



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 241 296 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
18.09.2002 Patentblatt 2002/38

(51) Int Cl.7: **D21C 9/10, D21H 21/32,
D21H 21/30**

(21) Anmeldenummer: **02003529.1**

(22) Anmeldetag: **15.02.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

- **Beyer, Mario, Dr.**
01737 Kurort Hartha (DE)
- **Koch, Helmut, Prof. Dr.**
01069 Dresden (DE)
- **Krasselt, Karsten, Dr.**
08491 Coschütz (DE)
- **Bäuerlich, Christian, Dr.**
01737 Kurort Hartha (DE)
- **Jakob, Harald, Dr.**
63594 Hasselroth (DE)
- **Süss, Hans Ulrich, Dr.**
63594 Hasselroth (DE)

(30) Priorität: **14.03.2001 DE 10112101**

(71) Anmelder: **Degussa AG**
40474 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **Fischer, Dr. Klaus**
01737 Grillenburg (DE)

(54) **Verfahren zur Weissgradstabilisierung ligninhaltiger Faserstoffmaterialien,
Stabilisatorzusammensetzung und damit stabilisierter Faserstoffmaterialien**

(57) Ligninhaltige Faserstoffmaterialien, insbesondere Papier und Karton, werden zwecks Minderung der lichtinduzierten Vergilbung mit Weißgradstabilisatoren ausgerüstet.

Erfindungsgemäß werden (i) Thiole mit mindestens einer zusätzlichen hydrophilen Gruppe aus der Reihe OH, NH₂, NHR¹, NR¹R², COOH, SO₃H und PO₃H₂ sowie Aminosäure-/Peptidstruktur (ii) Thiole mit einer CC-Doppelbindung (iii) oder heteroaromatische Thiole und (iv), heteroaromatische Disulfide oder Polysulfide

als Weißgradstabilisator eingesetzt. Vorteilhaft werden zusätzlich HALS-Lichtstabilisatoren und/oder UV-Stabilisatoren eingesetzt. Die Stabilität wird durch einen TiO₂-haltigen Strich auf dem Faserstoffmaterial weiter erhöht.

Gegenstand der Erfindung sind ferner Stabilisatorzusammensetzungen und erfindungsgemäß stabilisierte Faserstoffmaterialien, enthaltend einen Weißgradstabilisator der Gruppe (i) bis (iv).

EP 1 241 296 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Weißgradstabilisierung ligninhaltiger Faserstoffmaterialien, insbesondere Papier und Pappe aus mechanisch erzeugten Faserstoffen, insbesondere Holzstoff, gegen lichtinduzierte Vergilbung. Das Verfahren umfasst den Einsatz eines schwefelhaltigen Weißgradstabilisators. Die Erfindung richtet sich ferner auf erfindungsgemäß erhältliche weißgradstabilisierte ligninhaltige Faserstoffmaterialien sowie auf eine Stabilisatorzusammensetzung.

[0002] Die geringe Weißgradstabilität ligninhaltiger Hochausbeute-Faserstoffmaterialien, wie sie unter Einsatz mechanisch erzeugter Faserstoffe, insbesondere also thermomechanisch (TMP), chemo-thermomechanisch (CTMP) oder durch Steingemahlung von Holz (SGW) erzeugte Faserstoffe erhältlich sind, ist ein schwerwiegendes Hindernis, derart gewonnene Hochausbeute-Faserstoffe, insbesondere Holzstoffe, zur Herstellung hochveredelten Papier- und Kartonprodukte einzusetzen. Besonders gebleichte ligninhaltige Holz- und Zellstoffe sind hochgradig anfällig für lichtinduzierte Vergilbung.

[0003] Über Ursachen und die Verhütung der lichtinduzierten Vergilbung von Zellstoffen berichtet J. S. Gratzl in "Das Papier" 39/10 A (1985), Seiten V16 bis V23. Zur Erhöhung des Weißgrades und Verbesserung der Lichtbeständigkeit von Zellstoffen, insbesondere ligninreichen Hochausbeute Zellstoffen, eignen sich reduktive Maßnahmen, wie eine Behandlung des Zellstoffs mit Natriumborborat oder die Verwendung einer Kombination aus Formaldehyd mit einem Dithionitsalz oder Zugabe von Zinn(II)-Salzen. Die Neigung zur Vergilbung kann ferner durch die Verwendung eines UV-Filters, beispielsweise eines 2-Hydroxybenzophenons oder 2-Hydroxybenzotriazols wirksam vermindert werden.

[0004] Im Rahmen mechanistischer Untersuchungen von Dian Yan Lee et al. (Holzforschung 45 (1991) suppl. Seiten 15 bis 20) wurde festgestellt, dass 1-Thioglycerin, sowohl bei der Bleiche als auch Weißgradstabilisierung mechanisch erzeugter Faserstoffe in gewissem Umfang wirksam ist. Nachteilig an Thioglycerin ist dessen niedrige Molmasse und damit auch sein unangenehmer Geruch, der einer praktischen Anwendung entgegensteht. C. Heitner ("Pulp Bleaching-Principles and Practice", C. W. Dence, D. W. Reeve, eds., TAPPI PRESS, Atlanta, 1996, Seiten 183 bis 211) gibt einen Überblick über den Stand der Technik zur Vergilbung ligninhaltiger Faserstoffe. Berichtet wird über den Einsatz von Phosphiten, UV-Absorbern, und Radikalfängern, wie Ascorbinsäure, Thiolen und Thioethern. Es wird in der WO 99/05108 festgestellt, dass die in diesem Dokument genannten Stoffe noch keine ausreichende und praktisch anwendbare Lösung zur Verminderung der lichtinduzierten Vergilbung darstellen.

[0005] Gemäß einer weiteren Untersuchung zur licht- und wärmeinduzierten Vergilbung von Faserstoffen (M. Beyer, Ch. Bäurich und K. Fischer in "Das Papier", Heft 10A (1995), Seiten V8 bis V14) lässt sich der Vergilbung durch gezieltes Aufbringen einer Kombination von Ascorbinsäure mit einer eine Thiolgruppe enthaltenden Verbindung entgegenwirken. Eine weitere Verbesserung wird dadurch erzielt, dass auf ein die genannte Kombination enthaltendes Papier ein Pigmentstrich aufgetragen wird. Diesem Dokument lässt sich nicht entnehmen, welche Struktur das Thiol aufweisen muss, um eine effektive Vergilbungsresistenz zu bewirken.

[0006] Gemäß US Patent 5,942,567 lässt sich das Vergilben von Gießharzen durch den Einsatz einer Kombination aus einem phenolischen Antioxidans und einer nicht-aromatischen Thiolverbindung vermindern. Bei den Thiolen handelt es sich um Alkylmercaptane, wie insbesondere Hexylmercaptan, Dithioglykol und 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, welche alle geruchsbelästigend sind. Ein Hinweis auf den Einsatz einer derartigen Kombination als Weißgradstabilisator für ligninhaltige Faserstoffmaterialien, wie Papier, lässt sich diesem Dokument nicht entnehmen.

