

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0609733-2 A2**

(22) Data de Depósito: 05/04/2006

(43) Data da Publicação: 27/04/2010
(RPI 2051)



* B R P I 0 6 0 9 7 3 3 A 2 *

(51) *Int.Cl.:*

D21H 21/30 (2010.01)

D21H 19/46 (2010.01)

(54) Título: **SOLUÇÕES AQUOSAS DE
ABRILHANTADORES ÓPTICOS**

(30) Prioridade Unionista: 08/04/2005 EP 05007691.8

(73) Titular(es): CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED

(72) Inventor(es): ALEC STEWART TINDAL, ANDREW CLIVE
JACKSON, MARIELA GAUTO

(74) Procurador(es): Dannemann ,Siemsen, Bigler &
Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006061329 de 05/04/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/108785de 19/10/2006

(57) Resumo: SOLUÇÕES AQUOSAS DE ABRILHANTADORES ÓPTICOS. A presente invenção refere-se a soluções aquosas de abrilhantadores ópticos de estilbeno, estáveis durante o armazenamento, contendo álcoois polivinílicos, que podem ser diretamente usadas pelo fabricante de papel, podendo ser diluídas com água e/ou serem compostas diretamente dentro de uma composição de revestimento, proporcionando papéis revestidos de uma particular alta brancura.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**SOLUÇÕES AQUOSAS DE ABRILHANTADORES ÓPTICOS**".

A presente invenção refere-se a soluções aquosas de abrilhantadores ópticos de estilbeno, estáveis de armazenamento, contendo álcoois polivinílicos, que podem ser diretamente usadas por um fabricante de papel.

É bem conhecido que a brancura e, portanto, a característica atrativa de papéis revestidos, pode ser aperfeiçoada pela adição de abrilhantadores ópticos à cobertura de revestimento. A fim de satisfazer a demanda para papéis revestidos de maior brancura, existe a necessidade de abrilhantadores ópticos mais eficientes.

O documento de patente WO 96/00221 descreve abrilhantadores de estilbeno tetrassulfonados derivados de aminoácidos para uso em papel, têxteis e detergentes. Os álcoois polivinílicos são incluídos em uma lista de aditivos que são ditos como impulsioneiros do desempenho dos abrilhantadores, quando aplicados na superfície do papel.

O documento de patente WO 98/42685 descreve abrilhantadores de estilbeno hexassulfonados produzidos mediante uso de certos aminoácidos, desaprovando os compostos do documento WO 96/00221. Também é descrito um método para o abrilhantamento fluorescente de uma superfície de papel, mediante aplicação do abrilhantador como parte de uma composição de revestimento pigmentada, a qual também compreende álcool polivinílico como um co-aglutinante ou colóide protetor solúvel em água.

O documento de patente EP 1355004 descreve o uso de certos abrilhantadores de estilbeno que não são derivados de aminoácidos para abrilhantamento de coberturas de revestimento aquosas que compreendem pelo menos um aglutinante de látex e pelo menos um co-aglutinante sintético diferente do mesmo. Os álcoois polivinílicos são citados como sendo os co-aglutinantes sintéticos preferidos.

O documento de patente japonesa Kokai 62-106965 descreve certos abrilhantadores de estilbeno hexassulfonados derivados de aminoácidos. Os abrilhantadores são reivindicados como sendo bastante efetivos para o abrilhantamento fluorescente do papel e podem ser aplicados à superfície

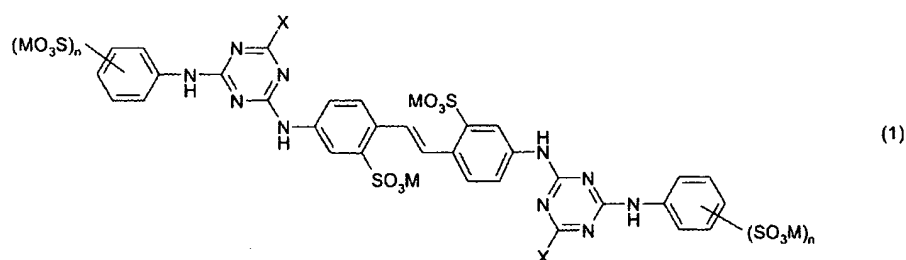
do papel como parte de uma solução de engomagem ou de uma composição de revestimento pigmentada. O álcool polivinílico é mencionado como um componente possível da solução de engomagem.

