



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012111201/05, 17.09.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.09.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
17.09.2009 EP 09170579.8

(43) Дата публикации заявки: 27.10.2013 Бюл. № 30

(45) Опубликовано: 27.04.2015 Бюл. № 12

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 2006045714 A1, 04.05. 2006. RU
2356898 C2, 27.05.2009. RU 2008108079 A,
10.09. 2009. WO 0119804 A1, 22.03.2001. RU
2198168 C2, 15.05. 2003. RU 2008108079 A,
10.09. 2009; . WO 02055646 A1, 18.07. 2002. RU
2205828 C2, 10.06. 2003(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 17.04.2012(86) Заявка РСТ:
EP 2010/063702 (17.09.2010)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2011/033064 (24.03.2011)

Адрес для переписки:

197101, Санкт-Петербург, а/я 128, "АРС-
ПАТЕНТ", В.В.Дошечкиной

(72) Автор(ы):

ХУНКЕ Бернхард (DE),
ТАУБЕР Андрей (DE),
КРЕМЕР Михаэль (DE),
КЛУГ Гюнтер (DE)

(73) Патентообладатель(и):

БЛАНКОФОР ГмбХ & Ко. КГ (DE)

(54) КОМПОЗИЦИИ ДИСУЛЬФОНОВЫХ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ОТБЕЛИВАЮЩИХ АГЕНТОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к композициям для оптического отбеливания бумаги или картона. Композиция включает по меньшей мере два флуоресцентных отбеливающих агента-производных дисульфоновых бис-триазиламиностильбенов, содержащих в анилиновых кольцах группу -CO₂M в пара- и/или орто-положении к аминогруппе, где М - водород, Li, Na, K, Ca, Mg, аммоний или аммоний, который является моно-, ди-, три- или тетразамещенным C₁-C₄-алкилом или C₂-C₄-гидроксисалкилом.

Описывается способ приготовления этой композиции, ее применение, способ отбеливания бумаги и полученная при этом бумага. Предложенная композиция обладает повышенной отбеливающей способностью по сравнению с каждым из отдельных отбеливающих агентов и обеспечивает стабильные концентрированные водные композиции без добавления вспомогательных веществ, улучшающих растворимость. 5 н. и 20 з.п. ф-лы, 1 ил., 1 табл., 4 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 549 855**⁽¹³⁾ **C2**

(51) Int. Cl.

D21H 21/30 (2006.01)

C07D 251/68 (2006.01)

C07D 251/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2012111201/05, 17.09.2010**

(24) Effective date for property rights:
17.09.2010

Priority:

(30) Convention priority:
17.09.2009 EP 09170579.8

(43) Application published: **27.10.2013** Bull. № 30

(45) Date of publication: **27.04.2015** Bull. № 12

(85) Commencement of national phase: **17.04.2012**

(86) PCT application:
EP 2010/063702 (17.09.2010)

(87) PCT publication:
WO 2011/033064 (24.03.2011)

Mail address:

**197101, Sankt-Peterburg, a/ja 128, "ARS-PATENT",
V.V.Doshchechkinoj**

(72) Inventor(s):

**KhUNKE Bernhard (DE),
TAUBER Andrej (DE),
KREMER Mikhaehl' (DE),
KLUG Gunter (DE)**

(73) Proprietor(s):

BLANKOFOR GmbH & Co. KG (DE)

(54) COMPOSITIONS OF DISULPHONIC FLUORESCENT WHITENING AGENTS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to compositions for optic whitening of paper or cardboard. Composition includes at least two fluorescent whitening agents - derivatives of disulphonic bis-triazinylaminostilbenes, containing group -CO₂M in aniline rings in para and/or ortho-position to aminogroup, where M is hydrogen, Li, Na, K, Ca, Mg, ammonium or ammonium, which is mono-, di-, tri- or tetra-substituted C₁-C₄-alkyl or

C₂-C₄-hydroxyalkyl. Described is method of preparing said composition, its application, method of paper whitening and paper resulting from said process.

EFFECT: claimed composition possesses higher whitening ability in comparison with each of separate whitening agents and provides stable concentrated water compositions without addition of auxiliary solubility-improving substances.

25 cl, 1 dwg, 1 tbl, 4 ex

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к композициям флуоресцентных отбеливающих агентов, содержащим по меньшей мере два особых дисульфоновых флуоресцентных отбеливающих агента, для отбеливания бумаги или картона.

5 Хорошо известно, что белизна бумаги и картона может быть улучшена за счет добавления флуоресцентных отбеливающих агентов (FWA). Наиболее значимые флуоресцентные отбеливающие агенты, используемые при производстве бумаги и картона, являются анилинзамещенными бис(триазинил)производными 4,4'-
10 диаминостильбен-2,2'-дисульфоновой кислоты (флавоновой кислоты). Среди них известны дисульфоновые, тетрасульфоновые и гексасульфоновые флуоресцентные отбеливающие агенты. Дисульфоновые флуоресцентные отбеливающие агенты, не содержащие сульфоксильных групп в анилиновом кольце, обладают низкой растворимостью в воде и высоким сродством к целлюлозным волокнам. Они особенно хорошо подходят для использования в мокрой части процесса бумажного производства.
15 Гексасульфоновые флуоресцентные отбеливающие агенты, содержащие по две сульфоксильные группы в каждом анилиновом кольце, обладают высокой растворимостью в воде и низким сродством к целлюлозным волокнам. Они являются более узко-специализированными продуктами в тех случаях, когда необходимо получить очень высокую степень белизны. Тетрасульфоновые флуоресцентные отбеливающие
20 агенты, содержащие по одной сульфоксильной группе в каждом анилиновом кольце, обладают промежуточными свойствами между дисульфоновыми и гексасульфоновыми флуоресцентными отбеливающими агентами и наиболее широко используются для отбеливания бумаги или картона.

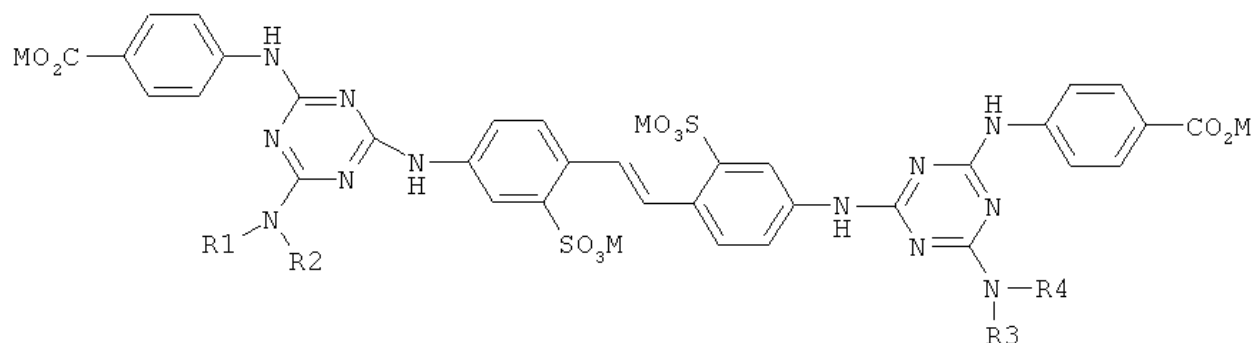
Для простоты обращения и дозирования при производстве бумаги и картона
25 требуются флуоресцентные отбеливающие агенты, поставляемые в жидкой форме, предпочтительно, в виде концентрированного водного раствора, который должен быть стабильным при длительном хранении в широком диапазоне температур. Из-за низкой растворимости дисульфоновых флуоресцентных отбеливающих агентов в воде для обеспечения стойкости при хранении концентрированных водных растворов
30 дисульфоновых флуоресцентных отбеливающих агентов в настоящее время добавляют повышающие растворимость вспомогательные вещества, такие как мочевины, триэтаноламин или диэтиленгликоль, в количестве до 30%. Такие повышающие растворимость добавки не обладают сродством к целлюлозе и загрязняют сточные воды целлюлозно-бумажного предприятия, тем самым являясь нежелательными. В
35 патентном документе EP-A-1752453 представлены устойчивые при хранении растворы дисульфоновых флуоресцентных отбеливающих агентов, содержащие специфичные противоионы сульфоксильных групп, при этом противоионы являются производными особых аминоспиртов. В патентном документе WO 02/055646 A1 раскрыты концентрированные водные растворы, содержащие смесь двух особых дисульфоновых
40 флуоресцентных отбеливающих агентов.