[0007] Das US Patent 6,059,927 lehrt ein Verfahren zur Weißgradstabilisierung von mechanisch erzeugten gebleichten Holzstoffen. Hierzu wird in die Masse des Holzstoffs eine Kombination aus einer wässrigen Formaldehydlösung mit einem Carbonat eingesetzt; eine weitere Steigerung der Vergilbungsresistenz wird durch den Einsatz eines Polyethylenglykol-bisthiols bewirkt, wobei als Thiolverbindung ausschließlich Polyethylenglykolbisthiolactat und Polyethylenglykol-bisthioglykolat genannt werden. Die Einsatzmenge dieser Thiole liegt im Bereich von 2 bis 6 Gew.-%, bezogen auf den Holzstoff. Nachteilig an diesem Verfahren ist die hohe Einsatzmenge an den genannten Bisthiolen. Diesem Dokument lässt sich kein Hinweis entnehmen, wonach diese Bisthiole in Abwesenheit von Formaldehyd und Carbonat zur Weißgradstabilisierung eingesetzt werden können.

[0008] Untersuchungen von B. J. W. Cole et al. (Journal of Wood Chemistry and Technology, 20 (1), 1 - 17 (2000)) zum Bleichen und zur Photostabilisierung von Hochausbeute-Faserstoffen zeigen, dass Ethylenglykol-bismercaptacetat (=Ethylenglykol-dithioglykolat) eine bleichende und stabilisierende Wirkung ausübt, wohingegen Pentaerythritol-tetrathioglykolat bleichunwirksam ist und im untersuchten System nur zu einer geringen Entfärbung führt.

[0009] Eine wirksame Weißgradstabilisierung von TMP- und CTMP-Faserstoffen, bzw. daraus hergestellten Papieren, wird gemäß WO 99/05108 durch den Einsatz von Derivaten von 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-ol und ausgewählten Hydroxylaminsalzen bewirkt. Durch den zusätzlichen Einsatz von Coadditiven, wie UV-Absorbern, Antioxidantien, Nitronen, Fluoreszenzaufhellern und schwefelhaltigen Stabilisatoren wird die Wirkung erhöht. Bei den schwefelhaltigen Stabilisatoren, welche nur in Verbindung mit einem N-Oxid- oder Hydroxylamin-Lichtstabilisator zum Einsatz gelangten, handelt es sich um Verbindungen mit einer Thiol- oder Thioethergruppe. Genannt werden folgende Thiole, bei welchen es sich überwiegend um geruchsbelästigende Verbindungen handelt: Thioglycerin, Dithiothreitol, 2,2'-

Oxydiethanthiol, 2-(2'-Methoxyethoxy)-ethanthiol, Thioglykolsäure, 2- und 3-Mercaptopropionsäure und deren Na-Salze, Diester der genannten Mercaptocarbonsäure mit Ethylenglycol und Polyethylenglycol und Trimethylolpropan-tri(3-mercaptopropionat).

[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein weiteres Verfahren zur Weißgradstabilisierung ligninhaltiger Faserstoffmaterialien gegen lichtinduzierte Vergilbung sowie damit erhältliches Papier und Karton mit verbesserter Vergilbungsresistenz aufzuzeigen. Gemäß einer weiteren Aufgabe sollten die erfindungsgemäß zu verwendenden Weißgradstabilisatoren möglichst geruchsarm sein und allein, insbesondere aber in Kombination mit anderen bekannten Weißgradstabilisatoren oder Coadditiven bei möglichst niedriger Gesamtkonzentration an Additiven eine hohe Wirksamkeit zeigen. Eine weitere Aufgabe richtet sich auf die Bereitstellung einer einen oder mehrere Weißgradstabilisatoren enthaltenden Zusammensetzung, deren Einsatz in der Masse des Faserstoffes oder in einem Mittel zur Imprägnierung oder Beschichtung, wie einer Leimung oder einem sogenannten Strich, des Faserstoffmaterials zu einer hohen Weißgradstabilisierung führt.

[0011] Diese Aufgaben, sowie weitere Aufgaben, wie sie sich aus der weiteren Beschreibung ergeben, werden durch die in den Ansprüchen definierte Erfindung gelöst. Erfindungsgemäß wird bei der Herstellung des Faserstoffmaterials, insbesondere also Papier und Karton, ein Weißgradstabilisator aus der Reihe der (i) Thiole, welche mindestens eine aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundene Thiolgruppe und zusätzlich mindestens eine weitere hydrophile Gruppe aus der Reihe -OH, -NH₂, -NHR¹, -NR¹R², wobei R¹ und R² für C₁- bis C₄- Alkyl oder C₂ bis C₄-Hydroxyalkyl, wie Hydroxyethyl und Dihydroxypropyl, C₂- bis C₄-Alkanoyl- oder -Hydroxyalkanoyl, oder zusammen für Cycloalkyl stehen, -COOH, -SO₃H und -PO₃H₂ sowie Salze der Säure und Basefunktion aufweisen, (ii) Thiole, welche mindestens eine aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundene Thiolgruppe und zusätzlich mindestens eine CC-Doppelbindung aufweisen (iii) Thiole, welche mindestens eine an einem Heteroaromaten gebundene Thiolgruppe aufweisen, und (iv) Di- und Polysulfide mit mindestens einem an der Di/Polysulfidgruppe gebundenen Heteroaromaten einsetzt, wobei Thio-glycerin, Dithiothreitol Mercaptoessigsäure, 2- und 3-Mercaptopropionsäure, und deren Salze als Weißgradstabilisator ausgenommen sind.nd.

[0012] Unter dem Begriff "ligninhaltige Faserstoffmaterialien" werden alle Materialien verstanden, welche als wesentlichen Bestandteil einen ligninhaltigen Faserstoff enthalten. Bei den Faserstoffen handelt es sich insbesondere um ligninhaltige Holzstoffe, jedoch sind auch ligninhaltige Zellstoffe dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglich. Eine Stabilisierung des Weißgrades und damit Verhinderung der Vergilbung ist insbesondere bei sogenannten Hochausbeute-Holzstoffen, welche thermomechanisch (TMP) oder chemothermomechanisch (CTMP) oder durch Steinhahlung (SGW) gewonnen werden, von technischer Bedeutung. Bei den genannten Rohstoffen handelt es sich um preiswerte Rohstoffe, welche bei ausreichender Weißgradstabilisierung, sowhol in Papieren mittlerer Qualität als auch in qualitativ hochwertigen Papieren und Kartonen Einsatz finden können. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich auch in besonderer Weise zur Weißgradstabilisierung von gebleichten Holzstoffen, welche ohne Stabilisierung in besonderer Weise zur Vergilbung neigen.

[0013] Erfindungsgemäß läßt sich der Vergilbungswiderstand ligninhaltiger Faserstoffe sowie der daraus hergestellten Materialien erhöhen und damit der Weißgrad stabilisieren, wenn eine erfindungsgemäße Thiolverbindung in wirksamer Menge bei der Herstellung der Faserstoffmaterials eingesetzt wird. Die Einsatzmenge richtet sich nach dem gewünschten Stabilisierungsgrad und danach, ob und in welchem Umfang weitere Weißgradstabilisatoren und/oder Coadditive bei der Herstellung des Faserstoffmaterials eingesetzt werden. Üblicherweise liegt die Einsatzmenge an erfindungsgemäßer Thioverbindung im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf den trockenen Faserstoff.

