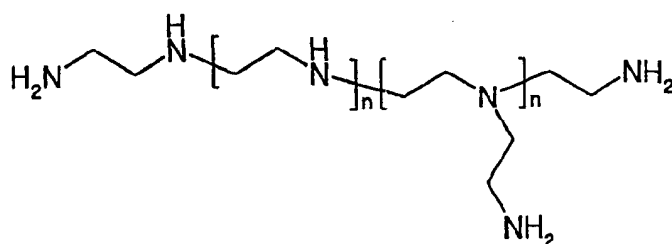
接于聚合物 P 上

聚合物P

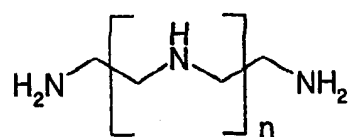


聚合物 P 选自以下聚合物或低聚物

- 5 1) 分子量为 500 到 2,000,000 的聚亚乙基亚胺。



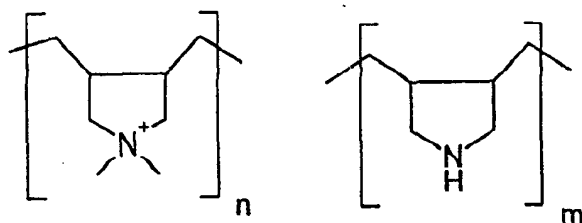
- 2) 低聚亚乙基胺类



10

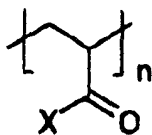
其中 n 是 0 到 10, 优选 1 到 3.

- 3) 包括具有以下通式的结构单元的无规二烯丙基氨基共聚物



其中 n 是 0 到 8000, 优选 2 到 8000, 尤其 2 到 100; 和 m 是 1 到 8000, 优选 1 到 100.

4) 以下通式的聚丙烯酰胺或聚丙烯酸酯:

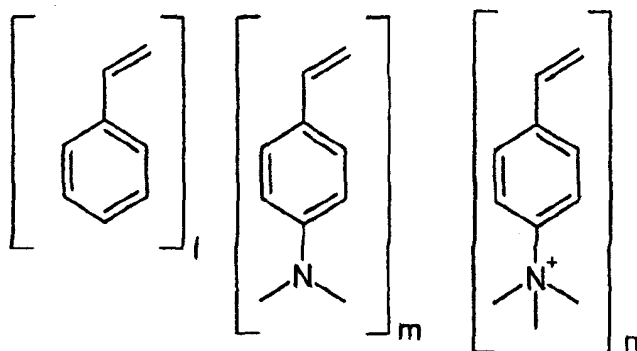


5

其中 $n = 10$ 至 5000 和 X 是 NH_2 , $\text{NHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$,

5) 以下的无规低聚物或聚合物

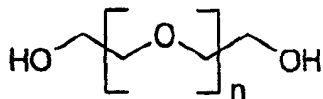
10



其中 $l = 0$ 到 8000, 优选 0 到 1000; $m = 1$ 到 8000, 优选 3 到 1000; 和 $n = 0$ 到 8000, 优选 0 到 1000.

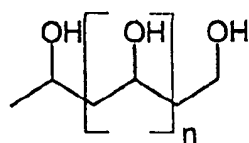
6)

15



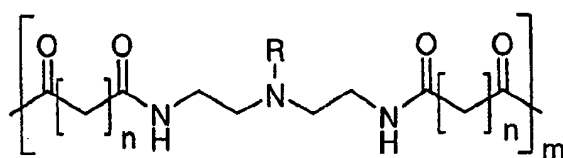
其中 $n = 5$ 至 1000

7)

其中 $n = 5$ 至 8000

5

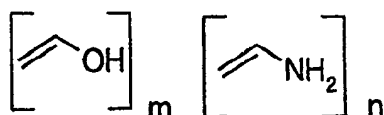
8)



其中 $n = 1$ 到 10 和 $m = 1$ 到 500 和 R 是氢或具有 1-4 个碳原子的烷基和端基优选是 OH.

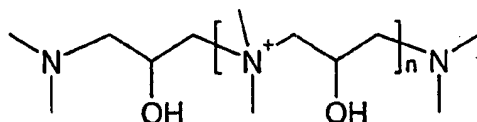
10

9) 以下的无规共聚物

其中 $n = 5$ 到 4000 和 $m = 5$ 到 4000

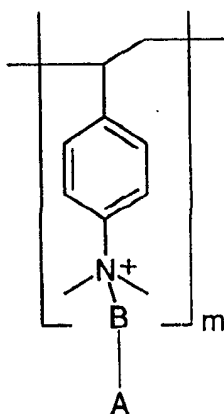
10) 二甲胺和表氯醇的共聚物

15

其中 $n = 1$ 到 100.

