



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 325 164**

51 Int. Cl.:  
**D21H 21/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05016038 .1**  
96 Fecha de presentación : **23.07.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1624105**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.02.2006**

54 Título: **Blanqueador de flavonato de triazinilo que contiene alcanolamonio.**

30 Prioridad: **06.08.2004 DE 10 2004 038 578**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**27.08.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**27.08.2009**

73 Titular/es: **Kemira Oyj**  
**Porkkalankatu 3**  
**00180 Helsinki, FI**

72 Inventor/es: **Giesecke, Heinz y**  
**Hunke, Bernhard**

74 Agente: **Miazzetto, Fabrizio**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Blanqueador de flavonato de triazinilo que contiene alcanolamonio.

La invención se refiere a un procedimiento para blanquear papel en la prensa encoladora, a preparaciones de blanqueador así como a baños de prensa encoladora.

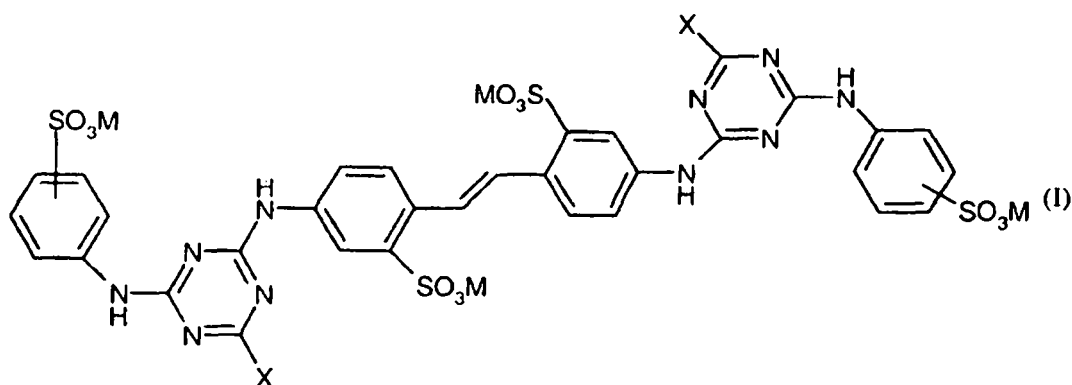
En la fabricación de papel se lleva a cabo en general una etapa de encolado para la consecución de buena idoneidad para la escritura y resistencia, que se puede realizar por una parte antes de la formación de la hoja en la masa de papel (encolado en masa), por otra parte tras la formación de la hoja en la prensa encoladora. También es posible una combinación de estos dos procedimientos. En una o ambas etapas de fabricación del papel se realiza normalmente también un blanqueo de la masa de papel o de la hoja de papel mediante blanqueadores ópticos, alimentándose, en la aplicación de masa, por lo general el agente de encolado y el blanqueador por separado a la masa de papel, mientras que en el encolado de superficie se incorpora el blanqueador al baño de la prensa encoladora y se aplica conjuntamente con ésta sobre la hoja de papel.

La combinación de encolado de superficie y blanqueo de papel está ampliamente extendida en la industria de fabricación de papel. Especialmente este procedimiento se usa ampliamente en el sector "Printing&Writing" (Copy, Ink Jet, Offset etc.). Además del blanqueo eficiente es también posible una corrección más rápida (medida on line) del grado de blancura que se pretende. Adicionalmente con la aplicación de superficie se salva la sección húmeda de cargas aniónicas adicionales (blanqueadores ópticos).

En el documento GB-A-896 533 ya se describen blanqueadores de flavonato de triazinilo como sales de K o de Na como blanqueadores ópticos en el procedimiento de prensado encolador para blanquear papel. Sin embargo estos presentan todavía algunas desventajas técnicas de aplicación, especialmente en cuanto a grado de blancura.

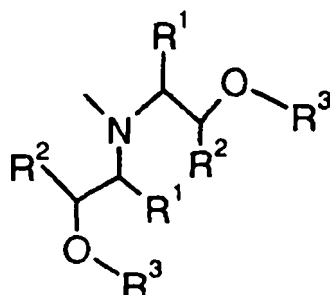
Hay una reiterada tendencia a papel encolado superficialmente con altos niveles de grado de blancura y por tanto el deseo de blanqueadores ópticos lo más efectivos posible como componente del baño de la prensa encoladora, de forma particular aquellos blanqueadores que no poseen las desventajas del estado de la técnica.

La invención se refiere por tanto a un procedimiento para el blanqueo de papel en la prensa encoladora, caracterizado porque se usa en la etapa de encolado un baño de prensa encoladora que contiene un blanqueador de la fórmula I,



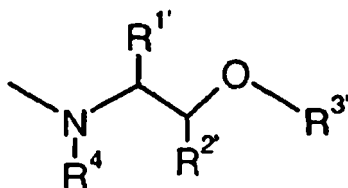
en la que

X significa independientemente uno de otro un resto de la fórmula



o

5



10

y

R<sup>1</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y

15

R<sup>2</sup> representa H, o

R<sup>1</sup> representa H y

20

R<sup>2</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, e independientemente de esto

R<sup>3</sup> representa H, metilo, etilo, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH o CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>,

R<sup>1'</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y

25

R<sup>2'</sup> representa H, o

R<sup>1'</sup> representa H y

30

R<sup>2'</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, e independientemente de esto

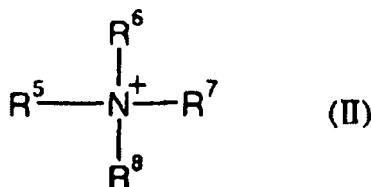
R<sup>3'</sup> representa H, metilo, etilo, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH o CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, así como

R<sup>4</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y

35

M significa H, un equivalente de un catión inorgánico, de forma particular Li, Na, K, Ca, Mg o amonio, o un amonio sustituido de la fórmula II

40



45

en la que

50

R<sup>5</sup> a R<sup>7</sup> significan independientemente uno de otro hidrógeno, un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un resto hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> dado el caso sustituido adicionalmente, y R<sup>8</sup> significa un resto hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> dado el caso sustituido adicionalmente,

en el que al menos el 10% en moles de todos los cationes M corresponden a la fórmula II.