Muito embora seja conhecido do estado da técnica que o álcool polivinílico, dentre outros compostos, pode incrementar o desempenho do
5 abrilhantamento, até o presente momento, o fabricante de papel quando deseja usar o dito álcool, tem que adicionar o mesmo separadamente à cobertura de revestimento. Portanto, existe ainda uma necessidade de simplificar o processo de preparação de papéis revestidos brilhosos.

10 Foi agora surpreendentemente descoberto que se torna possível produzir soluções estáveis de armazenamento, consistindo essencialmente em um abrilhantador óptico de estilbeno e um álcool polivinílico, que pode ser usada diretamente pelo fabricante de papel, podendo ser diluída com água e/ou ser composta diretamente dentro de uma composição de revesti-
15 mento, para proporcionar papéis revestidos de uma particular alta brancura.

Assim, a invenção proporciona soluções aquosas de abrilhantadores ópticos consistindo essencialmente em:

a) pelo menos um abrilhantador óptico de fórmula (1)



em que:

20 - M é hidrogênio, um átomo de metal alcalino, amônio ou um cation derivado de uma amina, preferivelmente, hidrogênio ou sódio, mais preferivelmente, sódio;

- n é 1 ou 2; e

25 - X é um aminoácido natural ou não-natural, do qual um átomo de hidrogênio do grupo amino foi removido;

b) álcool polivinílico tendo um grau de hidrólise maior que 75% e

uma viscosidade Brookfield de 2-40 mPa.s (solução aquosa a 4% peso/peso, temperatura de 20°C); e

c) água.

Nos abrillantadores ópticos em que n é 1, o grupo SO_3M se dispõe preferivelmente na posição 4 do anel de fenila.

Nos abrillantadores ópticos em que n é 2, os grupos SO_3M são dispostos preferivelmente nas posições 2,5 do anel de fenila.

Exemplos de aminoácidos a partir dos quais X pode ser derivado, incluem: alanina, ácido 2-aminobutírico, asparagina, ácido aspártico, S-carboximetilcisteína, ácido cistéico, cisteína, ácido glutâmico, glutamina, glicina, ácido iminodiacético, isoleucina, leucina, metionina, N-metiltaurina, norleucina, norvalina, fenilalanina, 2-fenilglicina, ácido pipecolínico, prolina, sarcosina, serina, taurina, treonina e valina. Quando o aminoácido contém um centro quirático, tanto um isômero óptico como uma mistura racêmica, podem ser usados.

Os aminoácidos preferidos são ácido aspártico, ácido glutâmico e ácido iminodiacético.

As soluções aquosas podem conter até 10% em peso de sal, tipicamente, cloreto de sódio, formado como subproduto a partir da produção do abrillantador óptico.

As soluções aquosas podem também conter um ou mais agentes anticongelamento, biocidas, agentes complexantes ou outros aditivos, assim como, subprodutos orgânicos formados durante a preparação do abrillantador óptico.

O álcool polivinílico, preferivelmente, possui um grau de hidrólise maior ou igual a 80% e uma viscosidade Brookfield de 2-20 mPa.s.

Preferivelmente, a proporção em peso do álcool polivinílico para o abrillantador óptico se dispõe na faixa de 0,01:1 a 1,5:1. Mais preferivelmente, a proporção se dispõe na faixa de 0,03:1 a 1:1.

O teor de água da solução é de tal forma adequado, que a solução é ainda agitada e preferivelmente, pode ser facilmente derramada; em soluções concentradas, a concentração do abrillantador óptico é vantajosamente na faixa de 6 a 60%, preferivelmente, de 10 a 50% em peso, da solução.