[0014] Bei den erfindungsgemäßen Weißgradstabilisatoren aus der Gruppe (i) handelt es sich um Thiole, welche mindestens eine aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundene Thiolgruppe und zusätzlich mindestens eine anspruchsgemäße hydrophile Gruppe aufweisen. Derartige Thiole können unterschiedliche Strukturen aufweisen, wie beispielsweise:

[0015] Mercaptoalkohole der allgemeinen Formel (HS)_mX(OH)_n, worin X für einen gegebenenfalls alkylsubstituierten Cycloaliphaten, einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 20 C-Atomen, insbesondere 5 bis 8 C-Atomen, und m und n für eine ganze Zahl von 1 bis 5 stehen. Beispiele sind Di-, Tri- und Tetrathiopentite und -hexite.

[0016] Mercaptoalkohole der allgemeinen Formel (HS)_mY(OH)_n, worin Y für einen durch eine -O-, -S-, -NH- oder N-Alkyl-Brücke ein- oder mehrfach unterbrochenen cycloaliphatischen, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit insgesamt 4 bis 20 C-Atomen steht und m und n die vorgenannten Bedeutung haben. Beispiele sind Reaktionsprodukte von mehrwertigen Alkoholen mit Ethylensulfid oder einem Mercaptoalkylhalogenid, wobei mindestens eine Hydroxylgruppe am Kohlenwasserstoffrest verbleibt.

[0017] Mercaptoalkohole der allgemeinen Formel (HS(CH₂)_p-COO)_mZ(OH)_n, worin Z die Bedeutung von X oder Y hat oder eine polymere Kohlenwasserstoffkette darstellt, m und n die vorgenannte Bedeutung hat oder im Falle eines polymeren Gerüsts auch die genannten Werte weit überschreiten kann und p für 1 oder 2 steht, wobei die Mercapto-gruppe innen- oder endständig gebundenen sein können. Vorzugsweise handelt es sich um einen Ester eines mehrwertigen Alkohols wie Ethylenglykol, Di-, Tri- und Polyethylenglykol, Propan-1,2 und -1,3-diol, Butan-1,4-diol, Hexan-

1,2,6-triol, Trimethylolethan (TME), Trimethylolpropan (TMP), Erythritol, Pentaerythritol (Penta), Di-TME, Di-TMP, Di-Penta, Zuckeralkohole, Zuckersäuren und Lactone davon mit einer Mercapto-carbonsäure aus der Reihe Mercaptoessigsäure (= Thioglykolsäure), 2- und 3-Mercaptopropionsäure, Mono- und Dimercaptobernsteinsäure. Der mehrwertige Alkohol kann auch mit einer anderen als den vorgenannten Mercapto-carbonsäuren teilweise verestert sein. Bei den polymeren Alkoholen, welche mit einer Mercapto-carbonsäure verestert sind handelt es sich beispielsweise um ein

[0018] Besonders geeignete Mercaptoalkohole der zuvor genannten Art sind der Di- oder Triester des Pentaerythritols mit Mercaptoessigsäure oder 1 oder 2- Mercaptopropionsäure, insbesondere Pentaerythritol-trithiolglykolat, sowie der Di-, Tri- oder Tetraester eines Pentitols oder Hexitols, insbesondere Sorbitol-tetrathiolglykolat. Es wurde gefunden, dass derartige Verbindungen eine wesentlich bessere Wirkung als Weißgradstabilisator aufweisen als vorbekannte ähnlich strukturierte Verbindungen, welche aber keine freie Hydroxylgruppe mehr aufweisen.

[0019] Stabilisierend wirken auch Mercaptoamine, welche an einem linearen, cycloaliphatisch oder verzweigten, Kohlenstoffgerüst, das durch -O-, -S-, -NH- oder N-Alkyl ein- oder mehrfach unterbrochen sein kann, als hydrophile Gruppe(n), mindestens eine NH_2 -, NHR^1 - oder NR^1R^2 -Gruppe enthalten, wobei R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können und für eine niedere Alkylgruppe, wie Methy, Ethyl, Propyl, Hydroxyethyl, Hydroxypropyl oder Dihydroxypropyl miteinander stehen oder verbunden sein können. Beispiele sind N-Mercaptoethyl-diethylentriamin und N-Mercaptoethyl-diethanolamin, sowie Salze dieser Amine.

[0020] Thiole mit einer Säurefunktion als hydrophiler Gruppe sind beispielhaft Mercaptobernsteinsäure, Dimercaptobernsteinsäure, Mercaptopropansulfonsäure, Mercaptoethylaminomethanphosphonsäure. Wirksam sind auch Salze, insbesondere Alkalisalze, der genannten Säure.

[0021] Eine besonders bevorzugte Gruppe von Thiolen der Gruppe (i) sind Mercaptoaminosäuren, wie insbesondere Cystein, N-acylierte Mercaptoaminosäuren, wie Acetylcystein, und Di- und Oligopeptide mit mindestens einer mercaptogruppenhaltigen Aminosäure. Ein besonders guter Weißgradstabilisator, der zudem völlig geruchsfrei und besonders mit Costabilisatoren hochwirksam ist, ist das Tripeptid Glutathion (γ -Glutamylcysteinylglycin).

[0022] Es wurde festgestellt, dass die vergilbungshemmende Wirkung von Mercaptoverbindungen durch zusätzlich mindestens eine olefinische CC-Doppelbindung gesteigert wird (Gruppe (ii)). Vorzugsweise handelt es sich um Verbindungen, welche eine Allylstruktur aufweisen. Beispiele sind Ester von Allylalkohol oder Zimtalkohol mit einer Mercapto-carbonsäure mit 2 bis 4 C-Atomen, wie Thioglykolsäure, Thiomilchsäure und Mercaptobernsteinsäure.

[0023] Überraschenderweise erwiesen sich Thiole, welche mindestens eine Mercapto-Gruppe an einem Heteroaromaten enthalten als wirksame Vergilbungshemmer (Gruppe (iii)). Bei den Heteroaromaten handelt es sich um 5- und 6-gliedrige Heteroaromaten mit gegebenenfalls einen annellierten anderen aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem. Sie weisen ein, zwei oder drei Heteroatome aus der Reihe O, S und N auf, wobei Ringe mit zwei oder drei Heteroatomen bevorzugt sind, wie aus der Reihe s-Triazin, Thiadiazol, Thiazol, Diazol. Derartige Heteroaromaten enthalten außer mindestens einer Mercapto-Gruppe gegebenenfalls eine oder zwei Amino- oder alkylierte Aminogruppen, Alkylmercapto- oder Alkoxygruppen. Besonders bevorzugt handelt es sich um Monomercapto-diamino-s-triazin und Dimercapto-amino-triazin, wobei Aminogruppen mit einer oder zwei C_1 - bis C_3 -Alkylgruppen oder Allylgruppen substituiert oder Teil eines fünf- oder sechsgliedrigen Rings sein können. Beispiele sind: 2-Mercapto-4-allylamino-6-diethylamino-s-triazin, 2,4-Dimercapto-6-allylamino-s-triazin und 2-Mercapto-4-ethylamino-6-morpholino-s-triazin. Schließlich ist auch Trimercapto-s-triazin, insbesondere in Form eines Mono-, Di- und Trialkalisalzes weißgradstabilisierend. Die Mercapto-triazinverbindungen lassen sich in an sich bekannter Weise durch stufenweise Umsetzung von Cyanurchlorid mit einem bzw. zwei Aminen und Natriumhydrogensulfid gewinnen.

