





DOMANDA NUMERO	101997900581767	
Data Deposito	13/03/1997	
Data Pubblicazione	13/09/1998	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
D	21	С		

Titolo

COMPOSIZIONI PER LA SBIANCA DELLA CARTA

MOC. NO: MIGHT DOUGES WEEK 15. -- 1

ex voic

- 2 - Bianchetti · Bracco · Minoja S.r.l. Bianchetti Giuseppe ed altri

5180 M Descrizione dell'invenzione industriale avente per titolo:

FM/as "COMPOSIZIONI PER LA SBIANCA DELLA CARTA"

a nome : 3V SIGMA S.p.A.

con sede in: Milano

BREV MI-V

La presente invenzione ha per oggetto composizioni comprendenti acqua ossigenata e un sale di polidiallildialchilammonio, ed il loro uso come additivi nell'industria della carta e della cellulosa.

L'impiego delle composizioni secondo l'invenzione permette di mantenere costante il grado di bianco della carta prodotta da cellulosa sostanzialmente indipendentemente dalle quantità di lignina in essa contenute.

La cellulosa si ricava, secondo procedimenti ben noti, quasi esclusivamente dal legno, che è costituito principalmente da lignina, sostanza di colore bruno, non fibrosa, e dalla cellulosa. I procedimenti consistono essenzialmente nella separazione di questi due componenti e nella successiva purificazione più o meno spinta della cellulosa ottenuta.

Comune ai diversi procedimenti è la digestione del legno in una soluzione di un agente (per esempio sodio idrossido, sodio solfito) che sia in grado di sciogliere la lignina trasformandola in un suo derivato solubile in acqua e poterla così separare dalla cellulosa sotto forma di soluzione acquosa. La cellulosa, rimasta indisciolta e separata, viene successivamente lavata per rimuovere la maggior parte delle sostanze estranee residue fra cui, ad esempio, i composti di degradazione della

lignina.

Tuttavia, la cellulosa così ottenuta contiene ancora residui più o meno elevati di lignina, per cui deve essere ulteriormente purificata prima del suo impiego per la produzione di carta idonea alla maggior parte degli usi.

Mediante successivi trattamenti la lignina residua viene allontanata oppure trasformata in composti incolori mediante procedimenti di "candeggio".

Il candeggio è una reazione di ossidazione e può essere effettuata secondo due diversi procedimenti impiegando come ossidante cloro, generalmente sotto forma di ipoclorito di sodio o di calcio, oppure ossigeno, che può essere anche sotto forma di ozono o generalmente di acqua ossigenata.

In genere, la cellulosa migliore si ottiene per ossidazione con cloro (ipoclorito). Questo procedimento però presenta diversi inconvenienti, uno dei quali è rappresentato dalle acque reflue contenenti grandi quantità di cloruri corrosivi per gli impianti e piccole quantità di clorurati organici, per cui le acque risultano difficilmente smaltibili per motivi ecologici e praticamente non riciclabili.

Per questi motivi, attualmente si impiega quasi esclusivamente il procedimento ad ossigeno, generalmente sotto forma di acqua ossigenata, malgrado la qualità della cellulosa sia inferiore a quella ottenuta col procedimento al cloro.

In dipendenza del tipo di alberi e anche della località di

provenienza, la quantità di lignina nel legno varia entro limiti abbastanza ampi. Di conseguenza, e malgrado le operazioni di purificazione precedentemente descritte, rimane sempre lignina residua come tale o sotto forma di un sale corrispondente la cui quantità varia in dipendenza del tipo di legno e del procedimento di purificazione (generalmente da circa 10 a circa 800 ppm).

La variabilità nel contenuto di lignina residua nella cellulosa crea gravi problemi alle cartiere.

Infatti nel processo di produzione della carta, subito prima della formazione del foglio sul filtro-tela, alla sospensione della cellulosa viene aggiunto un ritentivo che generalmente è un polimero cationico. La lignina residua presente nella cellulosa, generalmente come solfonato solubile, forma con il polimero cationico un sale polimerico insolubile in acqua e quindi, almeno parzialmente, precipita sotto forma di un solido giallo.

Questo, rimanendo miscelato alla cellulosa durante la formazione del foglio, lo ingiallisce più o meno intensamente in funzione della quantità presente e della parte precipitata.

Ne consegue che durante la produzione non si riesce a mantenere costante il grado di bianco della carta prodotta, se non con grande dispendio di tempo ed energia, dovendo interrompere spesso la produzione, cambiare le condizioni di produzione e le quantità di ausiliari per riportare il grado di bianco al valore iniziale e inoltre producendo scarti di produzione indesiderati.