В качестве альтернативы известны суспензии и дисперсии дисульфоновых флуоресцентных отбеливающих агентов в воде, например, из патентного документа EP 0884312 B1. Однако для облегчения дозирования гомогенных композиций в процесс производства бумаги обычно требуется перемешивание.

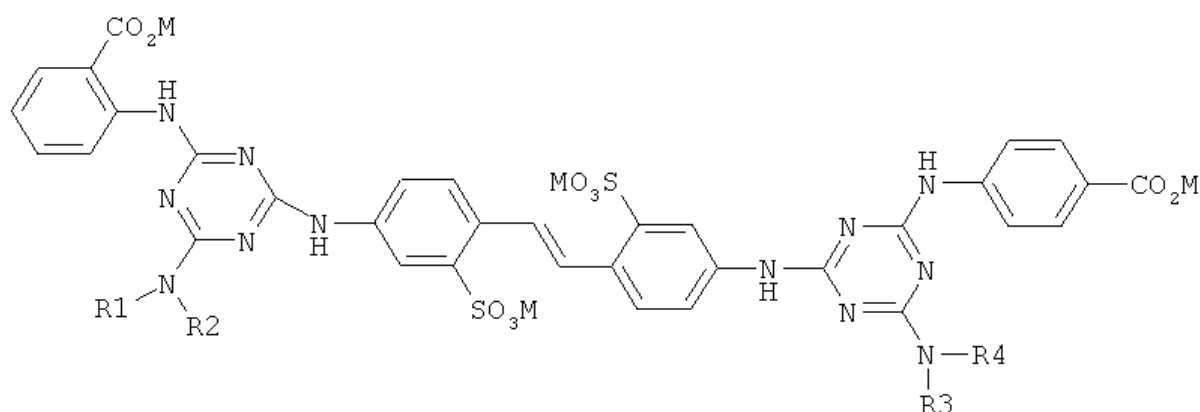
45 Неожиданно было установлено, что проблемы предшествующего уровня техники могут быть преодолены путем использования смесей или комбинаций особых дисульфоновых флуоресцентных отбеливающих агентов, содержащих в анилиновых кольцах карбоксильные группы. Такие смеси при использовании для отбеливания

бумаги или картона позволяют получать бумагу или картон улучшенной белизны. Кроме того, использованные дисульфоновые флуоресцентные отбеливающие агенты могут образовывать стабильные концентрированные водные композиции или растворы без добавления вспомогательных веществ, улучшающих растворимость. Более того, способ получения таких флуоресцентных отбеливающих агентов является более экономичным по сравнению со способом получения обычно используемых дисульфоновых флуоресцентных отбеливающих агентов, поскольку позволяет обходиться без таких трудоемких стадий, как выделение и фильтрация.

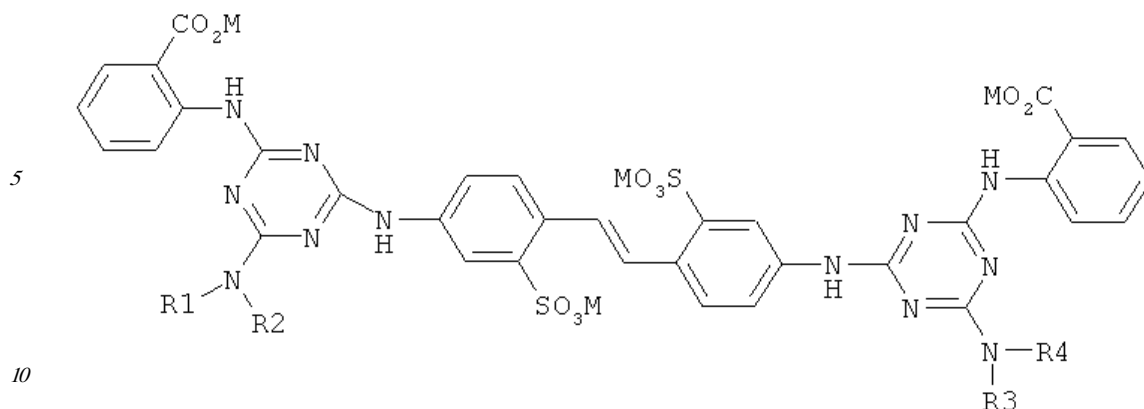
Таким образом, настоящее изобретение относится к композициям флуоресцентных отбеливающих агентов (FWA), подходящим для оптического отбеливания бумаги или картона, где композиция содержит по меньшей мере два флуоресцентных отбеливающих агента, выбранных из флуоресцентных отбеливающих агентов формулы (1), формулы (2) и формулы (3)



(1)



(2)



(3)

где

15 R_1 , R_2 , R_3 и R_4 независимо друг от друга представляют собой водород, цианогруппу, C_1 - C_4 -алкил, C_2 - C_4 -цианоалкил, C_2 - C_4 -гидроксиалкил или C_1 - C_4 -алкоксиалкил; или R_1 и R_2 либо R_3 и R_4 независимо друг от друга вместе с атомом N образуют морфолиновое, пиперидиновое или пирролидиновое кольцо; или $-(CH_2)_I-SO_3M$, где I равен 1, 2 или 3; или $-(CH_2)_i-COOR$, $-(CH_2)_i-CONHR$, $-(CH_2)_i-OR$, где i является целым числом от 1 до 4, R означает C_1 - C_2 -алкил или имеет то же значение, что и M;

20

M представляет собой водород или один эквивалент катиона, в частности, Li, Na, K, Ca, Mg, аммоний или аммоний, моно-, ди-, три- или тетразамещенный C_1 - C_4 -алкилом или C_2 - C_4 -гидроксиалкилом.

25 Изобретение также относится к способу получения композиций флуоресцентных отбеливающих агентов (FWA) и к их применению для отбеливания бумаги в целлюлозной массе или на поверхности, например, при нанесении покрытий или при использовании в клеильных прессах. Кроме того, изобретение относится к способу отбеливания бумаги и к бумаге, получаемой с помощью этого способа. Предпочтительные варианты изобретения описаны в приведенном ниже описании, а также с помощью графических материалов и формулы изобретения.

30

Фиг.1 представляет собой диаграмму, показывающую степень белизны различных флуоресцентных отбеливающих агентов и их смесей.

35 Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения, композиция флуоресцентных отбеливающих агентов является композицией для мокрой части бумагоделательной машины, а способ представляет собой способ отбеливания бумаги, где целлюлозную массу или суспензию целлюлозной массы приводят в контакт с указанной композицией. Согласно другому предпочтительному варианту осуществления, композицию флуоресцентных отбеливающих агентов используют для получения жидкости для клеильного пресса или кроющей композиции.

40

Согласно изобретению, композиция или смесь содержит по меньшей мере два производных бис-триазиламиностильбена описанных выше формул (1), (2) и (3). В контексте изобретения в формулах (1), (2) и (3) алкильная группа может быть линейной или разветвленной, а возможные заместители алкильной группы, представляющие собой алкокси-, циано- и/или гидроксильные группы, могут быть присоединены в любом положении алкильной цепи. Согласно настоящему изобретению, C_1 - C_4 -алкоксиалкил означает C_1 - C_4 -алкил, замещенный C_1 - C_4 -алкоксилем. Согласно предпочтительному

45

варианту осуществления, R₁, R₂, R₃ и R₄ независимо друг от друга представляют собой C₂-C₄-гидроксиалкил, C₁-C₄-алкоксиалкил или C₁-C₄-алкил, предпочтительно, C₂-4-гидроксиалкил или C₁-C₄-алкоксиалкил, в частности, гидроксиэтил или гидроксиизопропил. Наиболее предпочтительно, R₁, R₂, R₃ и R₄ представляют собой гидроксиэтил.

Предпочтительными вариантами осуществления М являются водород, Na, K, Ca, Mg, в частности, М представляет собой Na, K или водород, наиболее предпочтителен Na.