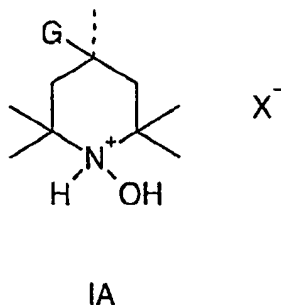
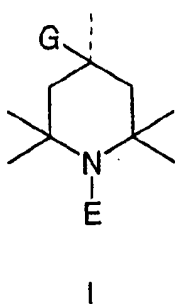
20

在这些聚合物上的用于连接侧链-B-A 的活性部位是氨基(通常不是酰胺基)和 OH 基团, 其中通常氢原子被侧链-B-A 取代. 叔氨基, 例如在聚合物(5)中存在的那种, 可以经过反应形成季铵基团, 得到例如具有下式的单元的聚合物(5)



侧链的数目 s 优选是 1 到 1000, 更优选 1 到 100, 最优选 2 到 100, 尤其 2 到 50.

5 基团 A 具有通式 I 或 IA



其中在该哌啶环上的 4 位 (虚线) 连接于以上聚合物的结构上和 G 是氢, 氨基, 羟基或氰基;

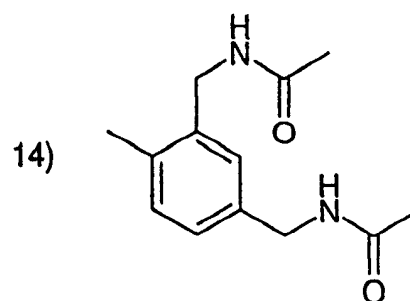
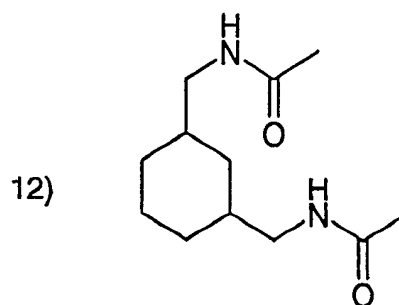
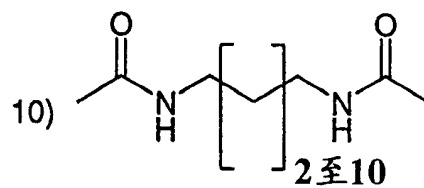
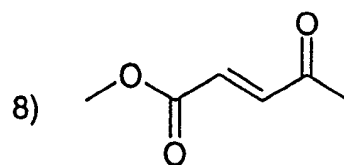
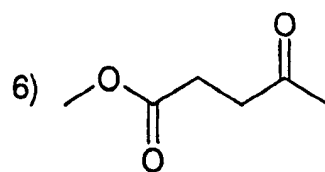
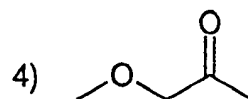
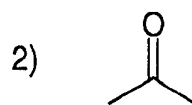
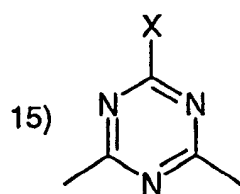
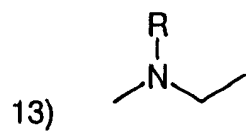
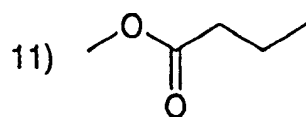
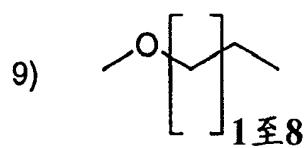
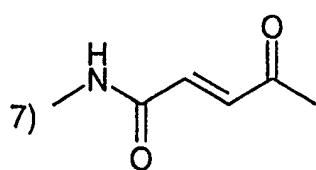
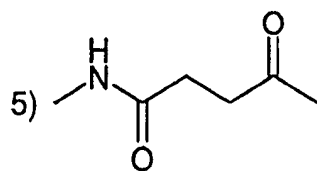
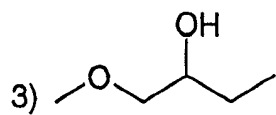
10 E 是氧基, 羟基, 烷氧基, 被羟基、氧代或羧基取代或被氧或羧基插入的烷氧基, 环烷氧基, 链烯氧基, 环烯基氧基, 芳烷基, 芳烷氧基, 酰基, $R(C=O)O-$, $RO(C=O)O-$, $RN(C=O)O-$ 或氯, 其中 R 是脂肪族或芳族结构部分.