55

Preferiblemente al menos 20% en moles, de forma particular más del 50% en moles, con muy especial preferencia más del 80% en moles de todos los cationes M poseen el significado de la fórmula II.

60

Se usa con muy especial preferencia blanqueadores que se componen de más del 50% en peso, preferiblemente más del 60% en peso, preferiblemente más del 75% en peso, de forma particular más del 95% en peso de un blanqueador de la fórmula I.

Blanqueadores ópticos preferidos se corresponden con la fórmula (I) con

65

R<sup>1</sup> = H,

R<sup>2</sup> = alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal así como

$R^3 = H$ ;

adicionalmente con la fórmula (I) con

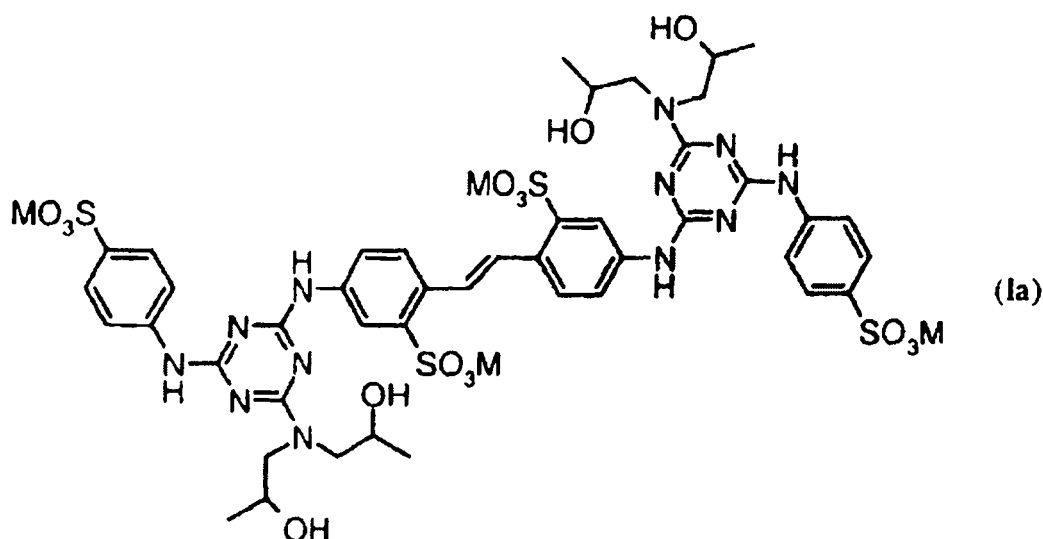
$R^{1'} = H$ ,

$R^{2'} =$  alquilo  $C_1-C_6$  lineal así como

$R^{3'} = H$  y  $R^4 = H$  o metilo,

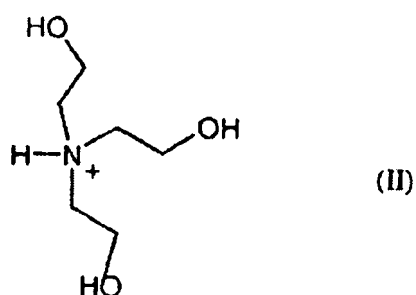
en la que M significa respectivamente una mezcla de cationes, que contiene iones de alcanolamonio de la fórmula II, en la que el resto  $R^5$  representa H; el resto  $R^6$  representa H o hidroxialquilo  $C_2-C_4$  y los restos  $R^7$  y  $R^8$  representan hidroxialquilo  $C_2-C_4$ , e iones de Na o K.

Se prefiere especialmente el blanqueador de la fórmula (Ia)



en la que

M significa una mezcla que contiene el catión de la fórmula II



y  $Na^+$  o  $K^+$ .

La idoneidad especial de los blanqueadores que contienen alcanolamonio de la fórmula I para el uso de acuerdo con la invención significa que, en el caso en que al menos uno de los restos  $R^5-R^7$  es hidrógeno, el valor del pH en el baño de la prensa encoladora se regula preferiblemente de modo que se encuentre disponible una cantidad mínima óptima en alcanolamina protonada para la cantidad presente de iones de blanqueador. Por lo general, esto es el caso en la zona de  $pH \leq 7,5$ ; preferiblemente se ajusta en el medio de aplicación un valor de pH en el que esté protonada a ser posible toda la alcanolamina presente, es decir, un intervalo de pH de 4 a 7.

Con el uso de acuerdo con la invención de blanqueadores de la fórmula (I) puede estar presente adicionalmente en el baño de la prensa encoladora alcanolamina o bien alcanolamonio en exceso en forma de bases libres o de sales correspondientes con otros aniones inorgánicos u orgánicos.

Por prensa encoladora se entiende en el marco de esta invención un equipo de aplicación en superficie, preferiblemente de máquina de papel, en el que se pone en contacto la hoja de celulosa formada con un baño acuoso, denominado baño de prensa encoladora, que contiene al menos un agente de encolado de superficie, de forma particular almidón, por ejemplo, nativo, derivatizado o degradado, preferiblemente almidón degradado por oxidación, y en él se puede regular la proporción del baño que debe ser absorbida por la hoja (absorción del baño) preferiblemente mediante la presión de la prensa de rodillos.

Desarrollos más novedosos de la prensa encoladora, a saber "Speedsizer" así como también el "Symsizer", se entienden igualmente en el término prensa encoladora.

