



(51) МПК
D21H 17/66 (2006.01)
D21H 21/16 (2006.01)
D21H 21/30 (2006.01)
C07D 251/54 (2006.01)
C07D 403/12 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010143566/04, 12.03.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 12.03.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 26.03.2008 EP 08102906.8
 10.12.2008 EP 08171223.4
 12.12.2008 EP 08171480.0

(43) Дата публикации заявки: 10.05.2012 Бюл. № 13

(45) Опубликовано: 20.10.2013 Бюл. № 29

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2006131669 А, 10.03.2008. RU 2006106728 А, 10.10.2007. RU 2004139044 А, 10.01.2006. RU 96100751 А, 10.03.1998. SU 878203 А3, 30.10.1981. SU 520057 А3, 30.06.1976. GB 1239818 А, 21.07.1971. GB 1140415 А, 22.01.1969. GB 1526004 А, 27.09.1978.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 26.10.2010

(86) Заявка РСТ:
 EP 2009/052921 (12.03.2009)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2009/118248 (01.10.2009)

Адрес для переписки:
 109012, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
 "Союзпатент"

(72) Автор(ы):

**ДЖЭКСОН Эндрю Клайв (СН),
 ПУДДИПХАТТ Девид (СН),
 КЛЯЙН Седрик (FR)**

(73) Патентообладатель(и):

**КЛАРИАНТ ФИНАНС (БВИ)
 ЛИМИТЕД (VG)**

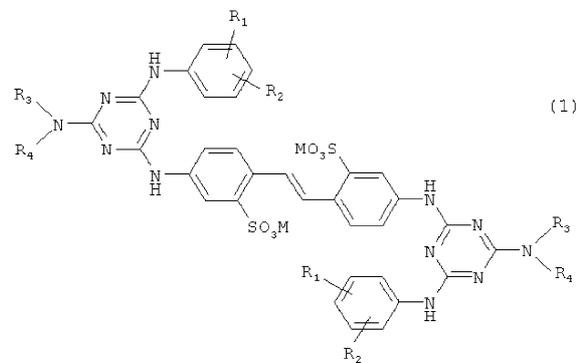
(54) УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОГО ОТБЕЛИВАНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к композиции для проклейки бумаги, характеризующейся тем, что содержит (а) по меньшей мере один оптический отбеливатель формулы (1), в которой R_1 обозначает водород или SO_3M , R_2 обозначает водород или SO_3M , R_3 обозначает водород, или CH_2CO_2M , R_4 обозначает CH_2CO_2M , $CH(CO_2M)CH_2CO_2M$ или

$CH(CO_2M)CH_2CH_2CO_2M$, где М обозначает водород, катион щелочного металла, аммоний, моно-метил-ди- C_2 - C_3 -гидроксиалкиламмоний, диметил-моно- C_2 - C_3 -гидроксиалкиламмоний, аммоний, который является моно-, ди- или тризамещенным C_2 - C_3 гидроксиалкильным радикалом, или смеси указанных соединений, (b) соль магния и (c) связующее вещество, которое выбрано из группы, состоящей из

природного крахмала, крахмала, модифицированного ферментами, и химически модифицированного крахмала, причем 0,1-15 частей компонента (b) приходится на одну часть компонента (a). Также изобретение относится к способу отбеливания бумаги, использующему указанную композицию. Предлагаемая композиция представляет собой более эффективное средство для достижения высоких степеней белизны бумаги. 2 н. и 7 з.п. ф-лы, 4 пр., 3 табл.