Generalmente la lignina presente nella sospensione della cellulosa

non viene precipitata quantitativamente per cui una parte rimane sciolta nelle acque reflue. Queste vengono sempre riciclate, eventualmente dopo una semplice chiarificazione, e quindi la lignina disciolta va a sommarsi a quella contenuta nella successiva carica di cellulosa; per cui in casi estremi, si può avere un continuo accumulo di lignina e di conseguenza un continuo abbassamento del grado di bianco.

Il grado di bianco potrebbe anche migliorare se le successive cariche di cellulosa contenessero quantità decisamente inferiori di lignina, ma anche l'eventuale aumento del grado di bianco, in quanto variazione, rappresenterebbe un problema per la produzione.

Il problema di questa variazione durante la produzione è particolarmente grave quando si usa. come spesso avviene. candeggiante ottico per poter raggiungere un determinato e richiesto grado di bianco che, naturalmente, deve rimanere costante per tutta la durata della produzione. Il problema che deve essere risolto è quindi non tanto disporre di cellulosa di qualità tale da poter raggiungere un elevato grado di bianco (che si potrebbe raggiungere comunque aumentando eventualmente la quantità di candeggiante ottico), ma di poter mantenere invariato quello prefissato iniziale.

Occorrerebbe eliminare completamente la lignina presente nella sospensione della cellulosa prima della formazione del foglio oppure fare in modo che la quantità di lignina che precipita all'aggiunta del ritentivo sia sempre costante. Sono stati condotti tentativi di degradazione quantitativa della lignina mediante ulteriore ossidazione con acqua ossigenata o acido peracetico nel "pulper". I risultati però

Sorprendentemente si è trovato che, aggiungendo alla sospensione di cellulosa nel "pulper" o in ogni altra adatta parte dell'impianto piccole quantità di una composizione costituita da acqua ossigenata e un sale di polidiallildialchilammonio si riesce a mantenere costante il grado di bianco della carta sostanzialmente indipendentemente dalla quantità di lignina contenuta nella cellulosa, e risolvere così i gravi problemi produttivi. Si è inoltre trovato che il grado di bianco è mantenuto costante anche quando nel processo di produzione viene utilizzato un candeggiante ottico.

Le composizioni secondo l'invenzione sono soluzioni, dispersioni o sospensioni di acqua ossigenata e di un sale di polidiallildialchilammonio in un veicolo liquido in cui i reciproci rapporti ponderali acqua ossigenata:sale di polidiallildialchilammonio sono compresi fra circa 5:1 e circa 70:1.

In dette composizioni la quantità totale dell'acqua ossigenata e del sale di polidiallildialchilammonio rappresenta da circa 1'1 a circa il 65% del peso della composizione e, preferibilmente, da circa il 10 a circa il 50%.

In un aspetto preferito, il veicolo liquido è l'acqua e le composizioni sono soluzioni di acqua ossigenata e di un sale di un polidiallildialchilammonio, in cui i reciproci rapporti ponderali acqua ossigenata:sale di polidiallildialchilammonio sono come indicati sopra, e il sale di polidiallildialchilammonio è il cloruro di polidiallildimetilammonio.

aggiunta alla sospensione di cellulosa dipende dalla natura del legno usato per la preparazione della suddetta sospensione e dal modo in cui la pasta di legno è stata lavorata per la rimozione della maggior quantità possibile di lignina. Quindi, ancora un oggetto della presente invenzione è rappresentato da sospensioni di cellulosa addizionate delle composizioni dell'invenzione. Preferibilmente, a queste sospensioni, vengono aggiunte le composizioni dell'invenzione in modo da avere nella sospensione una quantità totale di acqua ossigenata e del prescelto sale di polidiallildialchilammonio variante da circa lo 0,01 a circa il 5% del peso della sospensione di cellulosa.

Infine, un altro oggetto della presente invenzione è rappresentato da un processo per la preparazione delle suddette sospensioni di cellulosa, che comprende l'addizionare una composizione dell'invenzione a una sospensione di cellulosa, contenente lignina solfonata in quantità comprese fra circa 10 e circa 800 parti per milione (ppm), in modo da ottenere una sospensione in cui la quantità totale di acqua ossigenata e di sale di polidiallildialchilammonio varia da circa lo 0,01 a circa il 5% del peso della sospensione. Per gli scopi dell'invenzione, la composizione può anche essere preparata <u>in situ</u>, aggiungendo separatamente alla sospensione di cellulosa, in qualsiasi ordine, acqua ossigenata o il prescelto sale di polidiallildialchilammonio, le soluzioni, le sospensioni o le dispersioni dell'acqua ossigenata e del prescelto sale di polidiallildialchilammonio, rispettivamente.

L'impiego dei sali di polidiallildialchilammonio come ritentivi

nella fabbricazione della carta da cellulosa, aggiungendoli subito prima della formazione del foglio, è già noto da tempo.

E' noto anche l'impiego dei sali di polidiallildialchilammonio nello stadio finale di purificazione nel procedimento per la produzione di cellulosa dal legno.