O pH das soluções aquosas é preferivelmente variável de neutro a claramente alcalino, em particular, na faixa de pH 7 a pH 10. O pH, se necessário, pode ser ajustado através da adição de bases M correspondentes, por exemplo, hidróxidos ou carbonatos de metal alcalino, amônia ou aminas.

5 As soluções de abrillantadores ópticos da invenção são estáveis durante o armazenamento e podem ser usadas diretamente como tais, podendo ser diluídas com água e/ou compostas diretamente dentro de uma composição de revestimento. Assim, um adicional objetivo da invenção é a adição das soluções de abrillantadores a composições de revestimento, a
10 fim de se obter um papel revestido e opticamente brilhoso.

Portanto, a invenção também proporciona um processo para produção de papel revestido, o qual é pelo menos no revestimento opticamente brilhoso, em que uma composição de revestimento, conforme descrito acima é revestida sobre o papel após a formação da folha.

15 As composições de revestimento são composições essencialmente aquosas, contendo pelo menos um aglutinante e um pigmento branco, em particular, um pigmento branco opacificante e podem ainda conter outros aditivos, tais como, agentes de dispersão e desespumantes.

Também, é possível se produzir composições de revestimento
20 que são livres de pigmentos brancos, onde os melhores substratos brancos para impressão são feitos usando composições de revestimento opacas que contêm 10-70% em peso de pigmento branco. Esses pigmentos brancos são, geralmente, pigmentos inorgânicos, por exemplo, silicatos de alumínio (caulim, conhecido também como porcelana), carbonato de cálcio (giz), dióxido de titânio, hidróxido de alumínio, carbonato de bário, sulfato de bário ou
25 sulfato de cálcio (gesso).

Os aglutinantes podem ser quaisquer daqueles comumente usados na indústria do papel para a produção de composições de revestimento e podem consistir em um aglutinante único ou de uma mistura de aglutinantes principais e secundários. O aglutinante único ou principal é preferivelmente
30 um látex sintético, tipicamente, um polímero de estireno-butadieno, acetato de vinila, estireno-acrílico, vinil-acrílico ou etileno-acetato de vinila. O

aglutinante secundário pode ser, por exemplo, amido, carboximetilcelulose, caseína, polímeros de soja ou álcool polivinílico.

O aglutinante único ou principal é usado em uma quantidade, tipicamente, na faixa de 5-25% em peso de pigmento branco. O aglutinante secundário é usado em uma quantidade, tipicamente, na faixa de 0,1-10% em peso de pigmento branco.

O abrillantador óptico de fórmula (1) é usado em uma quantidade, tipicamente, na faixa de 0,01-1% em peso de pigmento branco, preferivelmente, na faixa de 0,05-0,5% em peso de pigmento branco.

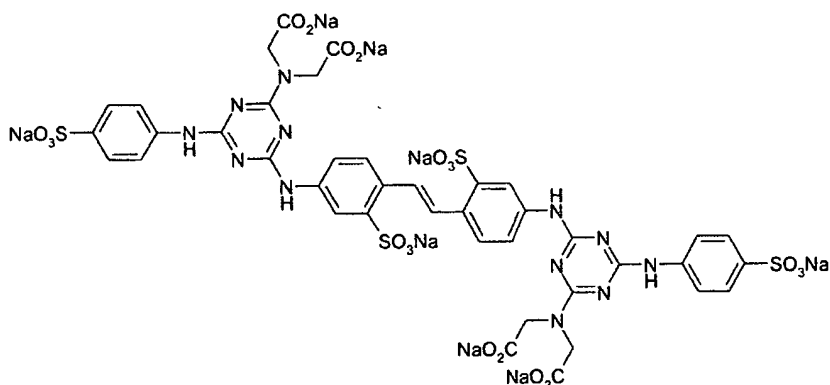
10 Exemplos

Os exemplos seguintes devem explicar a presente invenção em maiores detalhes. Caso não seja indicado em contrário, "%" e "partes" são expressos em peso; as viscosidades são medidas em uma solução aquosa a 4%, à temperatura de 20°C, usando um viscosímetro Brookfield.