Флуоресцентные отбеливающие агенты формул (1), (2) и (3) и их смеси могут быть получены в соответствии с известными методиками. Флуоресцентные отбеливающие агенты используют в виде свободных кислот или их солей, предпочтительно, солей щелочных металлов. В большинстве случаев соединения получают взаимодействием цианурхлорида с 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфоновой кислотой или ее солями, 2-аминобензойной кислотой и/или 4-аминобензойной кислотой и замещенными алифатическими аминами или гетероциклическими соединениями. Соотношение 2-аминобензойной кислоты и 4-аминобензойной кислоты может быть выбрано таким образом, чтобы в смеси получалось требуемое соотношение флуоресцентных отбеливающих агентов формул (1), (2) и/или (3). Типичные способы представлены в приведенных ниже примерах 3 и 4. В патентном документе PL 61710 раскрыто получение некоторых особых флуоресцентных отбеливающих агентов описанных выше формул, содержащих по одной карбоксильной группе в пара-положении каждого анилинового кольца. В патенте ГДР №55668 раскрыт еще один способ получения некоторых особых флуоресцентных отбеливающих агентов указанных выше формул. Очистка флуоресцентных отбеливающих агентов формул (1), (2) и (3) осуществляется легче и, вследствие этого, является более экономичной, чем в случае обычно используемых дисульфоновых флуоресцентных отбеливающих агентов, поскольку устраняется стадия выделения. Очистка может быть осуществлена, например, с помощью мембранной фильтрации. В противоположность стадиям испарения воды или осаждения солей, раскрытым в патентном документе PL 61710, очистка флуоресцентных отбеливающих агентов может осуществляться с помощью мембранной фильтрации, а полученный продукт - использоваться как таковой. Это происходит благодаря неожиданно более высокой растворимости флуоресцентных отбеливающих агентов.

Композиция флуоресцентных отбеливающих агентов формул (1), (2) и/или (3) может быть получена в форме смеси, имеющей требуемое соотношение флуоресцентных отбеливающих агентов. Подходящие способы описаны в приведенных ниже примерах. Альтернативно, композиция может быть получена приготовлением по отдельности флуоресцентных отбеливающих агентов формул (1), (2) и/или (3) с помощью способов, известных в данной области техники и таких как описаны выше, с последующим перемешиванием или смешиванием их вместе в требуемом соотношении после приготовления.

Композиция согласно изобретению содержит по меньшей мере два, в частности, два или три, флуоресцентных отбеливающих агента, выбранных из флуоресцентных отбеливающих агентов формул (1), (2) и (3). Согласно одному из предпочтительных вариантов осуществления, композиция включает в себя флуоресцентные отбеливающие агенты формул (1) и (2). Согласно другому предпочтительному варианту осуществления, композиция включает в себя флуоресцентные отбеливающие агенты формул (1) и (3). Согласно еще одному предпочтительному варианту осуществления, композиция

включает в себя флуоресцентные отбеливающие агенты формул (2) и (3). Согласно особенно предпочтительному варианту осуществления, композиция включает в себя флуоресцентные отбеливающие агенты формул (1), (2) и (3). Композиция также может содержать по одному или несколько каждого из флуоресцентных отбеливающих агентов формул (1), (2) и/или (3). Кроме того, композиция может содержать один или более известных флуоресцентных отбеливающих агентов на основе бис-триазиниламиностильбена или дистирилбифенила.

Количества флуоресцентных отбеливающих агентов в композиции зависят от числа присутствующих флуоресцентных отбеливающих агентов и от того, какие именно флуоресцентные отбеливающие агенты присутствуют. Согласно изобретению, композиция предпочтительно содержит по меньшей мере один флуоресцентный отбеливающий агент формулы (1) в количестве от 0 до 99 масс.%, предпочтительно, от 2 до 90 масс.%, наиболее предпочтительно, от 5 до 80 масс.%; по меньшей мере один флуоресцентный отбеливающий агент формулы (2) в количестве от 0 до 99 масс.%, предпочтительно, от 2 до 90 масс.%, наиболее предпочтительно, от 5 до 80 масс.%; и по меньшей мере один флуоресцентный отбеливающий агент формулы (3) в количестве от 0 до 99 масс.%, предпочтительно, от 2 до 90 масс.%, наиболее предпочтительно, от 5 до 80 масс.%; в каждом случае на основе 100 масс.% общего количества присутствующих флуоресцентных отбеливающих агентов формул (1), (2) и/или (3).

Согласно другим вариантам осуществления, композиция предпочтительно содержит по меньшей мере один флуоресцентный отбеливающий агент формулы (1) в количестве от 10 до 80 масс.%, в частности, от 20 до 70 масс.%, по меньшей мере один флуоресцентный отбеливающий агент формулы (2) в количестве от 10 до 60 масс.%, в частности, от 10 до 50 масс.%, и по меньшей мере один флуоресцентный отбеливающий агент формулы (3) в количестве от 10 до 80 масс.%, в частности, от 20 до 70 масс.%, в каждом случае на основе 100 масс.% общего количества присутствующих флуоресцентных отбеливающих агентов формул (1), (2) и/или (3).

Композиция флуоресцентных отбеливающих агентов может быть представлена в жидкой форме, в частности, в виде раствора, или в порошкообразной форме. Согласно предпочтительным вариантам осуществления, композиции содержат воду, в частности, в количестве от 20 до 90 масс.%, на основе 100 масс.% от общего количества флуоресцентных отбеливающих агентов и воды. Такие водные композиции флуоресцентных отбеливающих агентов или смеси представлены в жидкой форме, в частности, в виде раствора. Предпочтительно, чтобы они не содержали кристаллических частиц отбеливателя, в частности, их гидратных форм.

Композиции флуоресцентных отбеливающих агентов, в частности, водные композиции, могут содержать небольшое количество вспомогательных веществ. Это может быть особенно важным для композиций флуоресцентных отбеливающих агентов, используемых в холодных регионах, для увеличения устойчивости композиций к холоду.

Согласно предпочтительному варианту осуществления, водная композиция флуоресцентных отбеливающих агентов содержит менее 30 масс.%, предпочтительно, менее 20 масс.%, более предпочтительно, менее 15 масс.%, в частности, менее 10 масс.% компонентов, отличных от флуоресцентных отбеливающих агентов и воды, например, могут быть добавлены вспомогательные рецептуры, такие как стандартизирующие агенты, поверхностно-активные композиции, пеногасители, органические загустители, консервирующие вещества и/или электролиты. Однако в силу экологических причин водная композиция флуоресцентных отбеливающих агентов предпочтительно содержит лишь небольшие количества компонентов, например, органических добавок или

вспомогательных веществ, в частности, в общей сложности менее 3 масс.%, в частности, менее 1 масс.%, на основе 100 масс.% водной композиции флуоресцентных отбеливающих агентов. Особенно предпочтительно, чтобы композиция не содержала органических соразтворителей и/или мочевины. Согласно еще одному предпочтительному варианту осуществления, композиция включает в себя или по существу состоит из флуоресцентных отбеливающих агентов и воды.

Водную композицию флуоресцентных отбеливающих агентов предпочтительно получают добавлением флуоресцентных отбеливающих агентов формул (1), (2) и/или (3) или их смеси в требуемом соотношении в порошкообразной форме или в форме их концентрированного раствора в воду. Во время или после приготовления смеси в нее необязательно могут быть добавлены какие-либо вспомогательные вещества.

Композиция согласно изобретению, может использоваться для отбеливания бумаги или картона, предпочтительно, в суспензии целлюлозной массы (в бумажной массе) или в целлюлозной массе, в частности, в мокрой части процесса. Или же композиция может использоваться для отбеливания поверхности бумаги. При использовании в мокрой части бумагоделательной машины композиции могут добавляться в любую точку целлюлозного цикла, например, в массные бассейны или трубопроводы, перед формованием листов. В зависимости от используемого способа изготовления бумаги композиции могут добавляться в процесс изготовления бумаги также в разбавленном виде, где композицию разбавляют до требуемой концентрации путем добавления воды и/или вспомогательных веществ. Согласно предпочтительному варианту осуществления, композицию, предпочтительно, водную, флуоресцентных отбеливающих агентов добавляют, необязательно после разбавления водой, в целлюлозную массу или суспензию целлюлозной массы. Композиции могут добавляться непрерывно или дискретно.