Así, por ejemplo, los blanqueadores se pueden preparar y/o formular ya en forma de sus sales de alcanolamonio o sales mixtas de sus sales de alcanolamonio con sus sales de bases inorgánicas y finalmente se incorporan en una forma tal al baño de la prensa encoladora que luego se apliquen en el intervalo de pH preferido descrito. Sin embargo el uso se puede realizar, por ejemplo, aplicando conjuntamente un blanqueador presente con un contraión inorgánico como, por ejemplo, litio, sodio, potasio, calcio, magnesio o amonio con la sal de un ácido inorgánico u orgánico de una alcanolamina, por ejemplo, un clorhidrato de alcanolamina o sulfato de alcanolamina, y se aplica esta mezcla luego en un baño de prensa encoladora de valor de pH adecuado, o por ejemplo ocurriendo sólo esta unión en el baño de la prensa encoladora, o por ejemplo también incorporando la alcanolamina, en la cual se basa la sal de alcanolamina, en forma libre en la que se basa la sal de alcanolamina en un momento de tiempo discrecional y en un punto discrecional en el proceso de preparación o procesamiento y neutralizando a continuación con un ácido inorgánico u orgánico adecuado. Esto es válido naturalmente también para el caso inverso, a saber, incorporando en primer lugar el ácido inorgánico u orgánico y luego la alcanolamina.

Preferiblemente el uso de acuerdo con la invención se realiza de modo que se incorpora en el baño de la prensa encoladora una solución acuosa del blanqueador usado de acuerdo con la invención de valor de pH adecuado, que puede contener dado el caso sustancias adicionales como, por ejemplo, sustancias vehículo, sales o agentes de fijación.

Como sustancias vehículos se tienen en cuenta, por ejemplo, polímeros hidrófilos con la capacidad de configurar enlaces por puentes de hidrógeno. Sustancias vehículo preferidas son poli(alcoholes vinílicos), carboximetilcelulosas así como polietilenglicoles con un peso molecular medio numérico de 200 a 8000 g/mol, así como también mezclas discrecionales de estas sustancias, pudiendo modificarse dado el caso estos polímeros. Poli(alcoholes vinílicos) preferidos son aquellos con un grado de hidrólisis > 85%, carboximetilcelulosas preferidas son aquellas con un grado de sustitución DS de > 0,5. Son especialmente preferidos polietilenglicoles con un peso molecular medio numérico Mn de 200 a 8000 g/mol.

Con formulaciones de este tipo se pueden realizar por lo general curvas de grado de blancura más favorables y mayores límites de enverdecimiento que con preparaciones de blanqueador sin vehículos.

Adicionalmente pueden estar contenidos en las formulaciones sin vehículos o también con vehículos en pequeñas cantidades, normalmente en cantidades inferiores a 5% en peso, otros coadyuvantes como, por ejemplo, dispersantes, espesantes, anticongelantes, conservantes, formadores de complejo etc. o también productos secundarios orgánicos de la síntesis de blanqueadores que no se separaron completamente en el procesamiento.

Comparando el uso con extinción igual de los blanqueadores mostrados en la fórmula (I) en una aplicación de prensa encoladora en forma de sus sales, en la que M sólo son cationes inorgánicos, con sus sales que contienen alcanolamonio, el blanqueador sólo con cationes inorgánicos muestra a partir de determinadas cantidades de adición de blanqueador un comportamiento de saturación respecto al grado de blancura CIE, es decir cantidades de uso mayores ya no conducen a un grado de blancura alguno e incluso pueden repercutir negativamente en el grado de blancura. Este comportamiento de saturación aparece con uso de los blanqueadores que contienen alcanolamonio solo con cantidades de uso claramente mayores, en comparación con la sal sólo con cationes inorgánicos. De esta forma se pueden obtener con las formulaciones que contienen alcanolamonio sorprendentemente grados de blancura mayores que con formulaciones, que contienen sólo los cationes inorgánicos. El efecto de saturación se designa también como enverdecimiento. El límite de enverdecimiento, es decir, el punto a partir del cual cantidades de uso de blanqueador crecientes prácticamente ya no provocan aumento del grado de blancura, se puede derivar por ejemplo del diagrama  $a^*-b^*$ , siendo  $a^*$  y  $b^*$  las coordenadas de color en el sistema CIE-L $a^*b^*$ .

Preparaciones de blanqueador acuosas se caracterizan normalmente con el denominado valor E1/1. A tal fin se determina la extinción de una solución fuertemente diluida de la preparación según los procedimientos habituales y conocidos por el experto en la técnica de espectroscopia de UV/Vis en una cubeta 1cm a una longitud de onda determinada. Esta longitud de onda corresponde al máximo de absorción en onda larga de la molécula de blanqueador respectiva. En los blanqueadores de flavonato esta alcanza aproximadamente 350 nm. El valor de E1/1 corresponde entonces al valor de extinción ficticio calculado para una solución al 1% de la muestra en cuestión.

Debido a que el enverdecimiento de los tipos que contienen alcanolamonio solo se da con cantidades de uso relativamente altas, es adecuado su uso de acuerdo con la invención especialmente para la fabricación de productos de papel de gran blancura. Las condiciones exactas de uso en las que empieza el enverdecimiento en la aplicación de la prensa encoladora dependen de la respectiva composición del baño de la prensa encoladora.

## ES 2 325 164 T3

En el documento EP-A-1355004 se describen igualmente blanqueadores de la fórmula (I), sin embargo ahí se citan sólo en relación con el uso en masas para extender.

En el documento WO 0046336 se describen mezclas de blanqueadores que pueden contener entre otros hasta el 45% en moles de blanqueadores de la fórmula (I) con  $R^1 = R^3 = H$ ;  $R^2 = \text{metilo}$ ,  $M = Na, Li, Ca, Mg, \text{amonio o amonio}$  que está mono-, di-, tri- o tetra-sustituido con alquilo  $C_1-C_4$  o hidroxialquilo  $C_1-C_4$ , entre otros para el blanqueo de papel. Sin embargo no se cita en modo alguno si estas mezclas son especialmente adecuadas para una aplicación en la prensa encoladora. Adicionalmente se pudo demostrar mediante estudios comparativos que los blanqueadores descritos en la presente invención de la fórmula Ia (que corresponde a 1b del documento WO 00/46336), si se preparan según el procedimiento descrito en el documento WO 0046336, ejemplo 2 como compuesto individual, muestra en la aplicación en la prensa encoladora un efecto blanqueador claramente mejor que la mezcla preparada de forma igual al documento WO 0046336 y se puede aumentar aún más este efecto si se neutraliza la alcanolamina en exceso presente.