15 Exemplo Preparativo 1A

A solução de abrillantador óptico (1a) é produzida mediante agitação conjunta de:

- 20 - 13,1 partes (0,01 mol) de um abrillantador óptico de fórmula (4);
 - 6,3 partes de um álcool polivinílico tendo um grau de hidrólise
 de 98,5% e uma viscosidade Brookfield de 2,75 mPa.s; e
 - 80,6 partes de água, mantendo-se o aquecimento à temperatu-
 ra de 90-95°C, até que uma solução transparente seja obtida e permaneça
 estável após resfriamento para a temperatura ambiente. O pH da solução é
 ajustado para 9,0 com hidróxido de sódio.

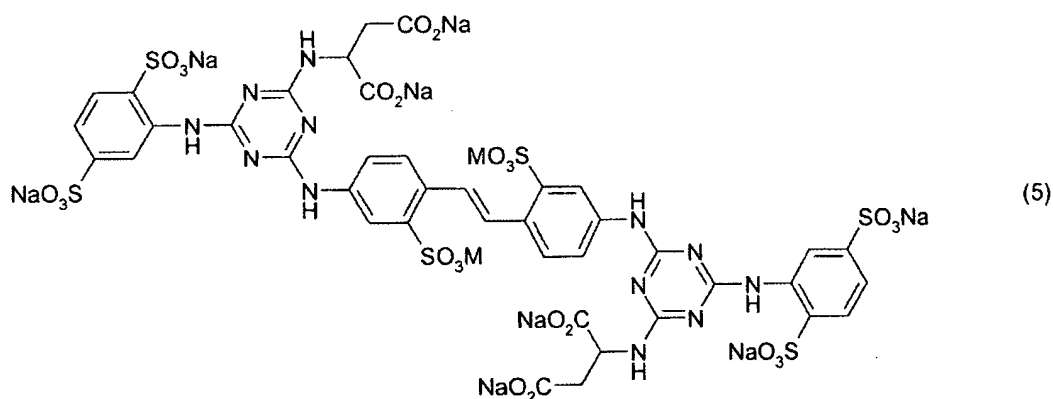


(4)

Exemplo Preparativo 1B

A solução de abrillantador óptico (1b) é produzida mediante agitação conjunta de:

- 5 - 15,1 partes (0,01 mol) de um abrillantador óptico de fórmula (5);
 - 6,3 partes de um álcool polivinílico tendo um grau de hidrólise de 98,5% e uma viscosidade Brookfield de 2,75 mPa.s; e
 - 78,6 partes de água, mantendo-se o aquecimento à temperatura de 90-95°C, até que uma solução transparente seja obtida e permaneça estável após resfriamento para a temperatura ambiente. O pH da solução é
 10 ajustado para 9,0 com hidróxido de sódio.

Exemplo Preparativo 1C

Exemplo Comparativo (sem álcool polivinílico)

A solução de abrillantador óptico (1c) é produzida mediante agitação conjunta de:

- 15 - 15,1 partes (0,01 mol) de um abrillantador óptico de fórmula (5);
 e
 - 84,9 partes de água, o pH da solução é ajustado para 9,0 com hidróxido de sódio.