Tuttavia, l'impiego delle composizioni della presente invenzione per mantenere costante il grado di bianco della carta durante la produzione è nuovo e sorprendente.

I sali di polidiallildialchilammonio sono prodotti commerciali.

Possono anche essere preparati come descritto in US 3 288 770. Il

cloruro di polidiallildimetilammonio è disponibile commercialmente come

CONDITIONER P6 (3V SIGMA, Bergamo, Italia).

I seguenti esempi illustrano l'invenzione.

Esempio 1

100 g di sospensione di cellulosa bianchita al 3% vengono diluiti allo 0,5% con acqua, addizionati con 1 g di soluzione acquosa all'1,5% di ritentivo Fibraffin^(R) K5 (amido cationico, Suedstaerke GmbH) si agita per 2-3 minuti e quindi si forma il foglio che successivamente viene asciugato a 90°C.

Operando allo stesso modo si preparano fogli da una sospensione di cellulosa contenente, disciolte in essa, quantità diverse di ligninsolfonato sodico (LSS). Quindi si misura il grado di bianco dei fogli utilizzando lo spettrofotometro a riflessione Elrepho^(R) 2000 della Datacolor.

I gradi di bianco sono riportati nella Tabella 1.

TABELLA 1

Foglio	Contenuto LSS-ppm	Grado di bianco
1		90,3
2	50	87,1
3	100	85,8
4	200	84,2

Esempio 2

A 100 g di sospensione di cellulosa bianchita al 3% si aggiungono 0,2 g di acqua ossigenata al 35%, si agita per 30 minuti a 40°C, quindi si diluisce con acqua la sospensione allo 0,5% e si continua ad operare come descritto nell'esempio 1.

I gradi di bianco sono riportati nella Tabella 2.

TABELLA 2

Foglio	Contenuto LSS-ppm	Grado di bianco
1		90,4
2	50	87,4
3	100	85,9
4	200	84,6

Esempio 3

A temperatura ambiente si miscelano 95 g di acqua ossigenata al 35% e 5 g di una soluzione acquosa al 40% di polidiallildimetilammonio cloruro.

A 100 g di sospensione di cellulosa bianchita al 3% si aggiungono 0,2 g della miscela sopra descritta, si agita per 30 minuti a 40°C, si diluisce con acqua la sospensione allo 0,5% e si continua ad operare come descritto nell'esempio 1.

I gradi di bianco sono riportati nella Tabella 3.

TABELLA 3

Foglio	Contenuto LSS-ppm	Grado di bianco
1		90,1
2	50	87,2
3	100	87,0
4	200	. 87,1

Esempio 4

A 100 g di sospensione di cellulosa bianchita al 3% si aggiunge 1 g di soluzione acquosa allo 0,6% del sale sodico dell'acido 2,2'-(1,2-etendiil)bis[5-[[4-[bis(2-idrossietilammino]-6-(fenilammino)-1,3,5-triazin-2-il]ammino-benzensolfonico] (Optiblanc^(R) NL, candeggiante ottico, 3V SIGMA, Bergamo, Italia), si agita per 5 minuti, si diluisce con acqua la sospensione allo 0,5% e si continua ad operare come descritto nell'esempio 1.

I gradi di bianco sono riportati nella Tabella 4.

TABELLA 4

Foglio	Contenuto LSS-ppm	Grado di bianco
1	·	103,4
2	50	101,6
3	75	100,4
4	150	99,5

Esempio 5

Si miscelano 98 g di acqua ossigenata al 35% e 2 g di una soluzione acquosa al 40% di polidiallildimetilammonio cloruro.

A 100 g di sospensione di cellulosa bianchita al 3% si aggiungono

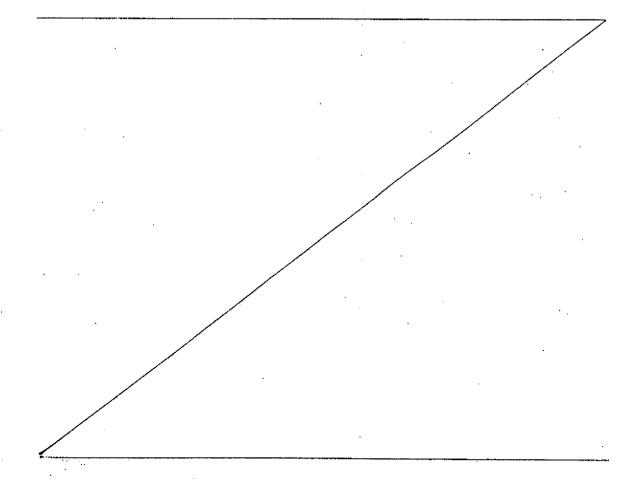
- 11 - Bianchetti · Bracco · Minoja S.r.l. Bianchetti Giuseppe ed altri

0,2 g della miscela sopra descritta, si agita per 30 minuti a 40°C, si aggiunge 1 g di soluzione acquosa allo 0,6% del sale sodico dell'acido 2,2'-(1,2-etendiil)bis[5-[[4-[bis(2-idrossietilammino]-6-(fenilammino)-1,3,5-triazin-2-il]ammino-benzensolfonico] (Optiblanc^(R) NL) e si agita per 5 minuti, si diluisce con acqua la sospensione allo 0,5% e poi si continua ad operare come descritto nell'esempio 1.