Por tanto la invención se refiere además a preparación de blanqueador que contiene blanqueador, que se compone en más del 50% en peso, preferiblemente más del 60% en peso, preferiblemente más del 75% en peso, especialmente más del 95% en peso de un blanqueador de la fórmula I. Se prefieren preparaciones de blanqueador acuosas que pueden contener dado el caso otras sustancias adicionales como ya se citaron, por ejemplo, anteriormente.

Las preparaciones de acuerdo con la invención se pueden usar preferiblemente en el procedimiento de blanqueo de acuerdo con la invención.

Se prefieren especialmente preparaciones de blanqueador acuosas, que contienen al menos un blanqueador de la fórmula (I) particularmente (Ia).

Preferiblemente las preparaciones de blanqueador preferiblemente acuosas, de acuerdo con la invención, contienen al menos 2,5% en peso en blanqueador, con especial preferencia de 5 a 40% en peso, particularmente de 10 a 30% en peso.

Adicionalmente las preparaciones de blanqueador de acuerdo con la invención pueden contener sales inorgánicas y orgánicas, adicionalmente alcanolamina libre, adicionalmente sales de alcanolamina, vehículos así como otras sustancias.

Un objeto adicional de la invención son baños de prensa encoladora, que contienen

a) al menos un blanqueador de la fórmula (I), de forma particular (Ia) o una preparación de blanqueador de acuerdo con la invención y

b) al menos un agente encolador de superficie, preferentemente almidón.

Además el baño de la prensa encoladora puede contener sales inorgánicas y orgánicas, adicionalmente de alcanolamina libre, adicionalmente de sales de alcanolamina, vehículos así como otras sustancias.

Preferiblemente el baño de la prensa encoladora contiene menos de 2,5% en peso de blanqueador, de forma particular de 0,01 a 2,0% en peso. El blanqueador completo se compone a este respecto preferiblemente como ya se describió para la preparación de blanqueador, de más de 50% en peso, preferiblemente más de 60% en peso, preferiblemente más de 75% en peso, de forma particular más de 95% en peso de un blanqueador de la fórmula I.

La proporción en agente de encolado de superficie, particularmente almidón, referido al baño de la prensa encoladora, es preferiblemente de 2 a 25% en peso, de forma particular de 5 a 15% en peso.

La proporción de agua del baño de la prensa encoladora es preferiblemente al menos 70% en peso.

### Ejemplos

Ejemplo comparativo 1 (blanqueador del documento GB 896533, ejemplo 2, líneas 118-122; corresponde al blanqueador de la fórmula I de la presente solicitud, en la que los dos grupos sulfo unidos a ambas anilinas se encuentran en posición p, con  $R^1 = R^3 = H$ ,  $R^2 = CH_3$ , M exclusivamente Na:

Se añaden con agitación a temperatura ambiente 71 g de agua desmineralizada a 229 g de un concentrado acuoso filtrado con membrana con un valor E1/1 de 148 y un valor de pH de 8,5, que contiene el blanqueador de la fórmula I con  $R^1 = R^3 = H$ ,  $R^2 = CH_3$ , M exclusivamente Na, en la que los dos grupos sulfo unidos a anilina se encuentran en posición p, y se ajusta con sosa cáustica aproximadamente al 10% a pH 9,0. Se obtiene una preparación de blanqueador acuosa con un valor E1/1 de 113 en forma de un líquido homogéneo amarillo-pardusco. Esto corresponde a un contenido en blanqueador de aproximadamente 21%.

## ES 2 325 164 T3

Ejemplos comparativos 2a, b (corresponde al ejemplo comparativo 1 con la diferencia de que están presentes adicionalmente distintas cantidades de trietanolamina libre):

Se añaden con agitación a temperatura ambiente a) 15,0 b) 30,0 así como a) 56 g b) 41 g de agua desmineralizada a cada 229 g del concentrado acuoso filtrado con membrana del ejemplo comparativo 1 y a continuación se agita durante 10 minutos. Se obtienen preparaciones de blanqueador que contienen trietanolamina con un valor de E1/I de 113 en forma de líquidos homogéneos amarillo-parduscos. Esto corresponde a un contenido en blanqueador de aproximadamente 21% y un contenido en trietanolamina de a) 5% b) 10%.

Ejemplo comparativo 3 corresponde al ejemplo 2 del documento WO 00 46336.

### Ejemplos 1a, 1b

Se evaporan 1200 g del concentrado acuoso filtrado con membrana del ejemplo comparativo 1 a vacío. El cristalizado obtenido tiene, tras homogenización, un valor E1/I de 472.

Se ajusta a pH 6 respectivamente una mezcla de a) 140 g de agua desmineralizada y 15 g de trietanolamina, b) 90 g de agua desmineralizada y 30 g de trietanolamina mediante adición de a) aproximadamente 36 g b) aproximadamente 73 g de ácido clorhídrico al 10%. A continuación se incorpora a aproximadamente 60°C con agitación respectivamente 71,8 g del cristalizado anteriormente descrito. Se agita el cristalizado hasta su disolución, se determina el valor de E1/I respectivo y se diluye a continuación a temperatura ambiente con agua desmineralizada respectivamente hasta exactamente el valor E1/I calculado de 113.

Se obtiene respectivamente aproximadamente 300 g de un ajuste de blanqueador que contiene el mismo número de moles de blanqueador que los ejemplos comparativos 1 o 2a, 2b y a) aproximadamente 5% en peso (que corresponde a un M con aproximadamente 50% en moles de resto trietanolamonio  $\text{Na}^+$ ) b) aproximadamente 10% en peso (que corresponde a un M con aproximadamente 100% en moles de trietanolamonio) de iones de trietanolamonio.