15 在这些定义的范围内的任何烷基优选是 C_1-C_{18} 烷基, 其中包括甲基, 乙基, 丙基如正-或异丙基, 丁基如正-, 异-, 仲-和叔丁基, 戊基, 己基, 庚基, 辛基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 十二烷基, 十三烷基, 十四烷基, 十五烷基, 十六烷基, 十七烷基或十八烷基. 烷氧基是 O-烷基, 优选 C_1-C_8 烷氧基. 环烷基通常是 C_5-C_{12} 环烷基, 优选环

- 己基。链烯氧基通常是 C_3-C_{12} 链烯氧基，尤其烯丙氧基。芳烷基和芳烷氧基通常具有 7 到 15 个碳原子和优选是 C_7-C_{15} 苯基烷基或 C_7-C_{15} 苯基烷氧基。酰基优选是 C_1-C_{12} 烷基-CO，尤其乙酰基， C_2-C_3 链烯基-CO，苯甲酰基。作为脂族或芳族结构部分的 R 优选是 C_1-C_{18} 烷基，苯基，
- 5 C_7-C_{15} 苯基烷基，环己基， C_2-C_3 链烯基。

桥接基团 B 由通式 (1) 到 (17) 表示的下列一种二价基团组成：

1) 直接的键





本发明的稳定剂是根据所属技术领域中的已知的方法或类似于该方法或按照在本发明实施例中所述，通过通式(1)到(10)的聚合物与本技术领域中的已知合适离析物(educts)反应来获得。例如，通过 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮与含有伯胺基或仲胺基的聚合物的还原胺化来形成直接的键(桥基 1) (March, J Advanced Organic Chemistry, 第四版, Wiley-Interscience: New York, 1992 900-902 页)。通过在 1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-缩水甘油氧基哌啶中的环氧基(Cunkle, US 专利 6,080,864)与选择聚合物中的羟基或胺基反应，获得了具有桥接基团 3 的稳定剂 (March, J Advanced Organic chemistry, 第四版, Wiley-Interscience: New York, 1992 391 页和 416 页)。通过在该聚合物和 1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-羧基哌啶或 1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-(羧基甲氧基)哌啶 (Cunkle, 美国专利 6,080,864) 之间形成酯或酰胺，获得了分别具有桥接基团 2 和 4 的稳定剂。用 4-(ω -溴烷氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶衍生物 (Bossman, S.H. 等人, Synthesis 1996, 1313) 将所选择聚合物中的胺基烷基化的方法可用于产生含有桥接基团 9 的稳定剂。在所选择聚合物中的伯和仲胺基以 Michael 加成反应加成到 1-氧基-4-(丙烯酰氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶上 (Karrer, F.E. Makromol. Chem. (1980), 181 (3), 595-634)，能够形成具有桥接基团 11 的稳定剂。

可使用多官能化合物如琥珀酸和马来酸，1,6-二异氰酸根己烷和氰尿酸氯与羟基或氨基反应将化合物如 1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶和 1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-胺基哌啶与该选择聚合物桥接，产生具有桥接基团 5-8, 10, 12, 14 和 15 的稳定剂。

在 4-位上携带氧代、羟基、氨基或羧基的哌啶离析物(educts)是已知的化合物。例如，1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮，1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶，1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-胺基哌啶和 1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-羧基哌啶是已知化合物和能够通过商

业途径获得 (Aldrich Chemical Company)。

优选地, 对于通式 I 和 IA 的基团 A, G 是氢或羟基, 尤其是氢, 和对于通式 I, E 是氧基或羟基。

当聚合物 P 是 1) 时, 优选的桥接基团 B 是: 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9 或 11。

当聚合物 P 是 1) 时, 更优选的桥接基团 B 是: 1, 3, 9 或 11。

当聚合物 P 是 1) 时, 最优选的桥接基团 B 是: 1 或 3。

当聚合物 P 是 2) 时, 优选的桥接基团 B 是: 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9 或 11。