Применение хорошо подходит как для целлюлозных масс, содержащих древесину, так и для целлюлозных масс без древесины, в частности, для целлюлозных масс, содержащих древесину. При поверхностном нанесении композиции могут использоваться для приготовления жидкостей для клеейных прессов или для приготовления меловальных составов.

Водные композиции флуоресцентных отбеливающих агентов обладают высокой стойкостью при хранении и легкостью в применении. В то же время они обеспечивают высокое сродство (субстантивность) к волокнам и высокую эффективность отбеливания.

Изобретение также относится к способу отбеливания бумаги, включающему в себя получение целлюлозной массы или суспензии целлюлозной массы;

добавление композиции флуоресцентных отбеливающих агентов, как описана выше, в целлюлозную массу или суспензию целлюлозной массы, предпочтительно, в количестве от 0,01 до 5 масс.%, более предпочтительно, от 0,02 до 2 масс.%, на основе 100 масс.% сухой целлюлозы; изготовление бумажного листа из целлюлозной массы; и сушку листа. Согласно одному из вариантов осуществления данного способа, композицию добавляют, после разбавления водой и/или вспомогательными веществами, в частности, после разбавления водой, в целлюлозную массу или суспензию целлюлозной массы.

Бумага, получаемая с использованием композиций флуоресцентных отбеливающих агентов согласно изобретению, обладает более высокой степенью белизны по сравнению с бумагой, получаемой с использованием обычно применяемых дисульфоновых флуоресцентных отбеливающих агентов.

Степень белизны полученной бумаги может быть охарактеризована белизной CIE. При оценке в соответствии с белизной CIE различные флуоресцентные отбеливающие агенты могут сравниваться друг с другом в плане насыщения. Другими словами, если

при использовании большего количества флуоресцентного отбеливающего агента не наблюдается дальнейшего увеличения степени белизны, это характеризуется как состояние насыщения, и использование еще больших количеств может отрицательно сказаться на белизне. Эффект насыщения также известен как потемнение. Предел потемнения, то есть точка, в которой увеличение количества используемого флуоресцентного отбеливающего агента фактически не приводит к какому-либо дальнейшему увеличению белизны, может быть получен, например, из диаграммы a^*b^* , где a^* и b^* являются координатами цвета в системе CIE- $L^*a^*b^*$.

Следующие примеры иллюстрируют изобретение и демонстрируют предпочтительные варианты осуществления без ограничения объема притязаний.

ОПИСАНИЕ ПРИМЕРОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Пример 1 ($R_1, R_2, R_3, R_4 = -CH_2CH_2OH$)

Стадия 1: Реакция цианурхлорида с динатриевой солью 2,2'-дисульфо-4,4'-стильбендиамина

В колбу емкостью 2 л, оборудованную мешалкой, pH-электродом, термометром и обратным холодильником, загружали 600 мл воды при температуре 8°C и 100 г (0,542 моль) цианурхлорида. После снижения pH до 4,5 по каплям прибавляли раствор 112,2 г (0,27 моль) динатриевой соли 2,2'-дисульфо-4,4'-стильбендиамина в 835 г воды. Одновременно для поддержания величины pH 4,5 в реакционную смесь по каплям прибавляли 10 масс.% раствор гидроксида натрия (222 г), при этом подогревая реакционную смесь до температуры 16°C. После добавления реагентов реакционную смесь перемешивали при температуре 16°C в течение 1 часа, поддерживая величину pH 4,5.

Стадия 2: Реакция интермедиата стадии 1 с 4-аминобензойной кислотой

296,1 г 25 масс.% раствора 4-аминобензойной кислоты (0,54 моль) добавляли в водную суспензию со стадии 1 в течение 45 мин. Величину pH поддерживали постоянной (pH=6,8) одновременным добавлением 10% раствора гидроксида натрия, в то же время постепенно увеличивая температуру до 60°C. Затем реакционную массу перемешивали при температуре 60°C и pH 6,8 до полного расходования раствора гидроксида натрия.

Стадия 3: Реакция интермедиата стадии 2 с диэтанололамином

67,8 г (0,54 моль) диэтанолламина добавляли в водную суспензию со стадии 2 в течение 20 минут. Величину pH поддерживали постоянной (pH=8) одновременным добавлением 10% раствора гидроксида натрия, в то же время постепенно увеличивая температуру до 100°C. Затем реакционную массу перемешивали при температуре 100°C и величине pH 8 в течение 3 часов. Полученный раствор охлаждали приблизительно до температуры 50°C и осветляли фильтрацией, после чего получали раствор соединения формулы 1 (88,7%), как показана ниже.

Пример 2 ($R_1, R_2, R_3, R_4 = -CH_2CH_2OH$)

Стадия 1: Условия аналогичны условиям стадии 1 Примера 1

Стадия 2: Реакция интермедиата стадии 1 с 2-аминобензойной кислотой

296,1 г 25 масс.% раствора 2-аминобензойной кислоты (0,54 моль) добавляли в водную суспензию со стадии 1 в течение 45 мин. Величину pH поддерживали постоянной (pH=6,8) одновременным добавлением 10% раствора гидроксида натрия, в то же время постепенно увеличивая температуру до 60°C. Затем реакционную массу перемешивали при температуре 60°C и величине pH 6,8 до полного расходования раствора гидроксида натрия.

Стадия 3: Реакция интермедиата стадии 2 с диэтанололамином 67,8 г (0,54 моль) диэтанолламина добавляли в водную суспензию со стадии 2 в течение 20 минут. Величину

рН поддерживали постоянной (рН=8) одновременным добавлением 10% раствора гидроксида натрия, в то же время постепенно увеличивая температуру до 100°C. Затем реакционную массу перемешивали при температуре 100°C и рН 8 в течение 3 часов. Полученный раствор охлаждали приблизительно до температуры 50°C и осветляли
5 фильтрацией, после чего получали раствор соединения формулы 3 (89,4%), как показана ниже.

Пример 3 ($R_1, R_2, R_3, R_4 = -CH_2CH_2OH$)

Стадия 1: Условия аналогичны условиям стадии 1 Примера 1

Стадия 2: Реакция интермедиата стадии 1 со смесью 4-аминобензойной кислоты и
10 2-аминобензойной кислоты (4:1, масс./масс.)

296,1 г (0,54 моль) смеси 4-аминобензойной и 2-аминобензойной кислот (4:1, масс./масс.) добавляли в виде 25 масс.% раствора в водную суспензию со стадии 1 в течение 45 мин. Величину рН поддерживали постоянной (рН=6,8) одновременным добавлением 10% раствора гидроксида натрия, в то же время постепенно увеличивая температуру
15 до 60°C. Затем реакционную массу перемешивали при температуре 60°C и рН 6,8 до полного расходования раствора гидроксида натрия.

Стадия 3: Реакция интермедиата стадии 2 с диэтаноламином

67,8 г (0,54 моль) диэтаноламина добавляли в водную суспензию со стадии 2 в течение 20 минут. Величину рН поддерживали постоянной (рН=8) одновременным добавлением
20 10% раствора гидроксида натрия, в то же время постепенно увеличивая температуру до 100°C. Затем реакционную массу перемешивали при температуре 100°C и рН 8 в течение 3 часов. Полученный раствор охлаждали приблизительно до температуры 50°C и осветляли фильтрацией, после чего получали раствор смеси соединений 1 (65%), 2 (30,3%) и 3 (4,7%), как показаны, с общим выходом 84,3%.

Пример 4 ($R_1, R_2, R_3, R_4 = -CH_2CH_2OH$)

Стадия 1: Условия аналогичны условиям стадии 1 Примера 1

Стадия 2: Реакция интермедиата стадии 1 со смесью 4-аминобензойной и 2-аминобензойной кислот (1:1, масс./масс.)