La Tabella 5 riporta i gradi di bianco.

TABELLA 5

Foglio	Contenuto LSS-ppm	Grado di bianco
1		102,4
2	50	101,3
3	75	101.2
4	150	101,2



RIVENDICAZIONI

- 1. Composizioni comprendenti acqua ossigenata e un sale di polidiallildialchilammonio in un veicolo liquido.
- 2. Composizioni come definite nella rivendicazione 1, che sono soluzioni, dispersioni o sospensioni.
- 3. Composizioni come definite nelle rivendicazioni 1 e 2, in cui i rapporti ponderali acqua ossigenata:sale di polidiallildialchilammonio sono compresi fra circa 5:1 e circa 70:1.
- 4. Composizioni come definite nelle rivendicazioni da 1 a 3, in cui il sale di polidiallildialchilammonio è il cloruro di polidiallildimetilammonio.
- 5. Composizioni come definite nelle rivendicazioni da 1 a 3, in cui il veicolo liquido è l'acqua.
- 6. Composizioni come definite nelle rivendicazioni da 1 a 5, che sono soluzioni.
- 7. Composizioni come definite nelle rivendicazioni da 1 a 6, in cui la quantità totale dell'acqua ossigenata e del sale di polidiallildialchilammonio rappresenta da circa l'1 a circa il 65% del peso della composizione.
- 8. Composizioni come definite nella rivendicazione 7, in cui la quantità totale dell'acqua ossigenata e del sale di polidiallildialchilammonio rappresenta da circa il 10 a circa il 50% del peso della composizione.
- 9. Composizioni come definite nelle rivendicazioni 7 e 8, in cui il sale di polidiallildialchilammonio è il cloruro di

polidiallildimetilammonio.

- 10. Composizioni come definite nelle rivendicazioni da 7 a 9, che sono soluzioni.
- 11. Sospensioni di cellulosa comprendenti composizioni come definite in una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 10.
- 12. Sospensioni di cellulosa come definite nella rivendicazione 11, caratterizzate per il fatto che esse contengono da circa 10 a circa 800 parti per milione di lignina solfonata.
- 13. Sospensioni di cellulosa come definite nelle rivendicazioni 11 e 12, in cui la quantità totale di acqua ossigenata e di sale di polidiallildialchilammonio varia da circa lo 0,01 a circa il 5% del peso delle sospensioni.
- 14. Sospensioni di cellulosa come definite nella rivendicazione 13, in cui il sale di polidiallildialchilammonio è il cloruro di polidiallildimetilammonio.
- 15. Sospensioni di cellulosa come definite in una qualsiasi delle rivendicazioni da 11 a 14, caratterizzate dal fatto di contenere un candeggiante ottico.
- Un procedimento per la preparazione di sospensioni di cellulosa come definite nella rivendicazione 11, che comprende l'addizionare alle sospensioni composizioni come definite in una qualsiasi rivendicazioni da 1 a 10, in modo da ottenere sospensioni in cui la quantità totale di ossigenata đi sale đi acqua polidiallildialchilammonio varia da circa lo 0,01 a circa il 5% in peso delle sospensioni.

- 17. Un procedimento come definito nella rivendicazione 16, in cui le sospensioni di cellulosa a cui vengono aggiunte le composizioni contengono da circa 10 a circa 800 parti per milione di lignina solfonata come tale o sotto forma di un sale corrispondente.
- 18. Un procedimento come definito nelle rivendicazioni 16 o 17, in cui il sale di polidiallildialchilammonio è il cloruro di
- 19. Un procedimento come definito nelle rivendicazioni da 16 a 18, in cui le composizioni dell'invenzione sono formate <u>in situ</u> aggiungendo alle sospensioni di cellulosa l'acqua ossigenata e il sale di polidiallildialchilammonio, oppure le corrispondenti singole soluzioni, sospensioni o dispersioni in qualsiasi ordine.
- 20. Uso delle composizioni come definite in una delle rivendicazioni da 1 a 10 nella fabbricazione di carta dalla cellulosa.

Milano, 13 marzo 1997

polidiallildimetilammonio.

Il Mandatario (Minoja Fabrizio) di Bianchetti · Bracco · Minoja S.r.l