R U 2 4 9 5 9 7 3 C 2

R U 2 4 9 5 9 7 3 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

D21H 17/66 (2006.01)*D21H 21/16* (2006.01)*D21H 21/30* (2006.01)*C07D 251/54* (2006.01)*C07D 403/12* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2010143566/04, 12.03.2009**

(24) Effective date for property rights:

12.03.2009

Priority:

(30) Convention priority:

26.03.2008 EP 08102906.8**10.12.2008 EP 08171223.4****12.12.2008 EP 08171480.0**(43) Application published: **10.05.2012 Bull. 13**(45) Date of publication: **20.10.2013 Bull. 29**(85) Commencement of national phase: **26.10.2010**

(86) PCT application:

EP 2009/052921 (12.03.2009)

(87) PCT publication:

WO 2009/118248 (01.10.2009)

Mail address:

109012, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO**"Sojuzpatent"**

(72) Inventor(s):

DZhEhKSON Ehndrju Klajv (CH),**PUDDIPKhATT Devid (CH),****KLJaJN Sedrik (FR)**

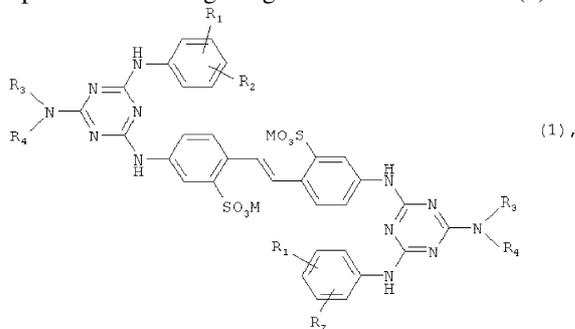
(73) Proprietor(s):

KLARIANT FINANS (BVI) LIMITED (VG)(54) **IMPROVED OPTICAL BLEACHING COMPOSITIONS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention includes (a) at least one optical bleaching agent of formula (1)



, wherein R_1 denotes hydrogen or SO_3M , R_2 denotes hydrogen or SO_3M , R_3 denotes hydrogen or CH_2CO_2M , R_4 denotes CH_2CO_2M ,

 $CH(CO_2M)CH_2CO_2M$ or

$CH(CO_2M)CH_2CH_2CO_2M$, where M denotes hydrogen, a cation of an alkali metal, ammonia, mono-methyl-di- C_2 - C_3 -hydroxyalkylammonium, dimethyl-mono- C_2 - C_3 -hydroxyalkylammonium, ammonium, which is mono-, di- or trisubstituted with a C_2 - C_3 hydroxyalkyl radical, or a mixture of said compounds, (b) a magnesium salt or (c) binder, which is selected from a group consisting of natural starch, enzyme-modified starch, and chemically modified starch, wherein there are 0.1-15 parts of component (b) for one part of component (a). The invention also relates to a method of bleaching paper using said composition.

EFFECT: composition is a more efficient means of achieving high paper whiteness.

9 cl, 4 ex, 3 tbl

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к композициям, которые обеспечивают превосходные оптические отбеливающие эффекты при нанесении на поверхность бумаги на клеильном прессе.

Уровень техники

Высокая степень белизны является важнейшим параметром для конечного потребителя бумажной продукции. Наиболее важным сырьем для бумажной промышленности является целлюлоза, пульпа и лигнин, которые естественным образом поглощают синий свет, поэтому имеют желтоватый цвет и придают бумаге неудовлетворительные визуальные характеристики. В бумажной промышленности оптические отбеливатели используют для компенсации поглощения синего света путем поглощения УФ-света с максимальной длиной волны 350-360 нм и превращения его в видимый синий свет с длиной волны 440 нм.

При производстве бумаги оптические отбеливатели можно прибавлять или в мокрую часть бумагоделательной машины, или на поверхность бумаги, или в оба места. Как правило, невозможно обеспечить высокие степени белизны, которые требуются для бумаги высокого качества, прибавлением отбеливателя только в мокрую часть бумагоделательной машины.

Обычный способ прибавления оптического отбеливателя на поверхность бумаги состоит в нанесении водного раствора оптического отбеливателя на клеильном прессе вместе с проклеивающим веществом, обычно природным крахмалом или крахмалом, модифицированным ферментами, или химически модифицированным крахмалом.

Предварительно сформированный лист бумаги пропускают через зону прессования между двумя валками, причем вход в зону прессования залит раствором для проклейки. Бумага впитывает некоторое количество раствора, остаток удаляют в зоне прессования.