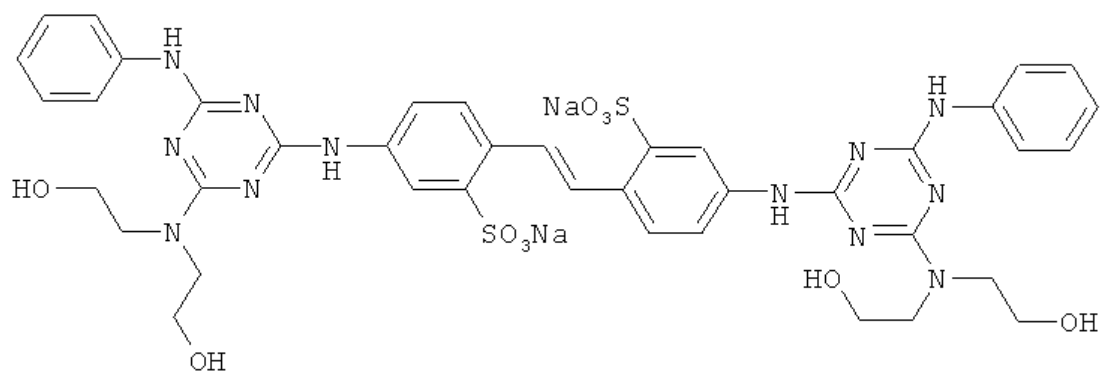
296,1 г (0,54 моль) смеси 4-аминобензойной и 2-аминобензойной кислот (1:1, масс./масс.) добавляли в виде 25 масс.% раствора в водную суспензию со стадии 1 в течение 45 мин. Величину рН поддерживали постоянной (рН=6,8) одновременным добавлением 10% раствора гидроксида натрия, в то же время постепенно увеличивая температуру
30 до 60°C. Затем реакционную массу перемешивали при температуре 60°C и рН 6,8 до полного расходования раствора гидроксида натрия.

Стадия 3: Реакция интермедиата стадии 2 с диэтаноламином

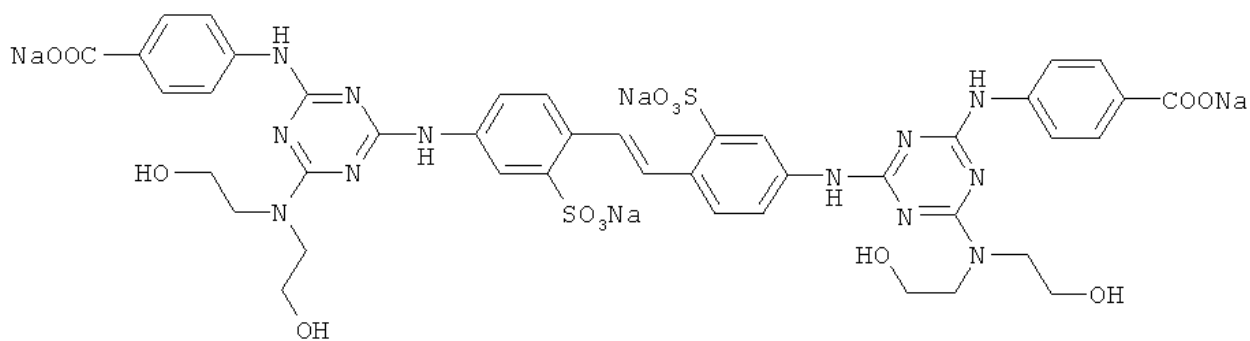
67,8 г (0,54 моль) диэтаноламина добавляли в водную суспензию со стадии 2 в течение 20 минут. Величину рН поддерживали постоянной (рН=8) одновременным добавлением 10% раствора гидроксида натрия, в то же время постепенно увеличивая температуру
40 до 100°C. Затем реакционную массу перемешивали при температуре 100°C и рН 8 в течение 3 часов. Полученный раствор охлаждали приблизительно до температуры 50°C и осветляли фильтрацией, после чего получали раствор смеси соединений 1 (25,9%), 2 (48,1%) и 3 (26%), как показаны ниже, с общим выходом 92,6%.

Были получены флуоресцентные отбеливающие агенты, такие как изображены ниже. Показанный ниже сравнительный FWA использовали в Примере применения.