当聚合物 P 是 2) 时, 更优选的桥接基团 B 是: 1, 3, 9 或 11。

当聚合物 P 是 2) 时, 更优选的桥接基团 B 是: 1 或 3。

当聚合物 P 是 3) 时, 优选的桥接基团 B 是: 2, 3, 4, 5, 7, 9 或 11。

当聚合物 P 是 3) 时, 更优选的桥接基团 B 是: 3, 9 或 11。

当聚合物 P 是 3) 时, 最优选的桥接基团 B 是 3。

当聚合物 P 是 4) 时, 优选的桥接基团 B 是: 3 或 9。

当聚合物 P 是 4) 时, 最优选的桥接基团 B 是 3。

当聚合物 P 是 5) 时, 优选的桥接基团 B 是: 3 或 9。

当聚合物 P 是 6) 时, 优选的桥接基团 B 是: 2, 3, 4, 或 9。

当聚合物 P 是 6) 时, 最优选的桥接基团 B 是 2。

当聚合物 P 是 7) 时, 优选的桥接基团 B 是: 2, 3, 4, 或 9。

当聚合物 P 是 7) 时, 最优选的桥接基团 B 是 2。

当聚合物 P 是 8) 时, 优选的桥接基团 B 是: 3 或 9。

当聚合物 P 是 8) 时, 最优选的桥接基团 B 是 3。

当聚合物 P 是 9) 时, 优选的桥接基团 B 是: 1, 2, 3, 4, 5, 9 或 11。

当聚合物 P 是 9) 时, 最优选的桥接基团 B 是 3。

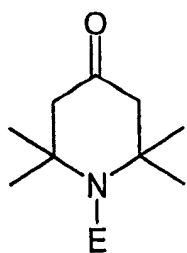
当聚合物 P 是 10) 时, 优选的桥接基团 B 是: 3 或 9。

当聚合物 P 是 10) 时, 最优选的桥接基团 B 是 3。

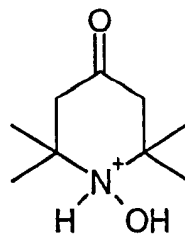
一般而言, 优选的桥接基团 B 是直接键 (1), 羰基 (2), 或具有通式 3, 4, 5, 7, 9 或 11; 最优选的桥接基团是 1, 2, 3 或 9。

根据本发明的优选聚合物稳定剂是以上聚合物 (1-10) 中的一种

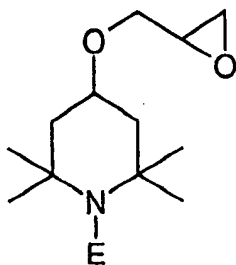
与通式 III 到 IXA 的一种或多种化合物的反应产物



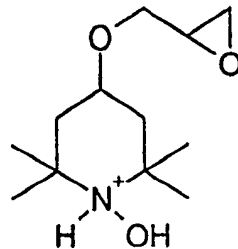
III



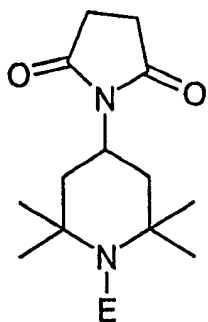
IIIA



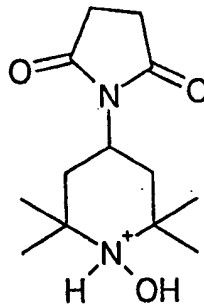
IV



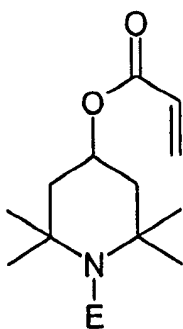
IVA



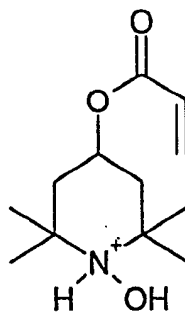
V



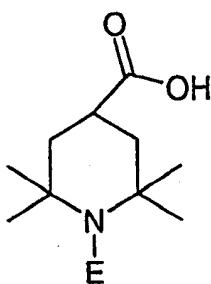
VA



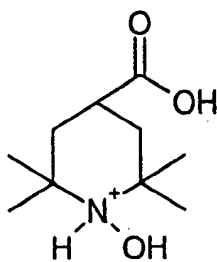
VI



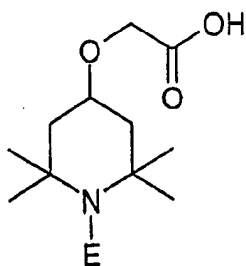
VIA



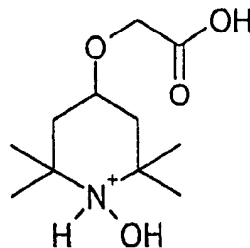
VII



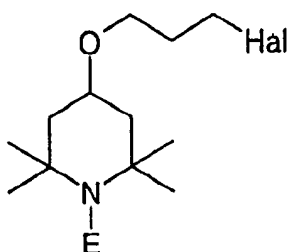
VIIA



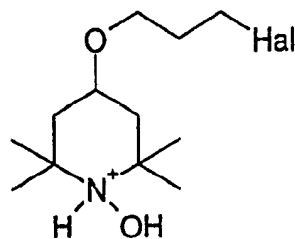
VIII



VIIIA



IX



IXA

其中在通式 IX 和 IXA 中的 Hal 表示卤素, 尤其表示 Cl 或 Br, 和在通式 III-IXA 中的 E 是与以上通式 I 中所述的相同。

- 5 更优选地, 本发明的稳定剂是分子量 500 到 2,000,000 的聚亚乙基胺 1), 或低聚亚乙基胺 2); 或聚合物 8) 与具有通式 III 到 IXA 的一种或多种化合物的反应产物;