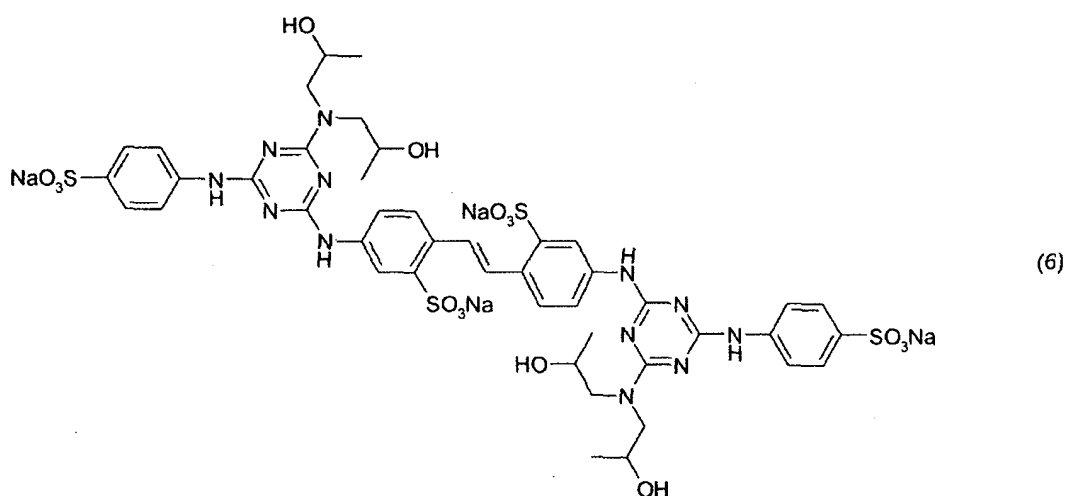
20 Exemplo Preparativo 1D

Exemplo Comparativo representando o Estado da Técnica (EP 1355004).

A solução de abrillantador óptico (1d) é produzida mediante agi-

tação conjunta de:

- 12,2 partes (0,01 mol) de um abrillantador óptico de fórmula (6);
 - 6,3 partes de um álcool polivinílico tendo um grau de hidrólise de 98,5% e uma viscosidade Brookfield de 2,75 mPa.s; e
- 5 - 81,5 partes de água, mantendo-se o aquecimento à temperatura de 90-95°C, até que uma solução transparente seja obtida e permaneça estável após resfriamento para a temperatura ambiente. O pH da solução é ajustado para 9,0 com hidróxido de sódio.



Exemplo Preparativo 2A

- 10 A solução de abrillantador óptico (2a) é produzida mediante agitação conjunta de:
- 13,1 partes (0,01 mol) de um abrillantador óptico de fórmula (4);
 - 6,3 partes de um álcool polivinílico tendo um grau de hidrólise de 85% e uma viscosidade Brookfield de 3,7 mPa.s; e
- 15 - 80,6 partes de água, mantendo-se o aquecimento à temperatura de 90-95°C, até que uma solução transparente seja obtida e permaneça estável após resfriamento para a temperatura ambiente. O pH da solução é ajustado para 9,0 com hidróxido de sódio.

Exemplo Preparativo 2B

- 20 A solução de abrillantador óptico (2b) é produzida mediante agitação conjunta de:
- 15,1 partes (0,01 mol) de um abrillantador óptico de fórmula (5);

- 6,3 partes de um álcool polivinílico tendo um grau de hidrólise de 85% e uma viscosidade Brookfield de 3,7 mPa.s; e

- 5 - 78,6 partes de água, mantendo-se o aquecimento à temperatura de 90-95°C, até que uma solução transparente seja obtida e permaneça estável após resfriamento para a temperatura ambiente. O pH da solução é ajustado para 9,0 com hidróxido de sódio.

Exemplo Preparativo 2C

Exemplo Comparativo (sem álcool polivinílico)

- 10 A solução de abrillantador óptico (2c) é produzida mediante agitação conjunta de:

- 15,1 partes (0,01 mol) de um abrillantador óptico de fórmula (5); e

- 84,9 partes de água, o pH da solução é ajustado para 9,0 com hidróxido de sódio.

15 Exemplo Preparativo 2D

Exemplo Comparativo representando o Estado da Técnica (EP 1355004).