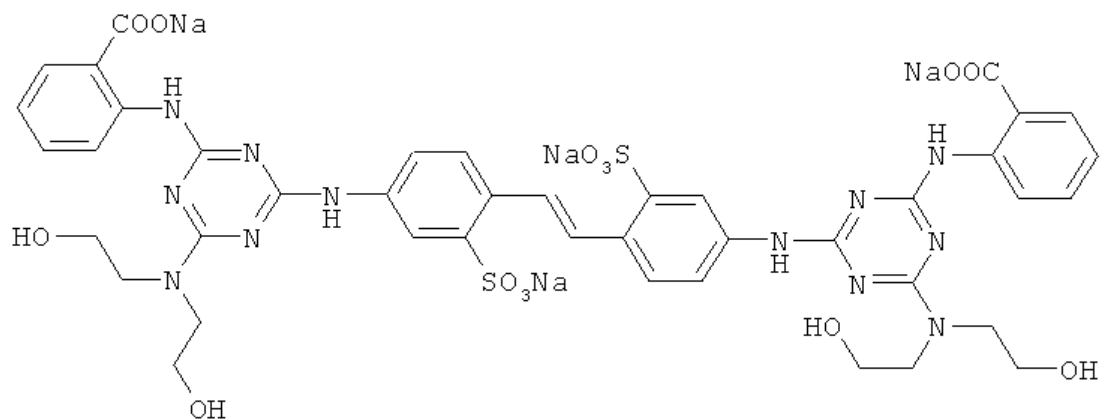
Сравнительный FWA



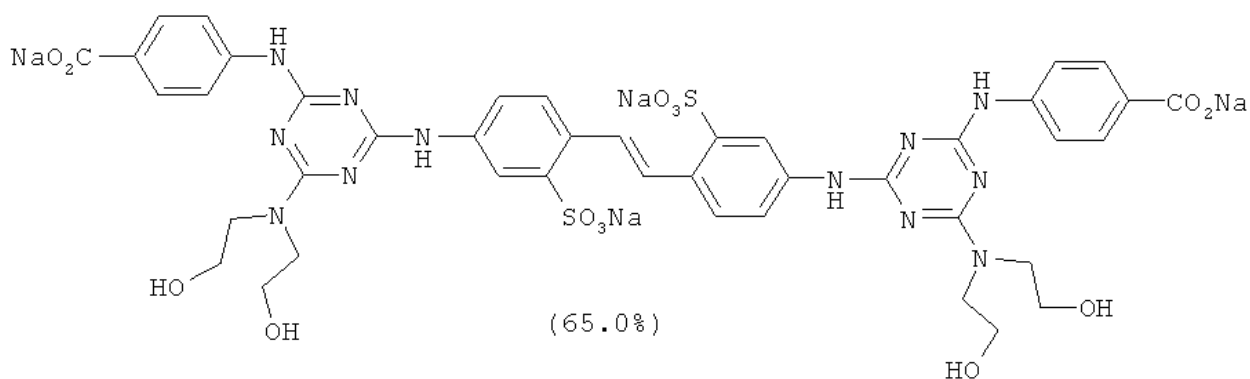
Пример 1

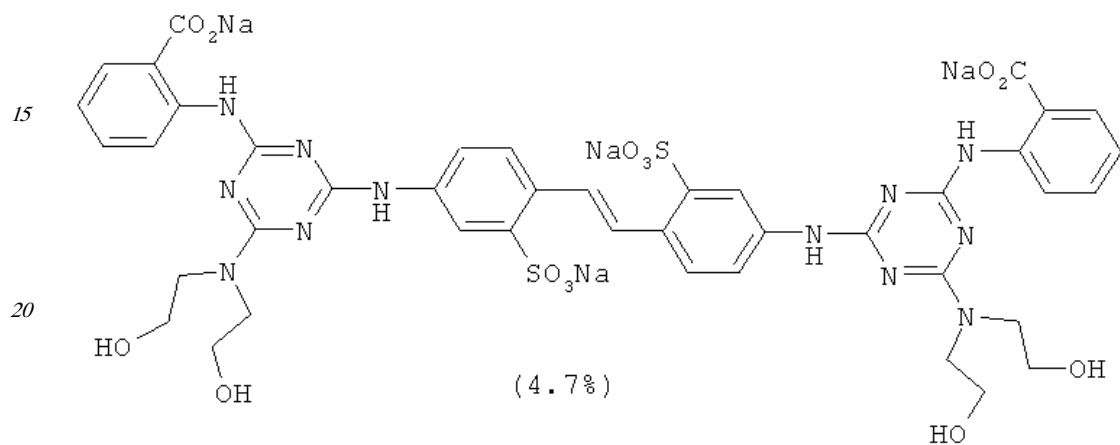
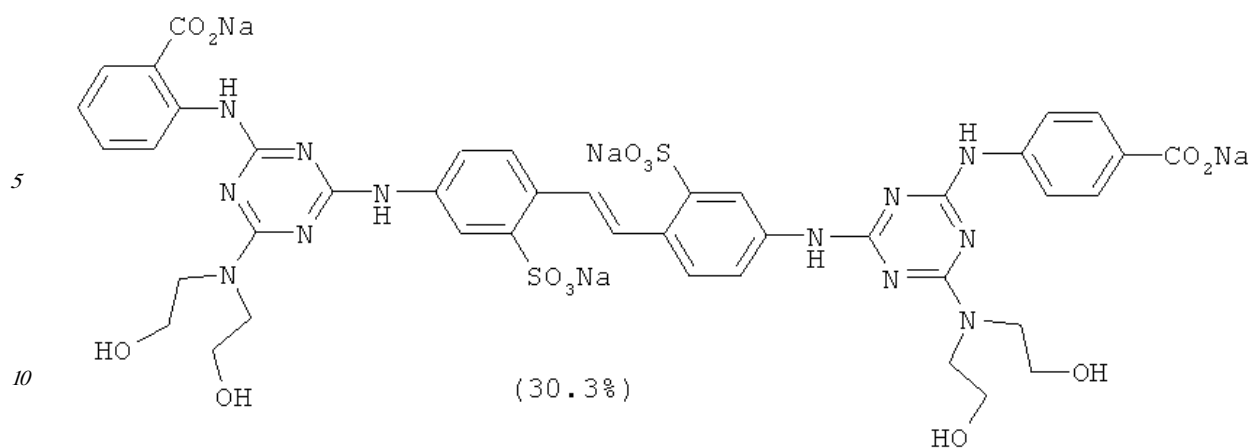


Пример 2

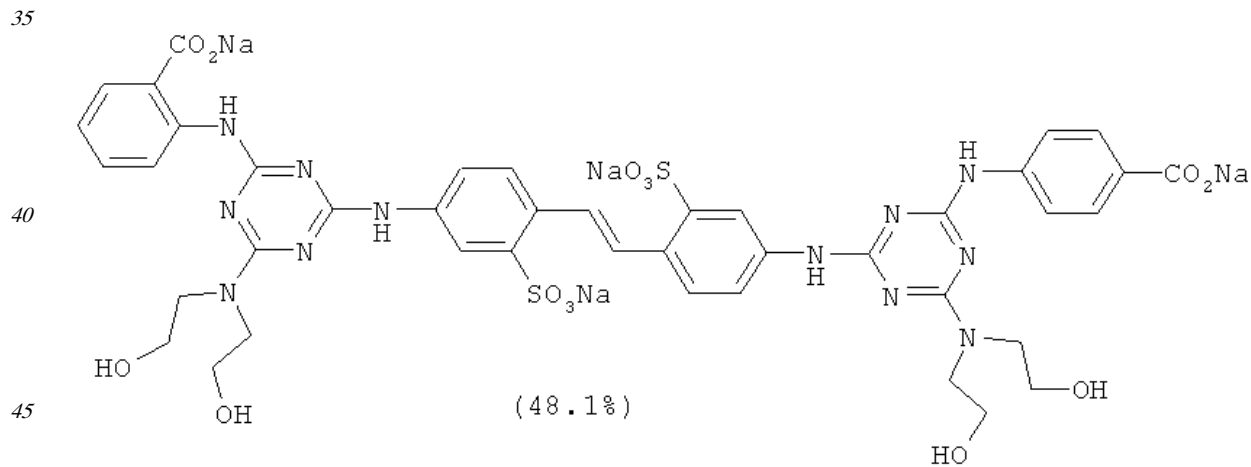
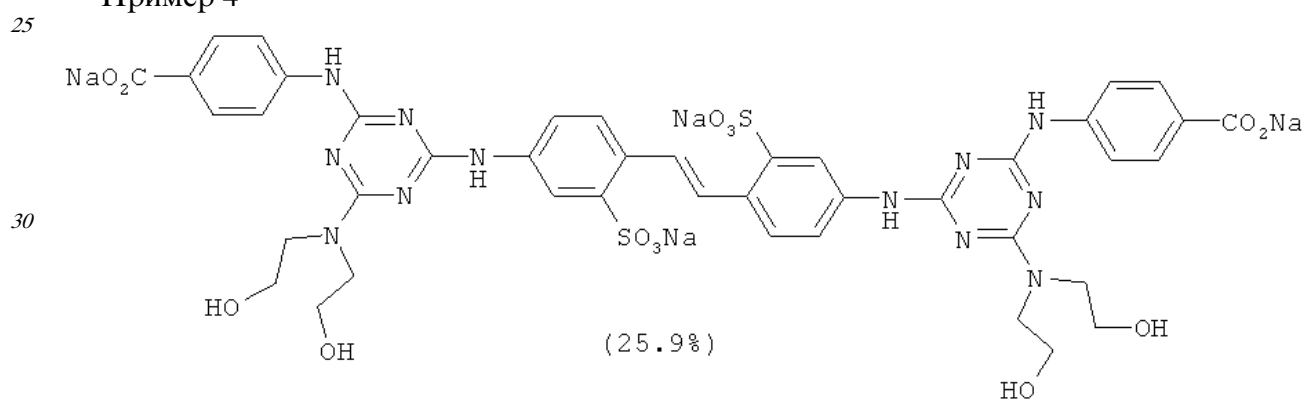


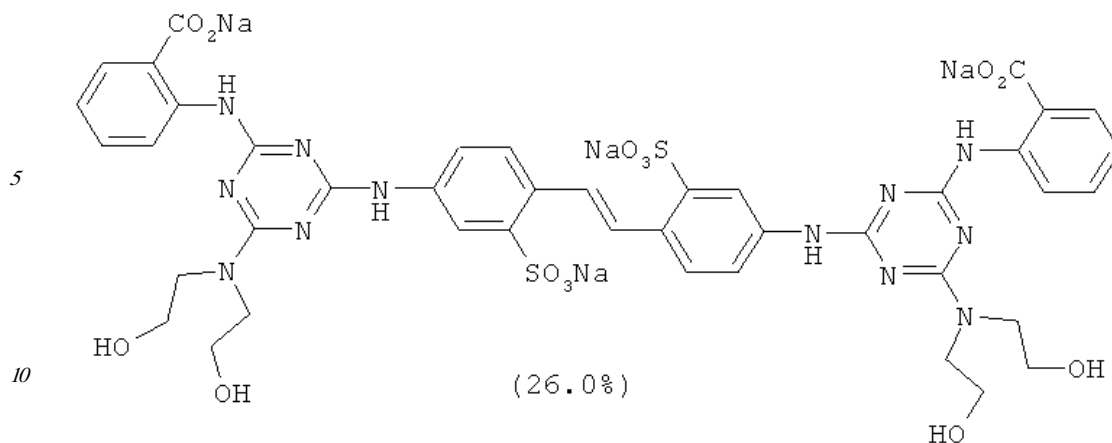
Пример 3





Пример 4





Эти флуоресцентные отбеливающие агенты и смеси использовали в следующем Примере применения.

Пример применения

Эффективность отбеливания флуоресцентных отбеливающих агентов и их смесей изучали, используя следующую методику испытаний.

Не содержащая древесины бумажная масса (суспензия целлюлозной массы) состояла из 85 частей (массовых частей) древесной массы и 30 частей длинных волокон со степенью измельчения 40° SR (Schopper-Riegler).