### Ejemplo 2

Se procede hasta la incorporación del cristalizado inclusive como se describe en el ejemplo 1b. Tras disolución del cristalizado se incorpora 15 g de polietilenglicol 1500, se agita hasta su disolución y se determina el valor E1/I. A continuación se diluye a temperatura ambiente con agua desmineralizada hasta un valor E1/I calculado de 113.

Se obtiene aproximadamente 300 g de una formulación de blanqueador que contiene el mismo número de moles de blanqueador e iones de trietanolamonio que el ejemplo 1b y además 5% de polietilenglicol 1500 como vehículo.

Ejemplo 3 corresponde al ejemplo 2 del documento WO 0046336 con la diferencia de que la preparación del intermedio 2 no se realiza con la mezcla ahí descrita de dietanolamina y diisopropanolamina, sino con una cantidad de diisopropanolamina equimolar a esta mezcla. (M = aproximadamente 50% en moles de trietanolamonio).

Ejemplo 4 (corresponde al ejemplo 2 del documento WO 0046336 con la diferencia de que la preparación del intermedio 2 no se realiza con la mezcla ahí descrita de dietanolamina y diisopropanolamina, sino con una cantidad de diisopropanolamina equimolar a la mezcla, y adicionalmente se ha neutralizado la trietanolamina en exceso mediante ajuste a pH 6 con ácido clorhídrico. (M = aproximadamente 100% en moles de trietanolamonio).

### Ejemplos de aplicación

*Descripción general del ensayo de blanqueador/aplicación de la prensa encoladora (válido para todos los ejemplos de aplicación)*

#### 1. Equipos y coadyuvantes

Solución de almidón al 10%: Perfectamyl A 4692 de la compañía Avebe (almidón de patata degradado por oxidación)

Papel de ensayo: Schleicher und Schuell MicroScience 3014, recorte de 240 x 250 mm, número de referencia 10344684

Prensa encoladora de laboratorio, Foulard: compañía Mathis, tipo HF 52499, Zürich Oberhasli, Suiza

## ES 2 325 164 T3

### 2. Preparación de la solución de almidón

Se suspenden sin grumos aproximadamente 120 g de Perfectamyl A 4692 con aproximadamente 200 ml de agua fría. A continuación se añade con agitación aproximadamente 700 ml de agua caliente al recipiente y se agita hasta que se genera una solución de almidón clara. Después del enfriamiento a temperatura ambiente se realiza un control de la concentración por refractómetro manual. Dado el caso se ajusta adicionalmente con adición de agua al 10%.

### 3. Acabado del papel

En primer lugar se determina en una determinación por separado la relación de absorción del baño de papel de ensayo.

A tal fin se diluye 50,0 g de la solución de almidón al 10% con agua a 100,0 g, se entremezcla íntimamente, se transfiere la solución a la prensa encoladora de laboratorio y se pasa una hoja pesada (peso 1 =  $m_1$  g) del papel de ensayo anteriormente citado por la prensa encoladora. A este respecto la velocidad de la prensa encoladora debería ser de aproximadamente 4 m/minuto y la presión de prensado de los rodillos de aproximadamente 3 bar. Inmediatamente tras el paso por la prensa encoladora se pesa de nuevo la hoja ahora húmeda (peso 2 =  $m_2$  g). La diferencia  $m_2 - m_1$  da la cantidad de baño absorbida; referido al peso de la hoja usada se obtiene la relación de absorción de baño =  $(m_2 - m_1)/m_1$ .

A continuación se realiza el ensayo de las preparaciones de blanqueador individuales añadiendo la preparación en cuestión como serie de concentraciones a respectivamente otros 50,0 g de la misma solución de almidón, se diluye con agua a 100,0 g, se entremezcla íntimamente y los baños de prensa encoladora que contienen blanqueador obtenidos se aplican como se describió anteriormente con ayuda de la prensa encoladora sobre otras hojas de papel de ensayo. Para finalizar se seca el papel acabado en el cilindro de secado a aproximadamente 100°C.

Las preparaciones de blanqueador a comparar se emplean respectivamente en una serie de concentración de 0,5% en peso/1,0% en peso/1,5% en peso/2,0% en peso, referido al peso del papel de ensayo usado. La correlación de las concentraciones de las preparaciones de blanqueador en relación al peso del papel de ensayo con las concentraciones correspondientes en lo que respecta a la cantidad de baño de la prensa encoladora se da con la relación de absorción de baño previamente determinada por separado. De este modo se deben dividir, por ejemplo, con una relación de absorción de baño de 0,9 en el ensayo anteriormente descrito sin blanqueador, los valores de la serie de concentración anterior por el divisor 0,9, para obtener sus valores en relación con la cantidad de baño en la prensa encoladora.

Se obtiene así, por ejemplo, con uso de 0,5% en peso de preparación de blanqueador referido al papel de ensayo, con una relación de absorción del baño de 0,9 una cantidad de 0,55% en peso de preparación de blanqueador, referido a la cantidad en baño de la prensa encoladora.

Adicionalmente la serie de concentración anterior se refiere a preparaciones con un valor E1/1 de 113. Si se van a ensayar preparaciones con un valor E1/1 fluctuante, se debe compensar además su desviación de valor E1/1 del valor nominal de 113 de modo que se cambie la serie de concentración en la relación inversamente proporcional (ejemplo: con un valor E1/1 de 105 una preparación de 0,538% en peso es equivalente a una preparación al 0,5% de valor E1/1 113 y así sucesivamente).