[0024] Weißgradstabilisatoren der Gruppe (iv) enthalten eine oder mehrere Di- oder Polysulfidgruppierungen an einem Heteroaromaten der bereits zuvor genannten Art oder zwischen zwei Heteroaromaten. Unter den Polysulfidgruppen werden auch Tri- und Tetrasulfide verstanden. Die zweite Funktion eines Polysulfids kann durch Wasserstoff oder Alkalimetall, oder durch Oligomeresierung absättigt sein.

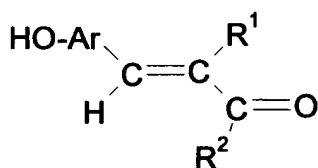
[0025] Beispiele sind 2,4-Di-polysulfido-6-diethylamino-s-triazin, Bis-2-methylamino-1,3,4-thiadiazin-5-yl-disulfid und Bis-[2,4-di(dialkylamino)-triazin-6-yl]tetrasulfid. Die Herstellung des Polysulfidotriazins erfolgt z. B. durch Umsetzung von 2-Diethylamino-4,6-dimercapto-s-triazin mit S_2Cl_2 in Petroläther; das Thiadiazinyldisulfid ist durch eine Oxidation des Methylamino-mercapto-1,3,4-thiadiazols mit H_2O_2 erhältlich, und das genannte Tetrasulfid durch Umsetzung der entsprechenden Bis(dialkylamino)-triazinylmercaptoverbindung mit S_2Cl_2 .

[0026] Die Wirkung erfindungsgemäß zu verwendender Weißgradstabilisatoren mit einer oder mehreren Thiolgruppen oder Di-/Polysulfidgruppen lässt sich durch die Mitverwendung bekannter Weißgradstabilisatoren bzw. Costabilisatoren steigern. Hierbei handelt es sich um Stoffe aus der Reihe der Lichtstabilisatoren, insbesondere solche aus der Reihe sterisch gehinderter Nitroxide und Hydroxylamine und Salze davon (= HALS-Stabilisatoren), UV-Absorber, Antioxidantien, Fluoreszenzaufheller, Radikalfänger, Metalldeaktivatoren, Phosphite, aromatischen Sulfide und anderen Reduktionsmittel als Thiole.

[0027] Bei den HALS-Lichtstabilisatoren handelt es sich um Verbindungen, wie sie beispielhaft in der WO 99/05108 und den US-Patenten 5,496,875 und 6,080,864 genannt werden. Geeignete Verbindungen sind z.B. 1-Oxyl-2,2,6,6-te-

tramethyl-4-hydroxypiperidin; 1-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidinium-chlorid oder gattungsgemäßer Carbonsäuresalz, wie Tetra(1-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidinium)ethylendiamintetraacetat; 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-alkyloxy-piperidin; Octadecyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinylicarbonat. Die Einsatzmenge derartiger Stabilisatoren liegt zweckmäßigerweise im Bereich von 0,01 bis 2 Gew.-%. Kombinationen erfindungsgemäßer Thiole, insbesondere solchen aus der Gruppe (i), wie Mercapto-carbonsäureester mehrwertiger Alkohole, thiolgruppenhaltige Aminosäuren oder Oligopeptide, mit HALS-Lichtstabilisatoren führen bezüglich der Weißgradstabilisierung zu einem synergistischen Effekt, so dass die Gesamtmenge an Stabilisatoren reduziert oder die Wirksamkeit mittels eines geringen Zusatzes eines HALS-Stabilisators, wie 0,02 bis 0,2 Gew.-%, nennenswert gesteigert werden kann.

[0028] Bei den UV-Absorbieren handelt es sich um bekannte Stoffe aus der Reihe der Benzotriazole und Benzophenone, wie 3-tert.-Butyl-4-hydroxy-5-(2H-benzotriazol-2-yl)-hydrozimtsäure und 2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert.-butylphenyl)-2H-benzotriazol; 2,4-Dihydroxybenzophenon und 2,2-Dihydroxy-4,4-dimethoxy-5,5-disulfobenzophenon-di-Na-Salz. Bei einer weiteren Klasse von UV-Absorbieren, die sich in Abwesenheit erfindungsgemäßer Weißgradstabilisatoren zur Weißgradstabilisierung von ligninhaltigen Faserstoffen eignen, handelt es sich um Stoffe mit dem Strukturelement der allgemeinen Formel:



worin bedeuten:

R¹: H, (C₁-C₁₂)-Alkanoyl, insbesondere Acetyl, Propionyl, n-Butanoyl; (C₁-C₁₂)Alkoxy-carbonyl, insbesondere -COOCH₃, -COOC₂H₅,

R²: (C₁-C₁₂)-Alkyl, linear oder verzweigt, insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, i-Propyl

Ar-OH: Hydroxysubstituierter Arylrest, wobei mindestens eine Hydroxylgruppe in ortho- oder para-Stellung des an der olefinischen Doppelbindung gebundenen Aromaten gebunden ist, zusätzlich weitere Substituenten, wie Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, i-Propyl, sek-Butyl, tert.-Butyl, Alkoxy, insbesondere Methoxy und Ethoxy, Phenyl, p(o)-Hydroxyphenyl, Benzoyl, -COOH und SO₃H am Aromaten gebunden sein können und wobei Ar für den Benzol- oder Naphthalinring steht.

[0029] Besonders geeignet sind 3-Methoxy-4-hydroxybenzylidenmalonsäureester und 3-(3-Methoxy-4-hydroxybenzyliden)pentan-2,4-dion.

[0030] Bei der Antioxidantien handelt es sich meistens um sterisch gehinderte Phenole, wie 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, hydroxylierte Thiodiphenylether, Triazine, wie 2,4-Bis(octylmercapto)-6-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin.

[0031] Phosphite und Phosphonite, insbesondere sterisch gehinderte Verbindungen, wie Tris(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphit, unterstützen die Weißgradstabilisierung, da sie als Peroxid- und Radikalfänger wirken.

[0032] Diverse Hydrazinderivate, wie Isophthaloyldihydrazid und N,N-Bis(salicyloyl)hydrazin sind als Metalldesaktivatoren wirksam. Eine weitere Klasse sind Komplexbildner aus der Reihe der Citrate, Gluconate, Ketosäuren, Aminocarbonsäuren, wie EDTA, DTPA und Phosphonate, wie Hydroxyethandiphosphonat (HEDP).