800 мл 0,625% соответствующей бумажной массы взвешивали в химическом стакане для приготовления вручную листа 5 г плотностью $\sim 120 \text{ г/м}^2$ для каждой экспериментальной серии. С помощью дистиллированной воды готовили раствор флуоресцентного отбеливающего агента с концентрацией 0,1 масс.%. Количества флуоресцентного отбеливающего агента, указанные в Таблице 1 ниже, получали добавлением соответствующего количества 0,1 масс.% раствора флуоресцентного отбеливающего агента с помощью пипетки в перемешиваемую суспензию целлюлозной массы, которую перемешивали в течение еще 10 минут после добавления флуоресцентного отбеливающего агента. Количества флуоресцентного отбеливающего агента в Таблице 1 рассчитаны для активного ингредиента в пересчете на 100 масс.% сухой целлюлозы.

На сетку листоформирующего устройства помещали влажную фильтровальную бумагу, на листоформирующее устройство наносили массу и фильтровали. Полученный вручную лист защищали с помощью дополнительного сухого фильтра, отжимали и сушили на каландре при температуре 100°C. После этого полученные вручную листы выдерживали в камере с контролируемой атмосферой в стандартных условиях в течение ночи и затем анализировали с помощью спектрофотометра Datascolor (ISO2469), определяя CIE, L*, a* и b*, при этом использовали источник освещения в соответствии со стандартом ISO2469.

Полученные результаты представлены в Таблице 1 и далее показаны на Фиг.1.

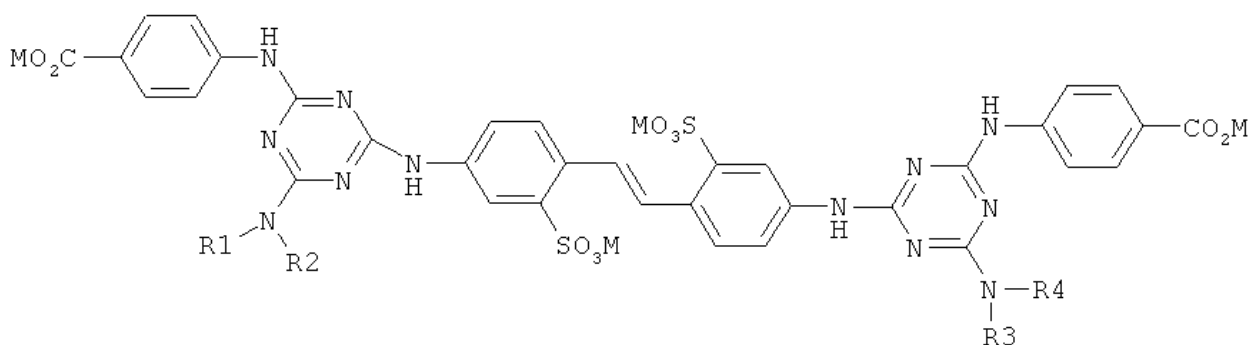
Таблица 1					
FWA	Количество (масс.%) FWA	Белизна CIE	L*	a*	b*
Пример 1	0,19	23,81	91,87	0,01	12,12
	0,28	26,58	91,96	0,05	11,58
	0,37	29,43	92,05	0,07	11,03
	0,46	32,11	92,20	0,04	10,30
Пример 2	0,19	22,34	91,85	-0,04	12,43
	0,28	27,45	92,02	0,03	11,43

5	Пример 3	0,37	29,54	92,04	0,02	11,18
		0,46	30,14	92,10	0,01	10,90
		0,19	23,84	91,87	0,02	12,12
		0,28	27,54	91,99	0,07	11,40
		0,37	30,14	92,05	0,10	10,88
10	Пример 4	0,46	31,76	92,09	0,08	10,55
		0,19	26,15	92,03	0,04	11,72
		0,28	29,36	92,09	0,10	11,07
		0,37	30,72	92,06	0,09	10,97
	Сравнительный FWA	0,46	31,05	92,03	0,10	10,67
		0,19	22,09	91,85	-0,05	12,48
		0,28	24,59	91,91	0,03	11,98
		0,37	26,60	91,96	0,06	11,69
		0,46	28,41	92,05	0,08	11,25

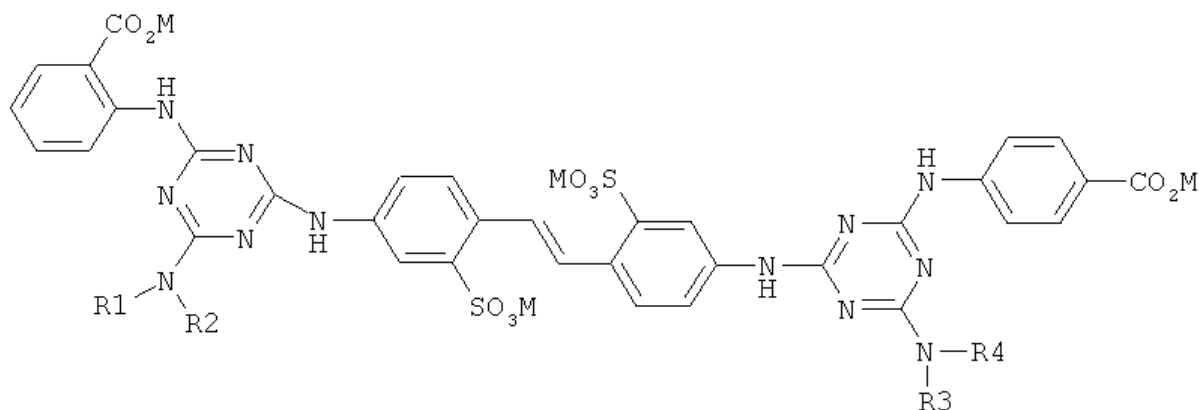
Таким образом, композиции флуоресцентных отбеливающих агентов согласно изобретению обладают лучшей эффективностью отбеливания, чем одиночные дисульфоновые флуоресцентные отбеливающие агенты.

Формула изобретения

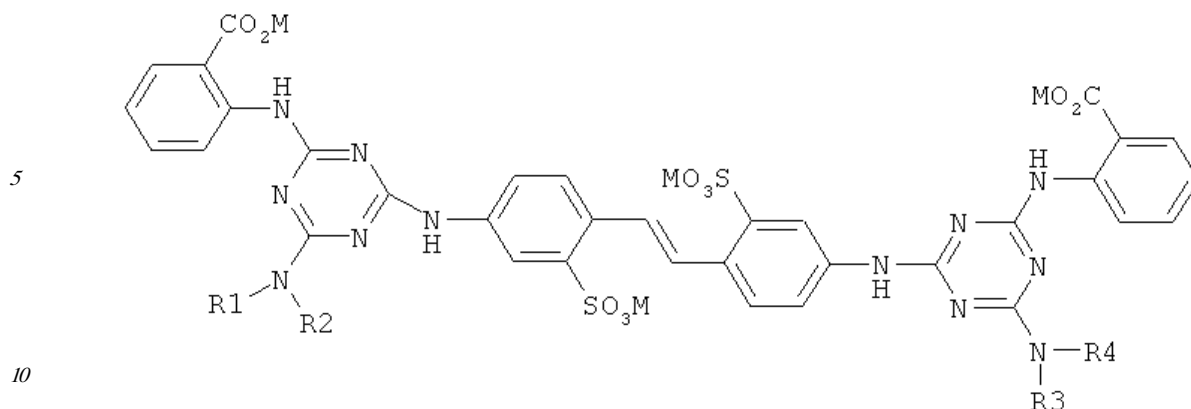
1. Композиция флуоресцентных отбеливающих агентов для оптического отбеливания бумаги или картона, содержащая по меньшей мере два флуоресцентных отбеливающих агента, выбранных из флуоресцентных отбеливающих агентов формулы (1), формулы (2) и формулы (3)



(1)



(2)



(3)

где

15 R_1 , R_2 , R_3 и R_4 независимо друг от друга представляют собой водород, цианогруппу, C_1 - C_4 -алкил, C_2 - C_4 -цианоалкил, C_2 - C_4 -гидроксиалкил или C_1 - C_4 -алкоксиалкил; или R_1 и R_2 либо R_3 и R_4 независимо друг от друга вместе с атомом N образуют морфолиновое, пиперидиновое или пирролидиновое кольцо; или $-(CH_2)_I-SO_3M$, где I равен 1, 2 или 3; или $-(CH_2)_i-COOR$, $-(CH_2)_i-CONHR$, $-(CH_2)_i-OR$, где i является целым числом от 1 до 4, R представляет собой C_1 - C_3 -алкил или имеет то же значение, что и M;

M представляет собой водород или один эквивалент катиона, в частности, Li, Na, K, Ca, Mg, аммоний или аммоний, который является моно-, ди-, три- или тетразамещенным C_1 - C_4 -алкилом или C_2 - C_4 -гидроксиалкилом.