Ejemplo de aplicación 1

TABLA 1

*Preparación de blanqueador del ejemplo comparativo 1*

| Cantidad (%) | Grado de<br>blancura CIE | L*    | a*   | b*     |
|--------------|--------------------------|-------|------|--------|
| 0,50         | 138,08                   | 95,95 | 2,96 | -10,83 |
| 1,00         | 144,11                   | 96,12 | 3,04 | -12,13 |
| 1,50         | 145,80                   | 96,28 | 2,87 | -12,44 |
| 2,00         | 146,46                   | 96,32 | 2,69 | -12,57 |

## ES 2 325 164 T3

TABLA 2

*Preparación de blanqueador del ejemplo comparativo 2a*

| Cantidad (%) | Grado de<br>blancura CIE | L*    | a*   | b*     |
|--------------|--------------------------|-------|------|--------|
| 0,50         | 135,50                   | 95,92 | 2,83 | -10,26 |
| 1,00         | 142,76                   | 96,12 | 2,98 | -11,82 |
| 1,50         | 144,48                   | 96,28 | 2,83 | -12,14 |
| 2,00         | 145,87                   | 96,33 | 2,69 | -12,43 |

TABLA 3

*Preparación de blanqueador del ejemplo comparativo 2a*

| Cantidad (%) | Grado de<br>blancura CIE | L*    | a*   | b*     |
|--------------|--------------------------|-------|------|--------|
| 0,50         | 135,40                   | 95,82 | 2,84 | -10,28 |
| 1,00         | 142,37                   | 96,11 | 2,97 | -11,73 |
| 1,50         | 144,24                   | 96,22 | 2,87 | -12,11 |
| 2,00         | 145,10                   | 96,31 | 2,69 | -12,26 |

Se pone de manifiesto que la presencia de trietanolamina en forma de la base libre no provoca mejora alguna del blanqueo.

Ejemplo de aplicación 2

TABLA 1

*Preparación de blanqueador del ejemplo comparativo 1*

| Cantidad (%) | Grado de<br>blancura CIE | L*    | a*   | b*     |
|--------------|--------------------------|-------|------|--------|
| 0,50         | 138,08                   | 95,95 | 2,96 | -10,83 |
| 1,00         | 144,11                   | 96,12 | 3,04 | -12,13 |
| 1,50         | 145,80                   | 96,28 | 2,87 | -12,44 |
| 2,00         | 146,46                   | 96,32 | 2,69 | -12,57 |

TABLA 4

*Preparación de blanqueador del ejemplo 1a*

| <b>Cantidad (%)</b> | <b>Grado de<br/>blancura CIE</b> | <b>L*</b> | <b>a*</b> | <b>b*</b> |
|---------------------|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| 0,50                | 138,12                           | 96,05     | 2,95      | -10,80    |
| 1,00                | 145,36                           | 96,31     | 3,09      | -12,33    |
| 1,50                | 146,98                           | 96,34     | 2,96      | -12,68    |
| 2,00                | 148,48                           | 96,57     | 2,79      | -12,92    |

TABLA 5

*Preparación de blanqueador del ejemplo 1b*

| <b>Cantidad (%)</b> | <b>Grado de<br/>blancura CIE</b> | <b>L*</b> | <b>a*</b> | <b>b*</b> |
|---------------------|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| 0,50                | 138,33                           | 95,96     | 2,98      | -10,88    |
| 1,00                | 145,58                           | 96,26     | 3,12      | -12,40    |
| 1,50                | 147,59                           | 96,25     | 3,03      | -12,86    |
| 2,00                | 148,26                           | 96,46     | 2,80      | -12,92    |

Se pone de manifiesto que la presencia de trietanolamonio provoca una clara mejora del blanqueo.

## Ejemplo de aplicación 3

TABLA 5

*Preparación de blanqueador del ejemplo 1b*

| <b>Cantidad (%)</b> | <b>Grado de<br/>blancura CIE</b> | <b>L*</b> | <b>a*</b> | <b>b*</b> |
|---------------------|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| 0,50                | 138,33                           | 95,96     | 2,98      | -10,88    |
| 1,00                | 145,58                           | 96,26     | 3,12      | -12,40    |
| 1,50                | 147,59                           | 96,25     | 3,03      | -12,86    |
| 2,00                | 148,26                           | 96,46     | 2,80      | -12,92    |

## ES 2 325 164 T3

TABLA 6

*Preparación de blanqueador del ejemplo 2*

| <b>Cantidad (%)</b> | <b>Grado de<br/>blancura CIE</b> | <b>L*</b> | <b>a*</b> | <b>b*</b> |
|---------------------|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| 0,50                | 138,69                           | 95,96     | 3,02      | -10,97    |
| 1,00                | 145,83                           | 96,23     | 3,16      | -12,47    |
| 1,50                | 148,12                           | 96,41     | 3,08      | -12,92    |
| 2,00                | 148,74                           | 96,39     | 2,86      | -13,06    |

Se pone de manifiesto que se puede aumentar adicionalmente el efecto blanqueador mejorado por trietanolamónio mediante adición de poliglicol.

Ejemplo de aplicación 4

(Todas las cantidades de uso se refieren a un valor  $E_{1/1}$  de 113).

TABLA 7

*Preparación de blanqueador del ejemplo comparativo 3*

| <b>(%) Cantidad</b> | <b>Grado de<br/>blancura CIE</b> | <b>L*</b> | <b>a*</b> | <b>b*</b> |
|---------------------|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| 0,50                | 137,64                           | 95,95     | 2,89      | -10,73    |
| 1,00                | 144,62                           | 96,29     | 2,95      | -12,16    |
| 1,50                | 146,04                           | 96,37     | 2,78      | -12,45    |
| 2,00                | 147,17                           | 96,5      | 2,56      | -12,65    |

TABLA 8

*Preparación de blanqueador del ejemplo 3*

| <b>(%) Cantidad</b> | <b>Grado de<br/>blancura CIE</b> | <b>L*</b> | <b>a*</b> | <b>b*</b> |
|---------------------|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| 0,50                | 137,8                            | 95,93     | 2,94      | -10,78    |
| 1,00                | 145,6                            | 96,21     | 3,11      | -12,43    |
| 1,50                | 147,6                            | 96,32     | 2,96      | -12,82    |
| 2,00                | 148,9                            | 96,43     | 2,79      | -13,08    |