A solução de abrillantador óptico (2d) é produzida mediante agitação conjunta de:

- 20 - 12,2 partes (0,01 mol) de um abrillantador óptico de fórmula (6);
- 6,3 partes de um álcool polivinílico tendo um grau de hidrólise de 85% e uma viscosidade Brookfield de 3,7 mPa.s; e

25 - 81,5 partes de água, mantendo-se o aquecimento à temperatura de 90-95°C, até que uma solução transparente seja obtida e permaneça estável após resfriamento para a temperatura ambiente. O pH da solução é ajustado para 9,0 com hidróxido de sódio.

Exemplo Preparativo 3A

A solução de abrillantador óptico (3a) é produzida mediante agitação conjunta de:

- 30 - 18,9 partes (0,0125 mol) de um abrillantador óptico de fórmula (5);
- 1,2 partes de um álcool polivinílico tendo um grau de hidrólise

de 85% e uma viscosidade Brookfield de 3,7 mPa.s; e

- 79,9 partes de água, mantendo-se o aquecimento à temperatura de 90-95°C, até que uma solução transparente seja obtida e permaneça estável após resfriamento para a temperatura ambiente. O pH da solução é ajustado para 9,0 com hidróxido de sódio.

Exemplo Preparativo 3B

Exemplo Comparativo (sem álcool polivinílico)

A solução de abrillantador óptico (3b) é produzida mediante agitação conjunta de:

- 18,9 partes (0,0125 mol) de um abrillantador óptico de fórmula (5); e

- 81,1 partes de água, o pH da solução é ajustado para 9,0 com hidróxido de sódio.

Exemplo de Aplicação 1

Uma composição de revestimento é preparada contendo 500 partes de giz (comercialmente disponível sob o nome comercial Hydrocarb 90, da OMYA), 500 partes de argila (comercialmente disponível sob o nome comercial Kaolin SPS, da IMERYS), 470 partes de água, 6 partes de agente dispersante (um sal de sódio de um ácido poliacrílico comercialmente disponível sob o nome comercial Polysalz S, da BASF), 200 partes de látex (um copolímero de éster acrílico comercialmente disponível sob o nome comercial Acronal S320D, da BASF) e 50 partes de uma solução a 10% de carboximetilcelulose (comercialmente disponível sob o nome comercial Finnfix 5.0, da Noviant) em água. O teor de sólidos é ajustado para 60% mediante a adição de água e o pH é ajustado para 8-9 com hidróxido de sódio.

As soluções 1a, 1b, 1c e 1d, feitas conforme descrito nos Exemplos Preparativos 1A, 1B, 1C e 1D, respectivamente, são adicionadas em uma faixa de concentrações de 0,5 a 4,0% à composição de revestimento agitada. A composição de revestimento abrillantada é depois aplicada a uma folha de base de papel branco comercial 75 gsm, de engomagem neutra, usando um aplicador de barra automático enrolado em arame, com um ajuste de velocidade padrão e uma carga padrão sobre a barra. O papel re-

vestido é depois seco durante 5 minutos em um fluxo de ar quente. O papel seco é permitido de condicionamento, depois medido quanto à brancura CIE em um espectrofotômetro calibrado Elrepho.

Tabela 1

Concent. da solução (%)	Brancura CIE, usando sol. 1a	Brancura CIE, usando sol. 1b	Brancura CIE, usando sol. 1c (comparativo)	Brancura CIE, usando sol. 1d (comparativo)
0	89,1	89,1	89,1	89,1
0,5	100,7	101,3	98,3	98,3
1,0	107,2	106,4	101,6	104,6
2,0	114,2	114,2	109,3	110,9
4,0	118,9	121,4	114,7	117,5

5 Exemplo de Aplicação 2

O Exemplo de Aplicação 1 é repetido usando as soluções 2a, 2b, 2c e 2d, feitas conforme descrito nos Exemplos Preparativos 2A, 2B, 2C e 2D, respectivamente.