25 2. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что R_1 , R_2 , R_3 и R_4 независимо друг от друга представляют собой C_2 - C_4 -гидроксиалкил или C_1 - C_4 -алкоксиалкил.

3. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что R_1 , R_2 , R_3 и R_4 представляют собой гидроксиэтил.

30 4. Композиция по п.2, отличающаяся тем, что R_1 , R_2 , R_3 и R_4 представляют собой гидроксиэтил.

5. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что содержит флуоресцентные отбеливающие агенты формулы (1), формулы (2) и формулы (3).

35 6. Композиция по п.2, отличающаяся тем, что содержит флуоресцентные отбеливающие агенты формулы (1), формулы (2) и формулы (3).

7. Композиция по п.3, отличающаяся тем, что содержит флуоресцентные отбеливающие агенты формулы (1), формулы (2) и формулы (3).

8. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что содержит по меньшей мере один флуоресцентный отбеливающий агент формулы (1) в количестве от 0 до 99 масс.%, по меньшей мере один флуоресцентный отбеливающий агент формулы (2) в количестве от 0 до 99 масс.% и по меньшей мере один флуоресцентный отбеливающий агент формулы (3) в количестве от 0 до 99 масс.%, в каждом случае на основе 100 масс.% общего количества соединений формул (1), (2) и/или (3).

45 9. Композиция по любому из пп.2-7, отличающаяся тем, что содержит по меньшей мере один флуоресцентный отбеливающий агент формулы (1) в количестве от 0 до 99 масс.%, по меньшей мере один флуоресцентный отбеливающий агент формулы (2) в количестве от 0 до 99 масс.% и по меньшей мере один флуоресцентный отбеливающий агент формулы (3) в количестве от 0 до 99 масс.%, в каждом случае на основе 100 масс.%

общего количества соединений формул (1), (2) и/или (3).

10. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что содержит воду, в частности, в количестве от 20 до 90 масс.%, на основе 100 масс.% общего количества флуоресцентных отбеливающих агентов и воды.

5 11. Композиция по п.2, отличающаяся тем, что содержит воду, в частности, в количестве от 20 до 90 масс.%, на основе 100 масс.% общего количества флуоресцентных отбеливающих агентов и воды.

10 12. Композиция по п.3, отличающаяся тем, что содержит воду, в частности, в количестве от 20 до 90 масс.%, на основе 100 масс.% общего количества флуоресцентных отбеливающих агентов и воды.

13. Композиция по п.4, отличающаяся тем, что содержит воду, в частности, в количестве от 20 до 90 масс.%, на основе 100 масс.% общего количества флуоресцентных отбеливающих агентов и воды.

15 14. Композиция по п.5, отличающаяся тем, что содержит воду, в частности, в количестве от 20 до 90 масс.%, на основе 100 масс.% общего количества флуоресцентных отбеливающих агентов и воды.

15 15. Композиция по п.6, отличающаяся тем, что содержит воду, в частности, в количестве от 20 до 90 масс.%, на основе 100 масс.% общего количества флуоресцентных отбеливающих агентов и воды.

20 16. Композиция по п.7 или 8, отличающаяся тем, что содержит воду, в частности, в количестве от 20 до 90 масс.%, на основе 100 масс.% общего количества флуоресцентных отбеливающих агентов и воды.

25 17. Композиция по любому из пп.10-15, отличающаяся тем, что композиция, содержащая воду, содержит менее 30 масс.%, в частности менее 20 масс.%, других компонентов.

30 18. Способ приготовления композиции по любому из предшествующих пунктов, включающий взаимодействие цианурхлорида с 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфоновой кислотой или ее солями, 2-аминобензойной кислотой, 4-аминобензойной кислотой и соответствующими замещенными алифатическими аминами или гетероциклическими соединениями.

19. Применение композиции по любому из пп. 1-17 для оптического отбеливания бумаги или картона.

20. Применение по п.19, при котором композицию используют в суспензии целлюлозной массы или в целлюлозной массе.

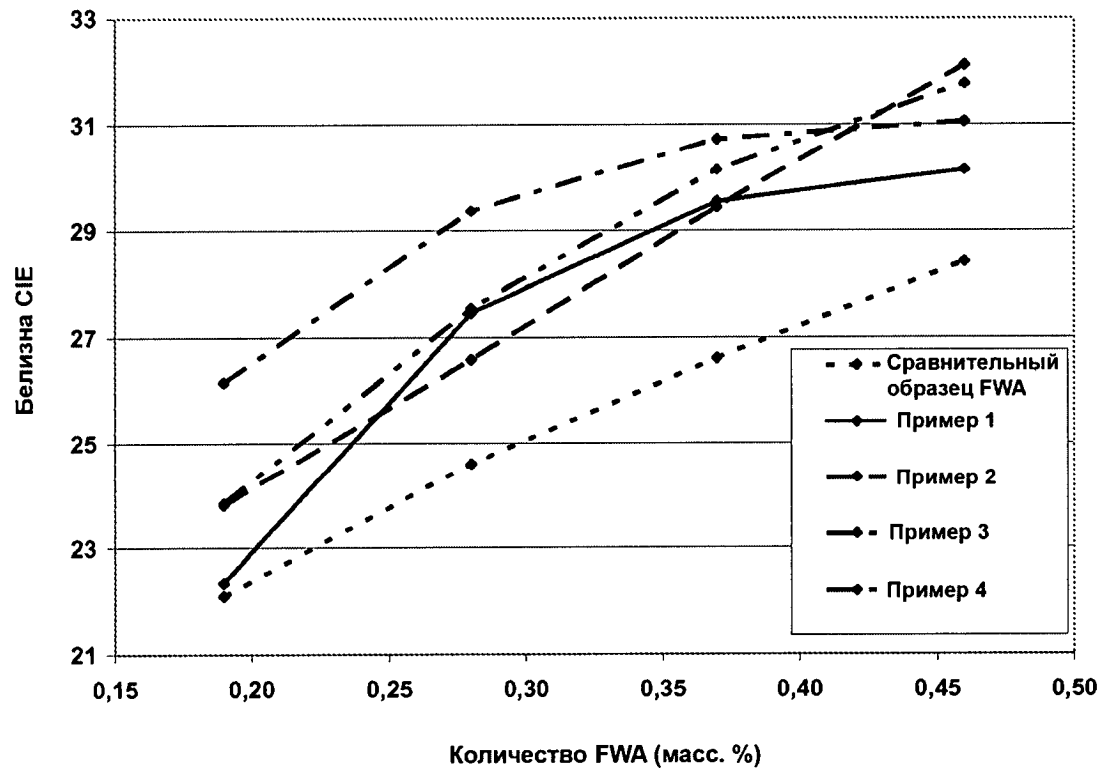
35 21. Применение по п.20, при котором композицию используют в целлюлозной массе, не содержащей древесины, или в целлюлозной массе, содержащей древесину, в частности в целлюлозной массе, содержащей древесину.

22. Применение по п.19 для оптического отбеливания бумаги на поверхности, в частности, путем покрытия или нанесения на клеильном прессе.

40 23. Способ отбеливания бумаги, включающий получение целлюлозной массы или суспензии целлюлозной массы, добавление композиции флуоресцентных отбеливающих агентов, охарактеризованной в любом из пп. 1-17, в целлюлозную массу или в суспензию целлюлозной массы, изготовление бумажного листа и сушку листа.

45 24. Способ по п.23, отличающийся тем, что композицию добавляют в целлюлозную массу или суспензию целлюлозной массы после разбавления водой и/или вспомогательными веществами.

25. Бумага, получаемая с использованием способа по п.23 или 24.



ФИГ. 1