TABLA 9

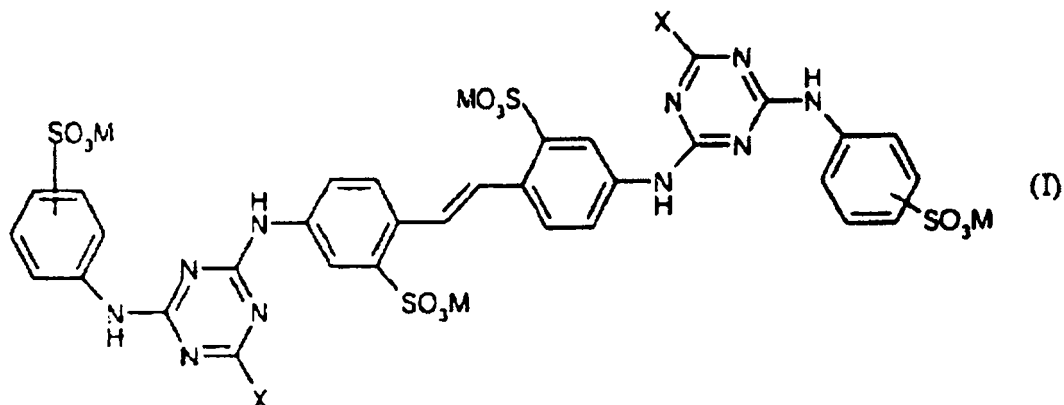
*Preparación de blanqueador del ejemplo 4*

| (%) Cantidad | Grado de<br>blancura CIE | L*    | a*   | b*     |
|--------------|--------------------------|-------|------|--------|
| 0,50         | 138,9                    | 95,94 | 2,99 | -11,02 |
| 1,00         | 146,3                    | 96,29 | 3,11 | -12,55 |
| 1,50         | 148,4                    | 96,39 | 2,97 | -12,98 |
| 2,00         | 149,6                    | 96,53 | 2,80 | -13,19 |

Se pone de manifiesto por una parte que en uso con extinción igual, una preparación de blanqueador que contiene el blanqueador de la fórmula Ia (con restos diisopropanolamina en los anillos de triazina, preparado de forma análoga al ejemplo 2 del documento WO 0046336) muestra un mejor efecto de blancura que la preparación de blanqueador del ejemplo 2 del documento WO 0046336, que contiene una mezcla de blanqueador, que contiene adicionalmente un blanqueador sustituido con restos dietanolamina en los anillos de triazina y un blanqueador no simétrico sustituido en los anillos de triazina con restos diisopropanolamina y dietanolamina, y por otro lado, que se puede aumentar adicionalmente el efecto blanqueador si se neutraliza mediante adición de ácido la trietanolamina libre que está contenida en la preparación de blanqueador preparada de forma análoga al ejemplo 2 del documento WO 0046336, que contiene el blanqueador de la fórmula Ia.

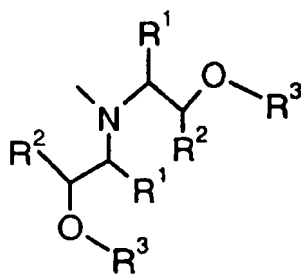
## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el blanqueo de papel en la prensa encoladora, **caracterizado** porque se usa en la etapa de encolado un baño de la prensa encoladora conteniendo un blanqueador de la fórmula I,

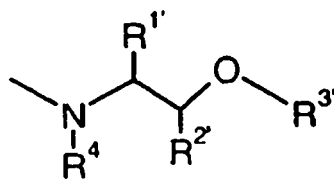


en la que

X significa independientemente uno de otro un resto de la fórmula



o



y

R<sup>1</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y

R<sup>2</sup> representa H, o

R<sup>1</sup> representa H y

R<sup>2</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, e independientemente de esto

R<sup>3</sup> representa H, metilo, etilo, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH o CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>,

R<sup>1'</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y

R<sup>2'</sup> representa H, o

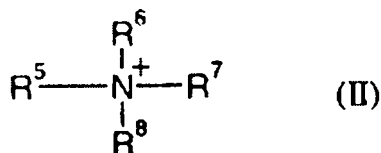
R<sup>1'</sup> representa H y

R<sup>2'</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, e independientemente de esto

R<sup>3'</sup> representa H, metilo, etilo, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH o CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, así como

R<sup>4</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y

5 M significa H, un equivalente de un catión inorgánico, de forma particular Li, Na, K, Ca, Mg o amonio, o un amonio sustituido de la fórmula II



15 en la que

R<sup>5</sup> a R<sup>7</sup> significan independientemente uno de otro hidrógeno, un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un resto hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> dado el caso sustituido adicionalmente y R<sup>8</sup> significa un resto hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> dado el caso sustituido adicionalmente,

20 en el que al menos el 10% en moles de todos los cationes M corresponden a la fórmula II.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el baño de la prensa encoladora contiene blanqueadores, que se componen en más del 50% en peso, preferiblemente más del 60% en peso, preferiblemente más del 75% en peso, de forma particular más del 95% en peso de un blanqueador de fórmula I.

3. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque R<sup>1</sup> = H.