或无规共聚物 3) 与具有通式 III 到 IXA 的化合物中的一种或多种的反应产物;

- 10 或聚丙烯酰胺 4) 与具有通式 IV、IVA、IX、IXA 的化合物中的一种或多种的反应产物;

或无规低聚物或聚合物 5) 与具有通式 IV、IVA、IX 和 IXA 的化合物中的一种或多种的反应产物;

- 15 或二醇 6) 与具有通式 IV、IVA、VII、VIIA、VIII、VIII A、IX 和 IXA 的化合物中的一种或多种的反应产物;

典型的和有用的 UV 吸收剂是, 例如,

- 5-氯-2-(2-羟基-3,5-二-叔丁基苯基)-2H-苯并三唑;
- 2-(2-羟基-3,5-二-叔丁基苯基)-2H-苯并三唑;
- 2-(2-羟基-3,5-二-叔戊基苯基)-2H-苯并三唑;
- 5 2-(2-羟基-3,5-二- α -枯基苯基)-2H-苯并三唑;
- 2-(2-羟基-3- α -枯基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑;
- 2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑;
- 2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-2H-苯并三唑-5-磺酸, 钠盐;
- 10 3-叔丁基-4-羟基-5-(2H-苯并三唑-2-基)-氯化肉桂酸;
- 3-叔丁基-4-羟基-5-(2H-苯并三唑-2-基)-氯化肉桂酸 12-羟基-3,6,9-三氧杂十二烷基酯;
- 3-叔丁基-4-羟基-5-(2H-苯并三唑-2-基)-氯化肉桂酸辛基酯;
- 4,6-双(2,4-二甲基苯基)-2-(4-(3-十二烷氧基*-2-羟基丙氧基)-2-羟苯基)-s-三嗪(*是 C₁₂₋₁₄ 氧基异构体的混合物);
- 15 4,6-双(2,4-二甲基苯基)-2-(4-辛氧基-2-羟苯基)-s-三嗪;
- 2,4-二羟基二苯甲酮;
- 2,2',4,4'-四羟基-5,5'-二磺基二苯甲酮, 二钠盐;
- 2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮;
- 20 2-羟基-4-十二烷氧基二苯甲酮;
- 2,4-二羟基二苯甲酮-5-磺酸和它的盐;
- 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮-5-磺酸和它的盐;
- 2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮-5,5'-磺酸二钠; 和
- 3-(2H-苯并三唑-2-基)-4-羟基-5-仲丁基苯磺酸, 钠盐
- 25 (CIBAFast®W)。

其它优选的组合物是另外含有阻聚剂; 优选聚(乙二醇), 聚(丙二醇), 聚(丁二醇)或聚(乙烯基吡咯烷酮)的那些。

- 仍然还有其它优选的组合物, 其中另外的稳定剂是含硫抑制剂;
- 30 优选聚乙二醇二硫羧乙酸酯, 聚丙二醇二硫羧乙酸酯, 聚亚丁基二醇二硫羧乙酸酯, 1-硫甘油, 2-巯基乙基醚, 2,2'-硫代二乙醇, 2,2'-二硫代二乙醇, 2,2'-氧基二乙烷硫醇, 乙二醇双硫代乙二醇酸酯, 3-巯基-1,2-丙二醇, 2-(2-甲氧基乙氧基)-乙硫醇, 乙二醇二巯基

乙酸酯, 3, 3'-二硫代丙酸, 聚乙二醇二硫醇, 聚丙二醇二硫醇, 聚亚丁基二醇二硫醇或乙二醇双(巯基乙酸酯)。

其它优选的组合物是其中该另外稳定剂是以下这些含磷化合物的那些组合物: 优选地, 亚磷酸三(2, 4-二-叔丁基苯基)酯, 2, 2', 2"-次氨基[三乙基三(3, 3', 5, 5'-四叔丁基-1, 1'-联苯基-2, 2'-二基)亚磷酸酯], 亚磷酸双(2, 4-二-叔丁基-6-甲基苯基)乙基酯, 羟甲基次膦酸钠, 4, 4'-亚联苯基二亚膦酸四(2, 4-二-丁基苯基)酯, 亚磷酸三(壬基苯基)酯, 双(2, 4-二-叔丁基苯基)季戊四醇基二亚磷酸酯, 氟亚磷酸 2, 2'-亚乙基双(2, 4-二-叔丁基苯基)酯或 2, 4, 6-三叔丁基苯基亚磷酸 2-丁基-2-乙基丙烷-1, 3-二基酯。