[0033] Bei den Fluoreszenzaufhellern handelt es sich insbesondere um bekannte Stoffe aus der Reihe der Stilben-derivate, wie 4,4'-(Diphenyl)-stilben und 4,4'-Bis-(triazinylamino)-stilben-2,2'-disulfonsäure.

[0034] Auch polymere Inhibitoren, wie Polyethylenglykol, Polyvinylpyrrolidon und Polytetrahydrofuran sind geeignete Costabilatoren.

[0035] Besonders bevorzugt werden ein oder mehrere erfindungsgemäße Thiole oder Di-/Polysulfide in Kombination mit einem HALS-Lichtstabilisator oder andere Radikalfänger und einem UV-Absorber aus der Reihe der Benzotriazole oder Benzophenone und gegebenenfalls zusätzlich oder alternativ einem Antioxidans, insbesondere ein sterisch gehindertes Phenol, eingesetzt, da hier eine synergistische Wirkung voll zur Geltung kommt. Beispiele für besonders wirksame Kombinationen sind: Glutathion oder Sorbittetrathiolglykolat, 2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxypiperidin-N-oxid oder ein Derivat hiervon und 2-(2-Hydroxyphenyl)-benzotriazol.

[0036] Ein oder mehrere erfindungsgemäß zu verwendende Weißgradstabilisatoren der Reihe der Thiole oder Di/

Polysulfide oder eine Kombination dieser Verbindung(en) mit einem oder mehreren Costabilisatoren aus der Reihe der zuvor genannten Stoffklassen können an verschiedenen Stellen des Herstellungsprozesses des Faserstoffmaterials zum Einsatz gelangen. Es ist möglich, den oder die Weißgradstabilisatoren und Costabilisatoren einzeln oder in Form einer Zusammensetzung der Masse des Faserstoffes, der z.B. in Form eines Pulps vorliegt, zuzusetzen. Die Zugabe ist z.B. vor, während oder nach einer gegebenenfalls durchgeführten Bleichstufe oder während der Entwässerung des Faserstoffmaterials möglich.

[0037] Bei einer alternativen und meist bevorzugten Ausführungsform wird der Weißgradstabilisator oder eine ihn enthaltene Zusammensetzung in Form einer Lösung oder Suspension auf das zumindest teilweise entwässerte Faserstoffmaterial aufgesprüht. An diesen Sprühprozess schließen sich dann die bei der Papier- und Kartonherstellung bekannten Leimungs- und/oder Beschichtungsstufen an.

[0038] Gemäß einer weiteren bevorzugten Alternative wird der erfindungsgemäß zu verwendende Weißgradstabilisator oder eine ihn enthaltene Zusammensetzung in das zur Leimung oder Beschichtung des Papiers oder Kartons verwendete Medium eingetragen und mit diesem auf das Fasermaterial aufgebracht.

Es wurde festgestellt, dass eine wesentliche Verstärkung des vergilbungshemmenden Effekts der erfindungsgemäß zu verwendenden Weißgradstabilisatoren und solche enthaltenden Zusammensetzung dadurch erzielt wird, dass nach dem Aufbringen des Weißgradstabilisators, beispielweise durch Imprägnierung oder zusammen mit dem Leimauftrag, ein pigmenthaltiger, insbesondere Titandioxid enthaltender Strich aufgebracht wird. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden der oder die Weißgradstabilisatoren und gegebenenfalls Costabilisatoren gemeinsam mit Titandioxid und gegebenenfalls anderen Bestandteilen einer Leimung oder Beschichtung auf das Faserstoffmaterial aufgetragen und in an sich bekannter Weise zum fertigen Papier oder Karton verarbeitet.

[0039] Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein weißgradstabilisiertes ligninhaltiges Faserstoffmaterial, insbesondere Papier und Karton aus mechanisch erzeugtem Holzstoff oder Hochausbeutezellstoff, welche gebleicht oder ungebleicht sein können, welche eine Weißgradstabilisator aus der Reihe der erfindungsgemäß zu verwendenden Thiole, Di- oder Polysulfide der Gruppen (i) bis (iv) enthält. Hierbei kann sich der Weißgradstabilisator sowohl in der Masse als auch in einer Leimung oder Beschichtung oder in einer durch Imprägnierung erzeugten Oberflächenschicht des Faserstoffmaterials befinden.

[0040] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführung des erfindungsgemäßen weißgradstabilisierten ligninhaltigen Faserstoffmaterials enthält dieses eine Beschichtung - hierbei kann es sich um die Leimung oder eine Beschichtung mit einer Streichfarbe handeln, welche Titandioxid enthält. Ein TiO_2 -Gehalt im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die getrocknete Beschichtung, führt zu einer bedeutenden Steigerung der Vergilbungsresistenz.

[0041] Wie bei der Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens ausführlich dargelegt wurde, können außer einem oder mehreren erfindungsgemäßen Weißgradstabilisatoren auch andere bekannte Weißgradstabilisatoren und/oder Costabilisatoren in der Masse des Faserstoffmaterials oder in einer Leimung oder Beschichtung auf diesem enthalten sein.

[0042] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung richtet sich auf eine Zusammensetzung, welche mindestens einen der erfindungsgemäß zu verwendenden Weißgradstabilisatoren aus der Gruppe (i) bis (iv) in einem wässrigen, organischen oder wässrigen-organischen sprüh- oder beschichtungsfähigen flüssigen oder pastösen Medium enthält. Vorzugsweise enthält die Zusammensetzung einen oder mehrere der zuvor beschriebenen bevorzugten Stabilisatoren. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung zusätzlich einen oder mehrere andere Weißgradstabilisatoren / Costabilisatoren aus der Reihe der Radikalfänger, wie HALS-Lichtstabilisatoren, Antioxidantien, UV-Absorber, Reduktionsmittel, Fluoreszenzaufheller, Metalldesaktivatoren, Phosphite und aromatischen Sulfide. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung die Kombination aus einem erfindungsgemäßen Weißgradstabilisator, einem HALS-Lichtstabilisator und/oder einem UV-Absorber und/oder einem Antioxidans. Beispiele solcher Zusammensetzungen sind bereits zuvor genannt worden. Zweckmäßigerweise enthält die Zusammenstellung mindestens einen erfindungsgemäßen Weißgradstabilisator, einen HALS-Lichtstabilisator und einen UV-Absorber in einem Gewichtsverhältnis von 1 zu (0,02 bis 0,5) zu (0,2 bis 2), insbesondere 1 zu (0,05 bis 0,2) zu (0,5 bis 2). Bei einer bevorzugten Zusammensetzung handelt es sich um eine Streichfarbe zur Beschichtung eines Faserstoffmaterials. Besonders bevorzugt enthält eine solche Streichfarbe neben üblichen Basisbestandteilen zwecks Weißgradstabilisierung eine Kombination aus mindestens einem erfindungsgemäßen Weißgradstabilisator, mindestens einen UV-Absorber und mindestens einen Radikalfänger.