Наряду с крахмалом и оптическим отбеливателем раствор для проклейки может содержать другие химикаты, предназначенные для обеспечения конкретных свойств. Они включают пеногасители, парафиновые эмульсии, красители, пигменты и неорганические соли.

С целью получения высоких степеней белизны были предприняты усилия для разработки новых оптических отбеливателей (См., например, Japanese Kokai 62-106965, PCT заявка WO 98/42685, Патент США 5,873,913 и Европейский патент 1,763,519).

В патенте Великобритании 1239818 описаны гексасульфонируемые оптические отбеливатели, полученные из триазиламиностильбенов. В примерах 1-6 описаны их натриевые соли. Магний упоминается только в перечне возможных противоионов для гексасульфонируемых оптических отбеливателей, крахмал в качестве компонента композиции для проклейки поверхности также упомянут только в перечне возможных связующих агентов.

Потребность в более эффективных средствах для достижения высоких степеней белизны бумаги по-прежнему сохраняется.

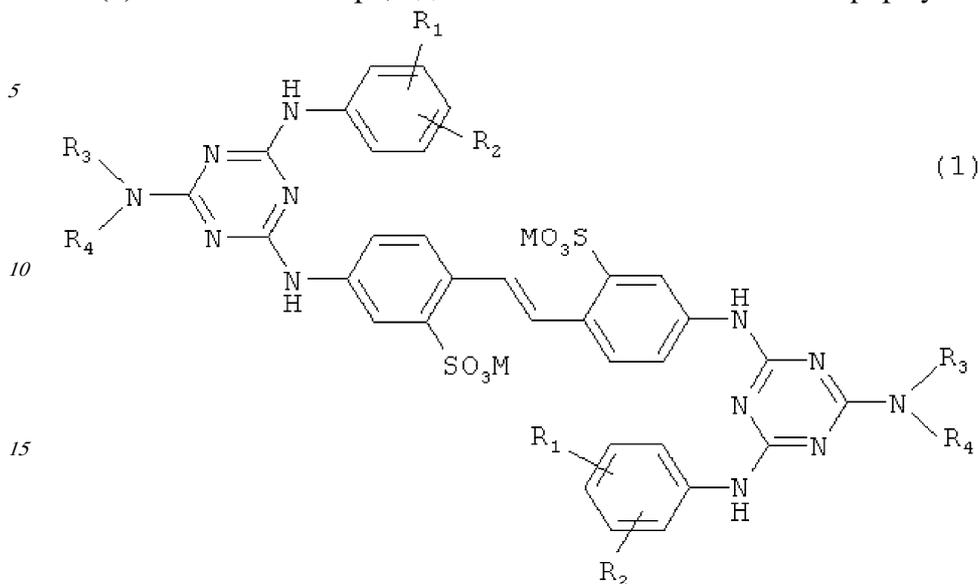
Раскрытие изобретения

Авторы настоящего изобретения к своему удивлению обнаружили, что оптические отбеливатели формулы (1) при нанесении на поверхность бумаги, в сочетании с солями магния, в композиции для проклейки, содержащей крахмал, усиливают отбеливающее действие. Если не указано иное, части в последующем изложении означают массовые части.

Настоящее изобретение относится к способу отбеливания бумаги в клеильном

прессе, отличающемся тем, что композиция для проклейки содержит

(а) по меньшей мере, один оптический отбеливатель формулы (1)



20

в которой

R_1 обозначает водород или SO_3M ,

R_2 обозначает водород или SO_3M ,

25 R_3 обозначает водород, C_{1-4} алкил, C_{2-3} гидроксилалкил, CH_2CO_2M , $CH_2CH_2CONH_2$ или CH_2CH_2CN ,

R_4 обозначает C_{1-4} алкил, C_{2-3} гидроксилалкил, CH_2CO_2M , $CH(CO_2M)CH_2CO_2M$ или $CH(CO_2M)CH_2CH_2CO_2M$, бензил или