R<sup>2</sup> = alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal así como

30 R<sup>3</sup> = H;

adicionalmente a la fórmula (I) con

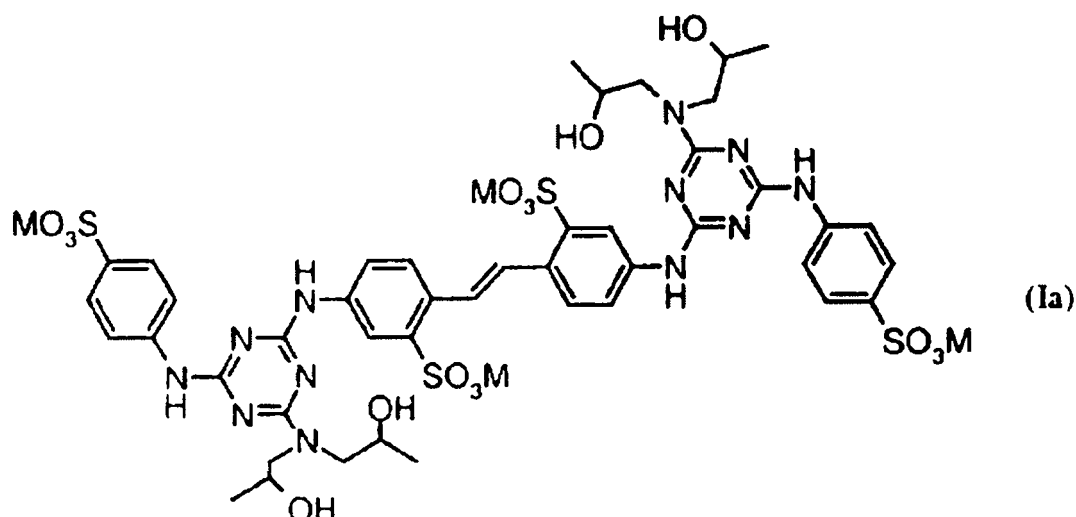
35 R<sup>1'</sup> = H.

R<sup>2'</sup> = alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal así como

R<sup>3'</sup> = H y R<sup>4</sup> = H o metilo,

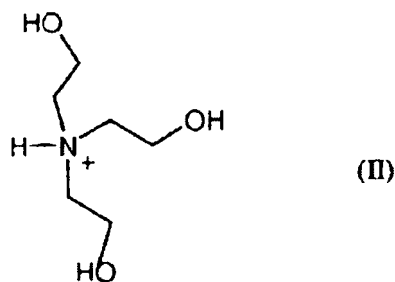
40 en la que M significa respectivamente una mezcla de cationes conteniendo iones de! alcanolamonio de la fórmula II, en la que el resto R<sup>5</sup> representa H; el resto R<sup>6</sup> representa H o hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y los restos R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> representan hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, e iones de Na o K.

45 4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque se emplea un blanqueador de la fórmula Ia



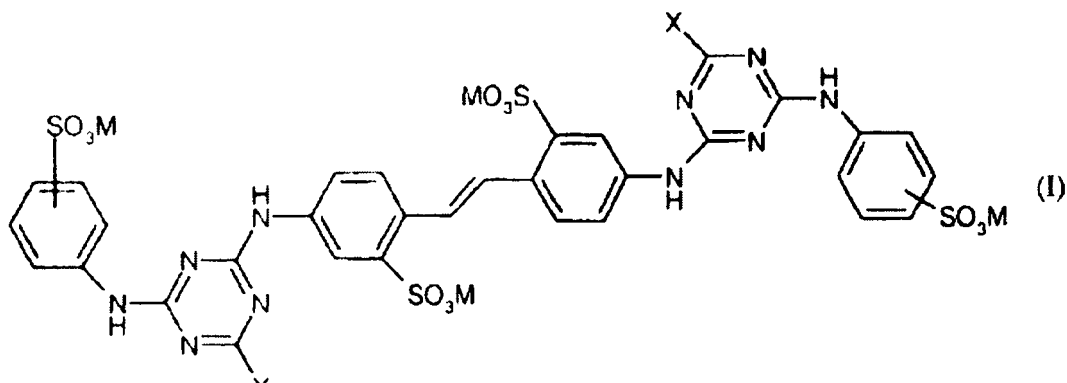
en la que

M significa una mezcla conteniendo el catión de la fórmula II



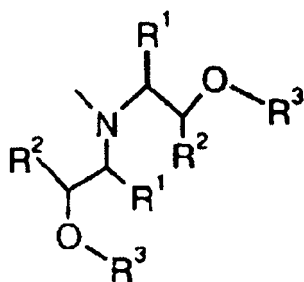
y Na<sup>+</sup> o K<sup>+</sup>.

5. Preparación de blanqueador conteniendo blanqueadores, que se componen de más del 50% en peso, preferiblemente de más del 60% en peso, preferiblemente de más del 75% en peso, de forma particular de más del 95% en peso de un blanqueador de la fórmula I

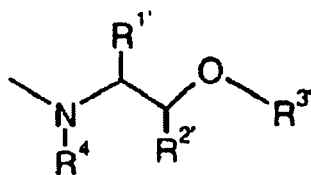


en la que

X significa independientemente uno de otro un resto de la fórmula



o



y

R<sup>1</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y

R<sup>2</sup> representa H, o

R<sup>1</sup> representa H y

R<sup>2</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, e independientemente de esto

5 R<sup>3</sup> representa H, metilo, etilo, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH o CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>,

R<sup>1'</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y

R<sup>2'</sup> representa H, o

10

R<sup>1'</sup> representa H y

R<sup>2'</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, e independientemente de esto

15

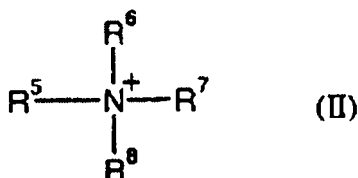
R<sup>3'</sup> representa H, metilo, etilo, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH o CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, así como

R<sup>4</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y

20

M significa H, un equivalente de un catión inorgánico, de forma particular Li, Na, K, Ca, Mg o amonio, o un amonio sustituido de la fórmula II

25



30

en la que

R<sup>5</sup> a R<sup>7</sup> significan independientemente uno de otro hidrógeno, un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un resto hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> dado el caso sustituido adicionalmente, y R<sup>8</sup> significa un resto hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> dado el caso sustituido adicionalmente,

35

en el que al menos el 10% en moles de todos los cationes M corresponden a la fórmula II.

6. Baño de prensa encoladora conteniendo

40

a) al menos un blanqueador de la fórmula (I), de forma particular (Ia) o una preparación de blanqueador según la reivindicación 5 y

b) al menos un agente encolador de superficie, de forma particular almidón.

45

50

55

60

65