[0043] Besonders bevorzugte Zusammensetzungen enthalten außer mindestens einem erfindungsgemäßen Weißgradstabilisator zusätzlich Titandioxid. Zusammensetzungen, welche für Leimungszwecke oder einen Schlußstrich verwendet werden, enthalten zusätzlich übliche Leimungskomponenten oder Bindemittel und weitere anorganische Pigmente, Zuschlagsstoffe und Dispergierhilfsmittel.

[0044] Durch die Erfindung werden der Fachwelt eine Vielzahl weiterer hochwirksamer Weißgradstabilisatoren zur Verhinderung der Vergilbung ligninhaltiger Faserstoffmaterialien, wie insbesondere Papier und Karton zur Verfügung gestellt. Die Weißgradstabilisatoren lassen sich allein, vorzugsweise jedoch in Kombination mit bekannten Weißgradstabilisatoren und/oder Costabilisatoren anwenden, wobei synergistische Effekte erzielt werden. Eine weitere Steige-

EP 1 241 296 A2

Die Vergilbungsrestistenz wird durch die zusätzliche Anwendung von Titandioxid in der Leimung oder in einem Strich bewirkt. Die erfindungsgemäßen Gegenstände ermöglichen es, mechanisch erzeugte Faserstoffe zur Herstellung hochwertigen Papieren und Kartonen einzusetzen, da die Gefahr einer lichtinduzierten Vergilbung durch den Einsatz erfindungsgemäßer Weißgradstabilisatoren maßgeblich gemindert wird.

[0045] Die Erfindung wird an Hand der nachfolgenden Beispiele verdeutlicht.

Beispiele

[0046] Als Papiergrundlage diente jeweils ein TCF-gebleichter Aspen-CTMP-Zellstoff mit 86 % Weißgrad

1. Einzelsubstanzen

Die in Tabelle 1 angegebenen Substanzen wurden in Form einer Lösung auf das Papier aufgetragen. Die Auftragsmenge betrug 1 Masse-% auf den Zellstoff berechnet. Nach dem Trocknen wurde bestrahlt. Bestrahlungsdauer 10h im Xenontestgerät, Stufe 2. Bestimmt wurde der Weißgrad (WG) (%) in Zeitabhängigkeit; hieraus ergibt sich der Weißgradverlust als Differenz (= dWG) des Weißgrades vor (=WG₀) und nach (WG_{10h}) der Bestrahlung oder als relativer Weißgradabfall dWG·100/WG₀.

Tabelle 1

Nummer	Stabilisator	WG ₀ (%) vor Bestrahlung	WG ₁₀ (%) nach 10h	WG ₀ - WG ₁₀
VB 1	kein	86	55	31
B 1	2-Diallylamino-4-(3'-Methoxypropyl)amino-6-mercapto-1,3,5-triazin	88	67	21
B 2	2-N-piperidino-4-Ethylamino-6-mercapto-1,3,5-triazin	87	65	22
B 3	2,2'-Bis-(5-Methylamino-1,3,4-thiadiazolyl)disulfid	81	61	20
VB 2	2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxypiperidin-N-oxid (ist gefärbt!)	78	56	22
B 4	Sorbitoltetrathioglycolat	83	58	25
B 5	Pentaerythritoltriatioglykolat	83	58	25
VB 3	Pentaerythrittetraathioglykolat	86	54	32

Die Beispiele 1 bis 5 zeigen die gute Wirkung erfindungsgemäßer Thiole. Die Wirkung ist gleich oder besser als jene des HALS-Stabilisators des Vergleichsbeispiels VB 2. Der Vergleich des Beispiels 5 mit Vergleichsbeispiel VB 3 zeigt den unerwarteten Einfluss der zusätzlichen Hydroxylgruppe.

2. Kombinationen

Untersucht wurden Kombinationen aus einem erfindungsgemäßen Weißgradstabilisator(WGS) gemäß der Tabelle 2a und b (1 Gew.-%), dem HALS-Lichtstabilisator (Radikalfänger = RF) 2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxypiperidin-N-oxid (0,1 Gew.-%) und dem UV-Absorber (UV) 2-(2-Hydroxyphenyl)-benzotriazol (1 Gew.-%). Die Anwendung und Testung erfolgten analog wie unter 1 beschrieben. In Tabelle 2 b ist der relative Weißgradabfall (%) nach 10 h bzw. 20 h Bestrahlung angegeben

Tabelle 2a

Nummer	Kombination	WG ₀ (%) vor Bestrahlung	WG ₁₀ (%) nach 10h	WG ₀ - WG ₁₀
VB 1	ohne WGS, RF und UV	86	55	31
VB 4	Ohne WGS; mit RF und UV	87	68	19

EP 1 241 296 A2

Tabelle 2a (fortgesetzt)

Nummer	Kombination	WG ₀ (%) vor Bestrahlung	WG ₁₀ (%) nach 10h	WG ₀ - WG ₁₀
B 6	Sorbitol-tetrakisthioglykolat und RF und UV	87	75	12

Tabelle 2b

Nummer	Kombination	$\frac{(WG_t - WG_0) \cdot 100}{WG_0}$	
		nach 10 h (%)	nach 20 h (%)
VB 1	ohne WGS, RF und UV	33	42
VB 4	ohne WGS, mit RF und UV	22	31
B 6	Sorbitol-tetrakisthioglycolat mit RF und UV	14	22
B 7	Cinnamyl-mercaptoglykolat mit UV und RF	19	26,5

3. Kombinationen und TiO₂ im Strich

Untersucht wurden Kombinationen, enthalten erfindungsgemäße Weißgradstabilisatoren (WGS) den unter 2. genannten UV-Absorber (UV) und Radikalfänger (RF). Einsatzmenge, soweit vorhanden, wie zuvor 1 % WGS, 0,1 % RF, 1 % UV, jeweils bezogen auf den Faserstoff). Nach dem Auftragen der jeweiligen Stabilisatorzusammensetzung und Trocknung wurde ein TiO₂-enthaltender Strich aufgetragen.

Zusammensetzung der Streichfarbe: 5 Teile anorganisches Pigment davon 4 Teile Calciumcarbonat, 0,9 Teile Kaolin, 0,1 Teile Titandioxid, 3,5 Teile Bindemittel, 3,5 Teile Wasser, Dispergierhilfsmittel. Strichdicke 12 g/m².

Die Ergebnisse folgen aus der Tabelle 3 a: Stabilisatorfreies Vergleichsbeispiel VB 5 stabilisatorfreies Papier wurde nur mit der angegebenen Streichfarbe gestrichen. Stabilisatorfreies Papier. Das Papier gemäß Beispiel 8 enthielt unter dem Strich eine Imprägnierung mit Glutathion (1 Gew.-%, bezogen auf Farbstoff), jenes des Beispiels 9 zusätzlich RF 0,1 Gew.-% und UV (1 Gew.-%). Der Vergleich zeigt die Wirkungssteigerung beim Wechsel vom strichfreien, nicht stabilisierten System (VB 1) zum System mit einem TiO₂-haltigen Strich (VB 5), zum System mit Glutathion unter einem TiO₂-haltigen Strich (B 8) und schließlich einen TiO₂-haltigen Strich auf einem Papier mit einer Glutathion, RF und UV enthaltenden Imprägnierung.