R_3 и R_4 вместе с соседним атомом азота обозначают морфолиновое кольцо, и где

30 M обозначает водород, катион щелочного металла, аммоний, моно-метил-ди- C_2 - C_3 -гидроксилалкиламмоний, диметил-моно- C_2 - C_3 -гидроксилалкиламмоний, аммоний, который является моно-, ди- или тризамещенным C_2 - C_3 гидроксилалкильным радикалом, и смеси указанных соединений,

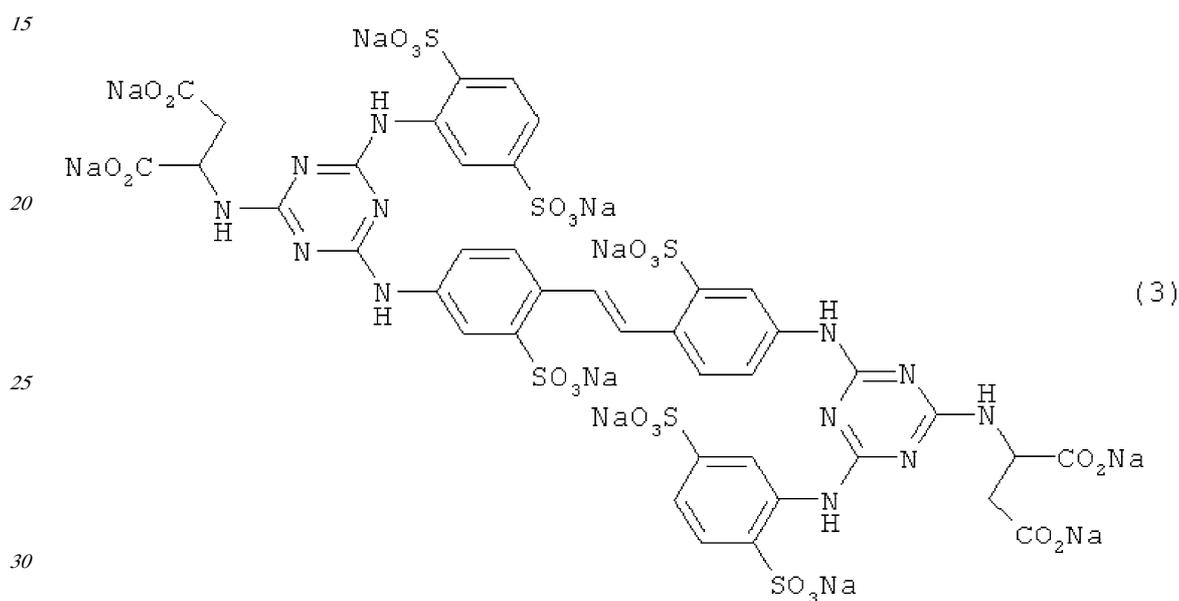
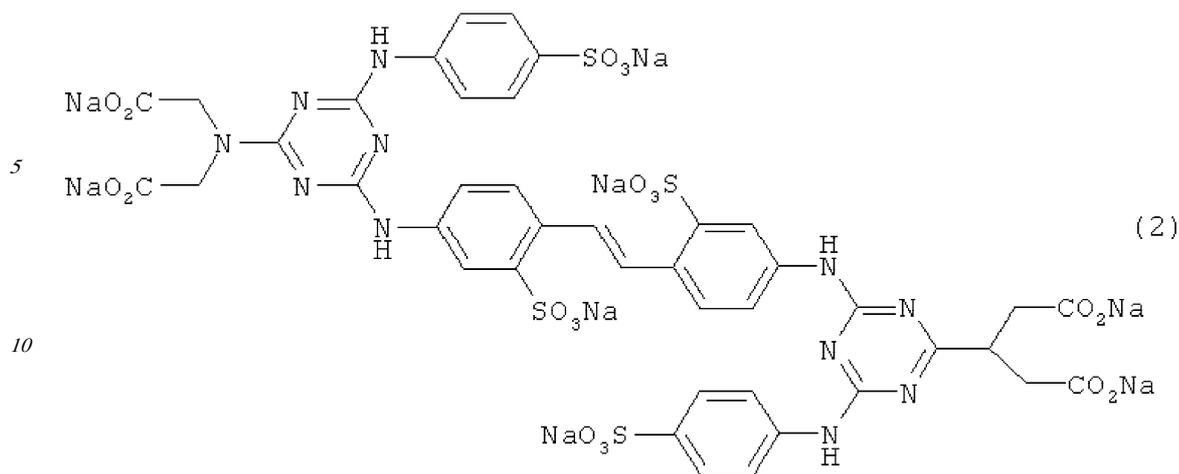
35 (b) соль магния и