还有一些其它优选的组合物是其中该另外稳定剂是苯并呋喃-2-酮; 优选 5, 7-二-叔丁基-3-(3, 4-二甲基苯基)-2H-苯并呋喃-2-酮的那些组合物。

又一些其它优选的组合物是其中该另外稳定剂是以下金属螯合剂的那些组合物: 优选柠檬酸, 酮酸, 葡糖酸盐, 七葡糖酸盐, 磷酸盐, 膦酸盐和氨基酸螯合剂, 如乙二胺四乙酸(EDTA), 二亚乙基三胺五乙酸(DTPA), 羟乙基乙二胺三乙酸(HEDTA), 次氨基三乙酸(NTA)和二亚乙基三胺五亚甲基膦酸(DTPMPA)。

一些优选的组合物含有另外稳定剂的混合物, 如 UV 吸收剂和阻聚剂的混合物; 或 UV 吸收剂和含硫化合物的混合物; 或 UV 吸收剂和含磷化合物的混合物; 或 UV 吸收剂和金属螯合剂的混合物; 或阻聚剂和含硫化合物的混合物; 或阻聚剂和含磷化合物的混合物; 或含硫化合物和含磷化合物的混合物; 或 UV 吸收剂, 阻聚剂和含硫化合物的混合物; 或 UV 吸收剂, 阻聚剂和含磷化合物的混合物; 或 UV 吸收剂, 阻聚剂, 含硫化合物和含磷化合物的混合物; 或 UV 吸收剂, 阻聚剂和金属螯合剂的混合物。

一些优选的组合物是这样一些组合物, 其中该另外稳定剂是位阻胺羟胺与至少一种荧光增白剂如 2, 2'-[(1, 1'-二苯基)-4, 4'-二基-1, 2-亚乙基二基]双-苯磺酸, 二钠盐(或双[4, 4'-(2-芪磺酸)], 二钠盐)(它是 TINOPAL®SK, Ciba)的混合物。

本发明的抑制添加剂体系能够在制造或加工操作过程中的多个地点被加入到纸浆或纸中。这些包括

- a. 在潜伏池中的纸淤浆上;
- 5 b. 在贮存、掺混或转移池中的漂白阶段中或之后的纸淤浆上;
- c. 在随后有滚筒干燥或急骤干燥操作的漂白、洗涤和脱水过程中或之后的纸浆上;
- d. 在清洗机之前或之后;
- e. 在将纸浆吹入造纸机压头箱的压气机之前或之后;
- 10 f. 加入到造纸机白水中;
- g. 加入到料仓中或白水回收装置中;
- h. 在使用压胶器, 涂敷器或喷管的压型段中;
- i. 在使用压胶器、涂敷器或喷管的干燥段中;
- j. 在使用压片箱的压延机上;
- 15 k. 在机外涂布机或压胶器中的纸张上; 和/或
- i. 在卷缩控制装置中。

显然, 添加稳定剂添加剂的准确部位将取决于所使用的具体设备, 所使用的具体工艺条件等。在一些情况下, 可以在一个或多个部位添加添加剂以获得最佳的效果。

- 20 如果稳定剂或其它助添加剂它们本身不是“水溶性的”, 则它们可以在应用之前利用标准方法加以分散或乳化。另外, 稳定剂和/或助添加剂可以配制到纸张施胶或纸张涂敷配方中。

- 25 本发明的稳定剂也可用作有机材料, 尤其有机聚合物的光稳定剂。因此, 它们可以有利地用于本体聚合物如聚烯烃, 膜, 纤维或用于涂料中。基底材、助添加剂和满足此目的的具体应用方式包括现有技术领域中已知的那些, 例如按照在 US-5948836 的 3 栏 37 行至 9 栏 61 行(基底材); 1 栏 46 行至 3 栏 36 行, 和 17 栏 65 行至 25 栏 30 行(助添加剂); 和 17 栏 39-61 行, 26 栏 33-39 行, 和同样 26 栏 52 行到 27 栏 18 行, 和 28 栏 11-17 行(应用方法)中所述。