Tabelle 3 a

Nummer	Stabilisator; Strich	WG ₀ (%)	WG ₁₀ (%) nach 10h	WG ₀ - WG ₁₀ (%)
VB 1	kein Stabilisator, kein TiO ₂	86	55	31
VB 5	kein Stabilisator, aber Strich mit TiO ₂	88	68	20
B 8	Glutathion + Strich mit TiO ₂	85	72	13
B 9	Glutathion und RF und UV und Strich mit TiO ₂	85	80	5

Die Beispiele B 10 und B 11 in Tabelle 3 b verdeutlichen den Einfluss von TiO₂ im Strich. Die Strichzusammensetzung enthielt in B 10 kein TiO₂ aber 1 Teil Kaolin, in Beispiel 11 0,7 Teile Kaolin und 0,3 Teile TiO₂; die übrigen Bestandteile entsprachen der zuvor beschriebenen Strichzusammensetzung.

Tabelle 3 b

Nummer	Stabilisator; Strich	WG ₀ (%)	WG ₁₀ (%) nach 10h	WG ₀ - WG ₁₀ (%)
B 10*	Pentaerythrit-tris-thioglykolat und RF und UV und Strich ohne TiO ₂	83,5	77,5	6
B 11*	Pentaerythrit-tris-thioglykolat und RF und UV und Strich mit TiO ₂	86,5	82,5	4

*) Die vorgenannten Strichzusammensetzung enthielten B 10 0 Teile TiO₂ aber 1 Teil Kaolin; in Beispiel 11 die Zusammensetzung 0,7 Teile Kaolin und 0,3 Teile TiO₂.

Die Beispiel 10 und 11 verdeutlichen den Einfluss von TiO₂ im Strich.

Patentansprüche

5

1. Gefunden wurde ein Verfahren zur Weißgradstabilisierung ligninhaltiger Faserstoffmaterialien, gegen lichtinduzierte Vergilbung, umfassend Einsatz einer Thioverbindung als Weißgradstabilisator in zur Erhöhung des Vergilbungswiderstands wirksamer Menge bei der Herstellung des Faserstoffmaterials, **dadurch gekennzeichnet,**
 10 **dass** man als Weißgradstabilisator eine Verbindung aus der Reihe der

10

(i) Thiole, welche mindestens eine aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundene Thiolgruppe und zusätzlich mindestens eine weitere hydrophile Gruppe aus der Reihe -OH, -NH₂, -NHR¹, -NR¹R², wobei R¹ und R² für C₁- bis C₄- Alkyl oder C₂ bis C₄-Hydroxyalkyl, wie Hydroxyethyl und Dihydroxypropyl, C₂- bis C₄-Alkanoyl oder -Hydroxyalkanoyl, oder zusammen für Cycloalkyl stehen, -COOH, -SO₃H und -PO₃H₂ sowie Salze der Säure und Basefunktion aufweisen,

15

(ii) Thiole, welche mindestens eine aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundene Thiolgruppe und zusätzlich mindestens eine CC-Doppelbindung aufweisen

20

(iii) Thiole, welche mindestens eine an einem Heteroaromaten gebundene Thiolgruppe aufweisen, und

(iv) Di- und Polysulfide mit mindestens einem an der Di-/Polysulfidgruppe gebundenen Heteroaromaten

einsetzt, wobei Thioglycerin, Dithiothreitol Mercaptoessigsäure, 2- und 3-Mercaptopropionsäure, und deren Salze als Weißgradstabilisator ausgenommen sind.

25

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,**
dass man den Weißgrad von Materialien aus im wesentlichen mechanisch, thermomechanisch oder chemothermomechanisch erzeugten ligninhaltiger ungebleichten oder gebleichten Faserstoffen, insbesondere Papier oder Karton aus Holzstoff, stabilisiert.

30

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet,**
dass man den Weißgradstabilisator oder eine ihn enthaltende Zusammensetzung der Masse der Faserstoffe oder einer auf ein Faserstoffmaterial aufzutragenden Leimungs- oder Streichfarben-Zusammensetzung zusetzt oder eine Lösung oder Suspension einer den Weißgradstabilisator enthaltenden Zusammensetzung auf das unbeschichtete Faserstoffmaterial aufsprüht.

35

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet,**
dass man zusätzlich zu mindestens einem erfindungsgemäßen Weißgradstabilisator einen oder mehrere andere Weißgradstabilisatoren oder/und einen oder mehrere Costabilisatoren aus der Reihe der UV-Absorber, Antioxidantien, Metalldesaktivatoren, Radikalfänger, Fluoreszenzaufheller, Phosphite, Reduktionsmittel und aromatischen Sulfide, insbesondere eine Kombination enthaltend einen UV-Absorber und einen Radikalfänger einsetzt.

40

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet,**
dass man ein mit einem erfindungsgemäßen Weißgradstabilisator in der Masse, in einer Oberflächenbeschichtung oder mittels Imprägnierung ausgerüstetes Faserstoffmaterial mit einer Titandioxid enthaltenden Streichfarbe beschichtet oder ein nichtausgerüstetes Faserstoffmaterial mit einer einen erfindungsgemäßen Weißgradstabilisator und Titandioxid enthaltenden Streichfarbe bestreicht.

45

50

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet,**
dass man als Weißgradstabilisator der Gruppe (i) einen Ester eines mehrwertigen Alkohols aus der Reihe Ethylenglykol, Di-, Tri- und Polyethylenglykol, Propan-1,2- und 1,3-diol, Butan-1,4-diol, Hexan-1,2,6-triol, Trimethylol-ethan (TME), Trimethylolpropan (TMP), Erythritol, Pentaerythritol (Penta), Di-TME, Di-TMP, Di-Penta, Zuckeralkohole, Zuckersäuren und Lactone davon und wasserlösliche polymere Alkohole, wie insbesondere Polyvinylal-
 55 kohol, mit einer Mercapto-carbonsäure aus der Reihe Mercaptoessigsäure (= Thioglykolsäure), 2- und 3-Mercap-

topropionsäure, Mono- und Dimercaptobernsteinsäure verwendet, wobei mindestens eine Hydroxylgruppe des mehrwertigen Alkohols unverestert ist.