(c) связующее вещество, которое выбрано из группы, состоящей из природного крахмала, крахмала, модифицированного ферментами и химически модифицированного крахмала, причем 0,1-15 частей компонента (b) приходится на одну часть компонента (a).

40 Предпочтительными соединениями формулы (1) являются соединения, в которых R_3 обозначает водород, метил, этил, н-пропил, изопропил, β -гидроксиэтил, β -гидроксипропил, CH_2CO_2M , $CH_2CH_2CONH_2$ или CH_2CH_2CN , и R_4 обозначает метил, этил, н-пропил, изопропил, 2-бутил, β -гидроксиэтил, β -гидроксипропил, CH_2CO_2M , $CH(CO_2M)CH_2CO_2M$ или $CH(CO_2M)CH_2CH_2CO_2M$ или бензил.

45 Оптические отбеливатели формул (2) и (3) являются конкретными примерами оптических отбеливателей формулы (1), но изобретение не ограничено этими двумя конкретными примерами.

50



35 Соль магния может представлять собой, например, ацетат магния, бромид магния, хлорид магния, формиат магния, йодид магния, нитрат магния, сульфат магния или тиосульфат магния. Предпочтительно, соль магния представляет собой хлорид магния, сульфат магния или тиосульфат магния. Наиболее предпочтительной солью магния является хлорид магния.

40 Предпочтительно на одну часть компонента (а) приходится 0,15-10 частей компонента (b). Наиболее предпочтительно, если на одну часть компонента (а) приходится 0,4-5 частей компонента (b).

45 Для обработки бумаги в клеильном прессе могут быть использованы композиции для проклейки, содержащие 0,2-30, предпочтительно 1-15 граммов оптического отбеливателя на литр. Композиция для проклейки также содержит связующее вещество в концентрации предпочтительно 2-15% (масс), в расчете на общую массу композиции для проклейки. Обычно уровень рН составляет от 5 до 9, предпочтительно от 6 до 8.

50 Связующее вещество или клей выбирают из группы, состоящей из природного крахмала, крахмала, модифицированного ферментами, и химически модифицированного крахмала. Модифицированные крахмалы предпочтительно представляют собой окисленный крахмал, гидроксиэтилированный крахмал или ацетилованный крахмал. Природный крахмал предпочтительно представляет собой

анионный крахмал, катионный крахмал или амфотерный крахмал. Хотя источник крахмала может быть любым, предпочтительными источниками крахмала являются кукуруза, пшеница, картофель, рис, тапиока или саго. Могут присутствовать одно или несколько дополнительных связующих, предпочтительно поливиниловый спирт или карбоксиметилцеллюлоза.

Следующим объектом изобретения является способ оптического отбеливания бумаги, включающий стадии

- а) нанесения композиции для проклейки на бумагу,
- б) сушки обработанной бумаги.

К композиции для проклейки предпочтительно прибавляют пеногаситель, парафиновую эмульсию, краситель и/или пигмент.

Следующие ниже примеры более подробно разъясняют настоящее изобретение.

Если не указано иное, подразумевается, что термины "%" и "части" обозначают массовые "%" и "части".