- 30 下面的实施例仅仅是用于举例说明的目的, 不应被认为以无论任何方式限制本发明。

手抄纸处理

全部的添加剂通过将合适 wt% 的添加剂结合物作为水溶液(当添加剂是水溶性的时)形式或作为在 1:1 的乙醇/二噁烷中的溶液形式用注射器注射到漂白的热机械纸浆(BTMP)亮度方形料样(4 厘米×4 厘米)之上来应用。该夹定片材被风干 1 天。

- 5 在被控制的强度的条件下利用曝光来处理之前和之后,记录手抄纸的亮度。

通过在装有八只在 5700 埃下有最高光谱输出功率的荧光灯(总输出功率大约比正常办公室荧光灯高 43 倍)的风扇冷却的光箱中让处理过的片材进行加速光诱导泛黄,来进行加速试验。该灯与被照射的手抄纸相距大约 10 英寸。

将处理过的手抄纸以 6 英尺的标称距离放置在呈现正常冷白色荧光的办公室灯光下的桌面上,来进行环境试验。

在两种情况下,ISO 亮度是作为光解时间的函数来跟踪并按常规方式换算为退色值(PC 值)。

- 15 退色(PC)值被定义如下:

$$PC = [(k/s)_{\text{之后}} - (k/s)_{\text{之前}}] \times 100$$

$$k/s = (1 - R_{\text{inf}})^2 / 2R_{\text{inf}}$$

其中 k 和 S 分别是吸收和散射系数,并且 R_{inf} 是 ISO 亮度的值。

- 20 在 R_{inf} 和发色团浓度之间的关系是非线性的,而 PC 值相对于样品中发色团的浓度粗略地成线性关系。

低 PC 值是所希望的,因为它们表示较低的泛黄性。

- 25 在使用环境试验条件下,将未处理的 BTMP 手抄纸与 60 天后的牛皮纸(Kraft)手抄纸进行对比,BTMP 手抄纸的 PC 值是大约 10,而牛皮纸的 PC 值是大约 0.39。在暴露于环境光之后,该牛皮纸手抄纸明显比未处理的 BTMP 手抄纸有更浅的黄色。

加速泛黄试验的入射光通量(实施例 1-10)比正常办公室荧光灯高 43 倍,这可通过 A.W. Speery SLM-110 数字光功率计来测量。跟踪记录手抄纸的亮度并与按同样方式曝光的未处理片材对比。该处理片材表现出显著的抗泛黄能力,这可以从以下所述看出。

- 30 下面的实施例仅仅是用于举例说明的目的,不应认为以无论任何方式限制本发明。

实施例 1

将 0.20 g (0.88 mmol) 1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-缩水甘油基氧基哌啶加入到 6.06 g 聚亚乙基亚胺 (Lupasol™PS, BASF; 33 % wt/wt 在水中, M_w 750,000 和 M_n 60,000) 和 13.94 g 水的溶液中。该溶液在环境温度下搅拌 2 小时。由薄层色层分析法进行分析后表明全部的 1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-缩水甘油基氧基哌啶被接枝到聚亚乙基亚胺上。

实施例 2

1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-氧代哌啶与聚亚乙基亚胺 Lupasol PEI (M_w = 25,000; M_n = 10,000; 无水) 在氢气氛下使用 Pt/C 加氢催化剂进行反应。所形成的聚亚乙基亚胺聚合物具有侧挂的羟胺基团。

实施例 3

1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-(3-溴丙氧基)-哌啶与聚亚乙基亚胺 Lupasol PEI (M_w = 25,000; M_n = 10,000) 反应。所形成的聚亚乙基亚胺聚合物具有侧挂的硝酰基基团。

15 实施例 4

1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-(2-羟基-4,7,10-三氮杂癸氧基)哌啶

将 2.21 g (9.7 mmol) 的 1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-缩水甘油基氧基哌啶滴加到 1.0 g (9.7 mmol) 二亚乙基三胺溶于 50 ml 水中的剧烈搅拌溶液中。该混合物被搅拌 18 小时。在减压下除去水, 得到红色油形式的 3.2 g 产物。

实施例 5

1,7-双-(1-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基) 1,4,7-三氮杂庚烷
含有 20.0 g (0.117 mol) 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮, 6.0 g (0.058 mol) 二亚乙基三胺, 0.5 g 负载于碳上的 8% Pt/2% Pd 催化剂和 120 ml 甲醇的 Parr 振荡瓶用氢气加压并振荡 2 小时。通过过滤分出该催化剂, 该溶液被浓缩到 40 ml。通过添加 200 mL 乙基醚, 产物以白色固体形式沉淀下来: mp 118-124°C。