- 5 7. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass man einen Di- oder Triester des Pentaerythritols mit Mercaptoessigsäure oder 1 oder 2-Mercaptopropionsäure, insbesondere Pentaerythritoltrithiolglykolat, oder einen Di-, Tri- oder Tetraester eines Pentits oder Hexits, insbesondere Sorbitoltetrathiolglykolat, als Weißgradstabilisator einsetzt.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass man als Weißgradstabilisator der Gruppe (ii) einen Ester eines Alkohols mit einem Allylstrukturelement, insbesondere Allylalkohol und Zimtalkohol, mit einer Mercaptocarbonsäure mit 2 bis 4 C-Atomen, vorzugsweise Zimtalkoholthiolglykolat, verwendet.
- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass man als Weißgradstabilisator der Gruppe (iii) eine Mercapto-s-triazin-, Mercapto-triazol-, Mercapto-diazol-, Mercapto-1,3,4-thiadiazol-Verbindung, insbesondere 2-Mercapto-4,6-diamino-s-triazin, wobei die Aminogruppen
20 gleich oder unterschiedlich alkyl-, cycloalkyl- oder allyl-substituiert sein können, verwendet.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass man als Weißgradstabilisator der Gruppe (iv) eine Verbindung aus der Reihe 2-Amino-4,6-bis polysulfido-
25 striazin, Bis-4,6-diamino-s-triazin-2-yl-tetrasulfid oder Bis-5-amino-1,3,4-triadiazol-2-yl-di- und -tetrasulfid, wobei die Aminogruppen jeweils alkyl-, cycloalkyl- oder allylsubstituiert sein können, verwendet.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
30 **dass** man als Weißgradstabilisator der Gruppe (i) des Anspruches 1 eine thiolgruppenhaltige Aminosäure, insbesondere Cystein, eine thiolgruppenhaltige N-acylierte Aminosäure, insbesondere N-Acetylcystein, oder ein thiolgruppenhaltiges Oligopeptid, insbesondere Glutathion, einsetzt.
- 35 12. Weißgradstabilisiertes ligninhaltiges Faserstoffmaterial, insbesondere Papier und Karton aus mechanisch erzeugtem (thermomechanisch, chemothermomechanisch) Holzstoff oder Hochausbeutezellstoff, **gekennzeichnet durch** die Anwesenheit eines Weißgradstabilisators der Thiole, Di- und Polysulfide gemäß den Gruppen (i) bis (iv) des Anspruches 1 in der Masse des Faserstoffmaterials oder / und in einer **durch** Imprägnierung, Leimung oder mittels einer Streichfarbe erzeugten Schicht.
- 40 13. Weißgradstabilisiertes ligninhaltiges Faserstoffmaterial nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass es sich bei dem Faserstoff um einen gebleichten Holzstoff oder Hochausbeutezellstoff handelt.
- 45 14. Weißgradstabilisiertes ligninhaltiges Faserstoffmaterial, nach Anspruch 12 oder 13
dadurch gekennzeichnet,
dass es eine Beschichtung aus einer Titandioxid enthaltenden Leimung oder Streichfarbe aufweist.
- 50 15. Weißgradstabilisiertes ligninhaltiges Faserstoffmaterial nach einem der Ansprüche 12 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
dass es in der Masse und/oder in einer durch Imprägnierung und/oder Beschichtung erzeugten Schicht zusätzlich einen oder mehreren andere Weißgradstabilisatoren und/oder Costabilisatoren aus der Reihe der Radikalfänger, wie HALS-Lichtstabilisatoren (=hindered amine light stabilizer), UV-Absorber, Fluoreszenzaufheller, Antioxidantien, Metalldesaktivatoren, Reduktionsmittel, Phosphite und andere aromatischen Sulfide enthält.
- 55 16. Weißgradstabilisator enthaltende Zusammensetzung, **gekennzeichnet durch** einen Gehalt an mindestens einem erfindungsgemäßen Weißgradstabilisator gemäß Anspruch 1 und vorzugsweise gemäß einem der Ansprüche 6 bis 11 in einem wässrigen, organischen oder wässrig-organischen sprüh- oder beschichtungsfähigen flüssigen oder pastösen Medium.

EP 1 241 296 A2

17. Zusammensetzung nach Anspruch 16,

dadurch gekennzeichnet,

dass sie zusätzlich einen oder mehrere andere Weißgradstabilisatoren und/oder Costabilisatoren aus der Reihe der Radikalfänger, wie HALS-Lichtstabilisatoren, Antioxidantien, UV-Absorber, Reduktionsmittel, Fluoreszenzaufheller, Metalldesaktivatoren, Phosphite und aromatischen Sulfide enthält.

18. Zusammensetzung nach Anspruch 16 oder 17,

dadurch gekennzeichnet,

dass sie außer einem erfindungsgemäßen Weißgradstabilisator einen HALS-Lichtstabilisator insbesondere 2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxypiperidin-N-oxid, und/oder einen UV-Absorber, insbesondere ein 2-Hydroxyarylbenzotriazol ein Hydroxybenzophenon oder ein 2-substituierter 3-(Hydroxyaryl)acrylsäureester, und/oder ein Antioxidans aus der Reihe sterisch gehinderter Phenole enthält.

19. Zusammensetzung nach Anspruch 18,

dadurch gekennzeichnet,

dass sie einen erfindungsgemäßen Weißgradstabilisator, einen HALS-Lichtstabilisator und einen UV-Absorber in einem Gewichtsverhältnis von 1 zu (0,02 bis 0,5) zu (0,2 bis 2), insbesondere 1 zu (0,05 bis 0,2) zu (0,5 bis 2), enthält.

20. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 16 bis 19,

dadurch gekennzeichnet,

dass sie ein Dispergier- und/oder ein organisches Bindemittel oder Leimungsmittel und/oder Titandioxid enthält.

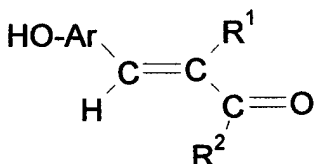
21. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 16 bis 20,

dadurch gekennzeichnet,

dass es sich um eine Streichfarbe zur Beschichtung eines Fasermaterials handelt.

22. UV-Absorber zur Verwendung zur Weißgradstabilisierung ligninhaltiger Faserstoffmaterialien,

gekennzeichnet durch ein Strukturelement der allgemeinen Formel



worin bedeuten:

R¹: H, (C₁-C₁₂)-Alkanoyl, insbesondere Acetyl, Propionyl, n-Butanoyl; (C₁-C₁₂)Alkoxy-carbonyl, insbesondere -COOCH₃, -COOC₂H₅,

R²: (C₁-C₁₂)-Alkyl, linear oder verzweigt, insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, i-Propyl

Ar-OH: Hydroxysubstituierter Arylrest, wobei mindestens eine Hydroxylgruppe in ortho- oder para-Stellung des an der olefinischen Doppelbindung gebundenen Aromaten gebunden ist, zusätzlich weitere Substituenten, wie Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, i-Propyl, sek-Butyl, tert.-Butyl, Alkoxy, insbesondere Methoxy und Ethoxy, Phenyl, p(o)-Hydroxyphenyl, Benzoyl, -COOH und SO₃H am Aromaten gebunden sein können und wobei Ar für den Benzol- oder Naphthalinring steht.

23. UV-Absorber zur Verwendung zur Weißgradstabilisierung ligninhaltiger Faserstoffe nach Anspruch 22,

dadurch gekennzeichnet,

dass es sich um 3-Methoxy-4-hydroxybenzylidenmalonsäuredialkylester handelt, wobei Alkyl für Methyl oder Ethyl steht.