Осуществление изобретения

Пример 1

Композиции для проклейки получают добавлением оптического отбеливателя формулы (2) в таком количестве, чтобы добиться конечных концентраций оптического отбеливателя в интервале от 2,5 до 12,5 г/л, к перемешиваемому водному раствору хлорида магния (конечная концентрация составляет 8 г/л) и анионного окисленного картофельного крахмала (Perfectamyl A4692 от AVEBE В.А.) (конечная концентрация составляет 50 г/л) при 60°C.

Раствору для проклейки дают охладиться, затем выливают на движущиеся ролики лабораторного клейного пресса и наносят на проклеенный коммерческим 75 г/м² АКД (димер алкилкетена), обесцвеченный лист бумаги-основы. Обработанную бумагу сушат в течение 5 минут при 70°C в сушилке с плоскими плитами.

Высушенную бумагу доводят до кондиционного состояния, затем измеряют белизну по С1Е на калиброванном спектрофотометре «Elrepho».

Пример повторяют и в отсутствие хлорида магния, т.е. в присутствии только натриевой соли оптического отбеливателя, и заменяя хлорид магния эквивалентным количеством хлорида кальция.

Результаты суммированы в таблице 1 и убедительно демонстрируют преимущества применения хлорида магния по сравнению с применением хлорида кальция и применением только натриевой соли оптического отбеливателя для получения высоких степеней белизны. Неожиданный характер изобретения дополнительно иллюстрируется данными о том, что хлориды дивалентных ионов других металлов II группы, такие как хлорид кальция, оказывают даже негативное воздействие на отбеливающий эффект оптического отбеливателя.

Таблица 1

Оптический отбеливатель (2) (г/л активных веществ)	Хлорид магния (г/л)	Хлорид кальция (г/л)	Белизна по С1Е
0	0	0	104,6
0	8	0	104,7
0	0	8	104,8
2,5	0	0	122,3
2,5	8	0	126,7
2,5	0	8	123,4
5,0	0	0	128,3
5,0	8	0	133,1

	5,0	0	8	128,0
	7,5	0	0	129,8
	7,5	8	0	133,7
	7,5	0	8	128,6
5	10,0	0	0	131,1
	10,0	8	0	134,5
	10,0	0	8	128,2
	12,5	0	0	130,6
	12,5	8	0	134,2
10	12,5	0	8	127,3

Пример 2

Композиции для проклейки получают добавлением оптического отбеливателя формулы (3) в таком количестве, чтобы достичь конечных концентраций оптического отбеливателя в интервале от 2,0 до 10 г/л, к перемешиваемому водному раствору хлорида магния (конечная концентрация составляет 8 г/л) и анионного окисленного картофельного крахмала (Perfectamyl A4692 от AVEBE В.А.) (конечная концентрация составляет 50 г/л) при 60°C.

Раствору для проклейки дают охладиться, затем выливают на движущиеся ролики лабораторного клейного пресса и наносят на проклеенный коммерческим 75 г/м² АКД (димер алкилкетена), обесцвеченный лист бумаги-основы. Обработанную бумагу сушат в течение 5 минут при 70°C в сушилке с плоскими плитами.

Высушенную бумагу доводят до кондиционного состояния, затем измеряют белизну по СИЕ на калиброванном спектрофотометре «Elgerpho».

Пример повторяют и в отсутствие хлорида магния, и заменяя хлорид магния эквивалентным количеством хлорида кальция.

Результаты суммированы в таблице 2 и убедительно демонстрируют преимущества применения хлорида магния по сравнению с применением оптического отбеливателя только в виде натриевой соли для получения высоких степеней белизны.