30 实施例 6

25 g 的二烯丙基-二甲基氯化铵 (DADMAC) 和二烯丙基胺 (DAA) 的共聚物 (87 wt% DADMAC 和 13 wt% DAA; M_w 250,000) 的 20%

水溶液用 25 g 水稀释。该 pH 值用 50% NaOH 水溶液调节到 9.6。将 0.77 g (3.4 mmol) 1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-缩水甘油基氧基哌啶加入到溶液中,在室温下剧烈搅拌 18 小时进行反应。该溶液用 2×50 ml 乙酸乙酯萃取,除去 0.32g 的未接枝 1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-缩水甘油基氧基哌啶。所形成的 DADMAC/DAA 共聚物具有侧挂的硝酰基基团

实施例 7

1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-(3-溴丙氧基)-哌啶与二烯丙基-二甲基氯化铵 (DADMAC) 和二烯丙基胺 (DAA) (87 wt% DADMAC 和 13 wt% DAA; M_n 250,000) 的共聚物的 20% 水溶液反应。所形成的 DADMAC/DAA 共聚物具有侧挂的硝酰基基团。

实施例 8

1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-缩水甘油基氧基哌啶与 2-丙烯酸 2-(二甲基氨基)乙基酯的聚合物或含有 2-丙烯酸 2-(二甲基氨基)乙基酯的共聚物反应。所形成的聚合物具有侧挂的硝酰基基团。

实施例 9

1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-缩水甘油基氧基哌啶与 4-(二甲基氨基)-苯乙烯的聚合物或含有 4-(二甲基氨基)-苯乙烯的共聚物反应。所形成的聚合物具有侧挂的硝酰基基团。

实施例 10

1-羟基-2,2,6,6-四甲基-4-(3-溴丙氧基)-哌啶与 4-(二甲基氨基)-苯乙烯的聚合物或含有 4-(二甲基氨基)-苯乙烯的共聚物反应。所形成的聚合物具有侧挂的羟胺基团。

实施例 11

通过在美国专利 2,926,154 中公开的操作程序,制备二亚乙基三胺 (22.5 g, 0.218 mol) 和己二酸 (29.0 g, 0.198 mol) 的共聚物。所形成的聚合物具有 3500 的 M_n。制备 10 g 的这一聚合物的 50 wt% 水溶液。将 1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-缩水甘油基氧基哌啶的四个 0.54 g (2.3 mmol) 等分试样以 2 小时的间隔加入到搅拌的聚合物溶液中。在最后一次添加之后,该混合物被搅拌另外 18 小时。薄层色层分析法表明全部的 1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-缩水甘油基氧基哌啶已接枝到该聚合物上。

实施例 12

在装有加料漏斗、冷却至 10℃ 的冷凝器、机械搅拌器和充满水的鼓泡器的 250 mL 三颈圆底烧瓶中加入 50 mL 的二甲胺 (DMA: 17.96 g; 0.398 mol) 的 40% 水溶液 (w/w)。该烧瓶被加热到 75℃, 经 1 小时的时间滴加 25.5 mL (30.15 g, 0.326 mol) 的表氯醇。在表氯醇添加之后, 该反应被搅拌 2 小时。将来自鼓泡器的水加入到反应混合物中和将更多的水加入到鼓泡器中。该反应被搅拌另外 2 小时, 然后冷却到室温。所形成的溶液具有 56% 的固体含量和该共聚物仅仅是二甲胺封端的。向 10.0 g 的该聚合物溶液中添加 0.44 g (1.9 mmol) 的 1-氧基-2, 2, 6, 6-四甲基-4-缩水甘油基氧基哌啶, 反应搅拌 18 小时。该反应溶液用 25 mL 的乙酸乙酯洗涤两次。

实施例 13

用高强度的灯的加速泛黄试验

BTMP 片材用 1.0 wt% 的实施例 4 的化合物处理。BTMP 片材用实施例 6, 11 和 12 的化合物处理, 其用量可以达到与用第一种片材所达到的相同的硝基氧浓度。与未处理的对照片材相比, 用这些新型稳定剂处理的片材显示出了对泛黄的显著抑制作用。在指定的照射时间之后测定的退色 (PC) 值示于下面的表中。低 PC 值是所希望的, 因为它们表示较低的泛黄性。

PC 值

时间 (天)	空白	实施例 4	实施例 6	实施例 11	实施例 12
0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1	3.0	1.5	1.8	-0.1	2.1
2	5.3	2.9	3.4	1.2	3.7
3	7.9	4.5	5.8	3.2	5.6
6	14.1	7.6	11.0	7.1	10.2
8	16.7	9.0	13.0	8.5	12.2
10	19.2	10.6	15.2	10.2	14.1