Оптический отбеливатель (3) (г/л активных веществ)	Хлорид магния (г/л)	Хлорид кальция (г/л)	Белизна по СИЕ
0	0	0	104,6
0	8	0	104,7
0	0	8	104,8
2,0	0	0	119,2
2,0	8	0	122,5
2,0	0	8	121,5
4,0	0	0	127,2
4,0	8	0	131,1
4,0	0	8	127,9
6,0	0	0	131,1
6,0	8	0	135,4
6,0	0	8	131,6
8,0	0	0	133,7
8,0	8	0	138,1
8,0	0	8	133,5
10,0	0	0	136,0
10,0	8	0	139,7
10,0	0	8	134,7

Пример 3

Композиции для проклейки получают, добавляя оптический отбеливатель

формулы (3) в таком количестве, чтобы достичь конечных концентраций оптического отбеливателя в интервале от 0 до 12,5 г/л, к перемешиваемым водным растворам хлорида магния (конечная концентрация составляет 6,25 и 12,5 г/л) и анионного окисленного кукурузного крахмала (конечная концентрация составляет 50 г/л) (Penford Starch 260) при 60°C. Каждому раствору для проклейки дают охладиться, затем выливают на движущиеся ролики лабораторного клеильного пресса и наносят на проклеенный коммерческим 75 г/м² АКД (димер алкилкетена) обесцвеченный лист бумаги-основы. Обработанную бумагу сушат в течение 5 минут при 70°C в сушилке с плоскими плитами.

Высушенную бумагу доводят до кондиционного состояния, затем измеряют белизну по СIE на калиброванном спектрофотометре «Auto Elrepho».

Результаты показаны в таблице 3.

Пример 4

Композиции для проклейки получают, добавляя оптический отбеливатель формулы (3) в таком количестве, чтобы достичь конечных концентраций оптического отбеливателя в интервале от 0 до 12,5 г/л, к перемешиваемым водным растворам гексагидрата тиосульфата магния (конечная концентрация составляет 10 и 20 г/л) и анионного окисленного кукурузного крахмала (Penford Starch 260) (конечная концентрация составляет 50 г/л) при 60°C. Раствору для проклейки дают охладиться, затем выливают на движущиеся ролики лабораторного клеильного пресса и наносят на проклеенный коммерческим 75 г/м² АКД (димер алкилкетена), обесцвеченный лист бумаги-основы. Обработанную бумагу сушат в течение 5 минут при 70°C в сушилке с плоскими плитами.

Высушенную бумагу доводят до кондиционного состояния, затем измеряют белизну по СIE на калиброванном спектрофотометре «Auto Elrepho».

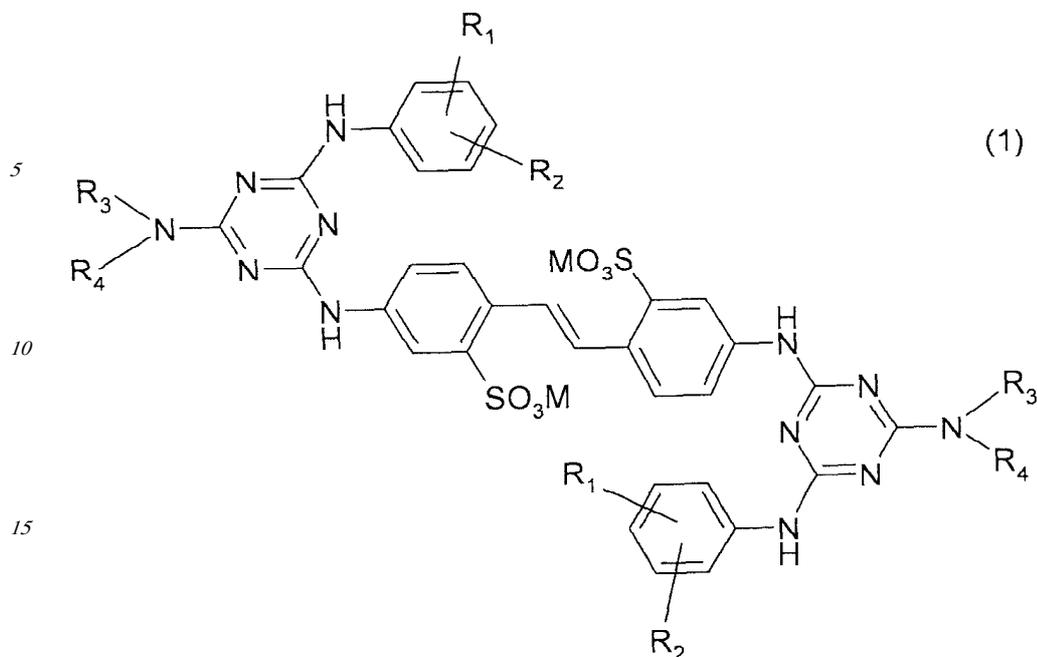
Результаты показаны в таблице 3.

Таблица 3					
		Белизна по СIE			
Оптический отбеливатель (3) (г/л активных веществ)	Соль Mg отсутствует, т.е. только соль Na	Добавленная соль магния			
		Хлорид магния (г/л) (пример 3)		Гексагидрат тиосульфата магния (г/л) (пример 4)	
		6,25	12,5	10,0	20,0
0	102,8	102,9	103,5	102,2	102,7
2,5	119,6	122,4	125,5	125,1	123,6
5,0	128,9	131,1	132,5	132,9	132,7
7,5	135,1	136,3	137,9	137,7	137,9
10,0	139,2	140,9	141,4	141,1	141,0
12,5	141,1	142,3	142,8	142,4	142,4

Результаты убедительно демонстрируют преимущества применения хлорида магния или тиосульфата магния для достижения высоких степеней белизны по сравнению со случаями, где оптический отбеливатель используют только в виде натриевой соли.

Формула изобретения

1. Композиция для проклейки бумаги, отличающаяся тем, что содержит (а) по меньшей мере, один оптический отбеливатель формулы (1)



20 в которой
 R_1 обозначает водород или SO_3M ,
 R_2 обозначает водород или SO_3M ,
 R_3 обозначает водород или CH_2CO_2M ,
 R_4 обозначает CH_2CO_2M , $CH(CO_2M)CH_2CO_2M$ или $CH(CO_2M)CH_2CH_2CO_2M$, где
 25 M обозначает водород, катион щелочного металла, аммоний, моно-метил-ди- C_2 - C_3 -
 гидроксиполиаммоний, диметил-моно- C_2 - C_3 -гидроксиполиаммоний, аммоний,
 который является моно-, ди- или тризамещенным C_2 - C_3 гидроксиполиальным радикалом,
 или смеси указанных соединений,

30 (b) соль магния и

(c) связующее вещество, которое выбрано из группы, состоящей из природного
 крахмала, крахмала, модифицированного ферментами, и химически
 модифицированного крахмала, причем 0,1-15 частей компонента (b) приходится па
 35 одну часть компонента (a).

2. Композиция для проклейки по п.1, в которой 0,15-10 частей компонента (b)
 приходится на одну часть компонента (a).

3. Композиция для проклейки по п.1, в которой 0,4-5 частей компонента (b)
 приходится на одну часть компонента (a).

40 4. Композиция для проклейки по п.1, в которой компонент (b) представляет собой
 ацетат магния, бромид магния, хлорид магния, формиат магния, йодид магния, нитрат
 магния, сульфат магния или тиосульфат магния.

5. Композиция для проклейки по п.1, в которой компонент (b) представляет собой
 45 хлорид магния.

6. Композиция для проклейки по п.1, в которой компонент (b) представляет собой
 тиосульфат магния.

7. Композиция для проклейки по п.1, где количество связующего вещества
 составляет от 2 до 15 мас.% в расчете на общую массу композиции для проклейки.

50 8. Способ оптического отбеливания бумаги, включающий стадии

а) нанесения композиции для проклейки по одному или нескольким пунктам 1-7 на
 бумагу,

б) сушки обработанной бумаги.

9. Способ по п.8, включающий дополнительную стадию добавления пеногасителя, парафиновой эмульсии, красителя и/или пигмента в композицию для проклейки.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50