Tabela 2

Concent. da solução (%)	Brancura CIE, usando sol. 2a	Brancura CIE, usando sol. 2b	Brancura CIE, usando sol. 2c (comparativo)	Brancura CIE, usando sol. 2d (comparativo)
0	89,1	89,1	89,1	89,1
0,5	98,2	98,3	98,3	97,9
1,0	106,8	104,3	101,6	102,2
2,0	111,2	110,5	109,3	108,0
4,0	114,8	118,1	114,7	112,8

10 Exemplo de Aplicação 3

Uma composição de revestimento é preparada contendo 500 partes de giz (comercialmente disponível sob o nome comercial Hydrocarb 90, da OMYA), 500 partes de argila (comercialmente disponível sob o nome comercial Kaolin SPS, da IMERYS), 370 partes de água, 6 partes de agente dispersante (um sal de sódio de um ácido poliacrílico comercialmente dispo-

nível sob o nome comercial Polysalz S, da BASF), 200 partes de látex (um copolímero de éster acrílico comercialmente disponível sob o nome comercial Acronal S320D, da BASF) e 400 partes de uma solução a 20% de um amido de batata aniônico (Perfectamyl A4692, da AVEBE B.A.) em água. O
 5 teor de sólidos é ajustado para 60% mediante a adição de água e o pH é ajustado para 8-9 com hidróxido de sódio.

As soluções 3a e 3b, feitas conforme descrito nos Exemplos Preparativos 3A e 3B, respectivamente, são adicionadas em uma faixa de concentrações de 0,5 a 4,0% à composição de revestimento agitada. A
 10 composição de revestimento abrillantada é depois aplicada a uma folha de base de papel branco comercial 75 gsm, de engomagem neutra, usando um aplicador de barra automático enrolado em arame, com um ajuste de velocidade padrão e uma carga padrão sobre a barra. O papel revestido é depois seco durante 5 minutos em um fluxo de ar quente. O papel seco é permitido
 15 de condicionamento, depois medido quanto à brancura CIE em um espectrofotômetro calibrado Elrepho.

Tabela 3

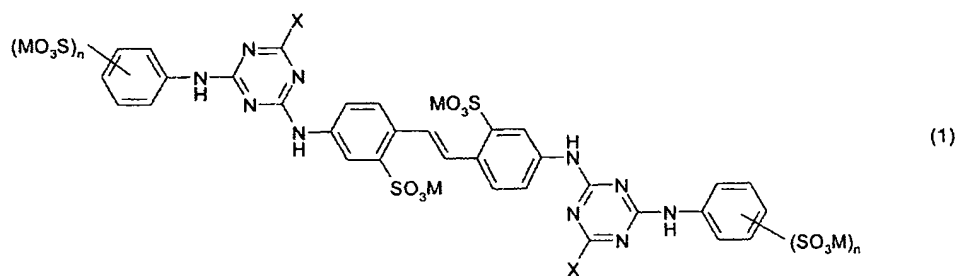
Conc. da solução (%)	Brancura CIE usando a solução 3a	Brancura CIE usando a solução 3b (comparativo)
0	87,9	87,9
0,5	99,4	98,2
1,0	106,4	104,9
2,0	114,8	112,1
4,0	123,2	120,8

Os presentes resultados mostram claramente a surpreendente superioridade de brancura das presentes soluções contendo álcool polivinílico.

REIVINDICAÇÕES

1. Soluções aquosas de abrillantador óptico, consistindo essencialmente em:

a) pelo menos um abrillantador óptico de fórmula (1)



5 em que:

- M é hidrogênio, um átomo de metal alcalino, amônio ou um cation derivado de uma amina;

- n é 1 ou 2; e

10 - X é um aminoácido natural ou não-natural, do qual um átomo de hidrogênio do grupo amina foi removido;

b) álcool polivinílico tendo um grau de hidrólise maior que 75% e uma viscosidade Brookfield de 2-40 mPa.s; e

c) água.

2. Soluções, de acordo com a reivindicação 1, em que:

15 - M é hidrogênio ou sódio;

- n é 1 ou 2;

- X é ácido aspártico, ácido glutâmico ou ácido iminoacético; e

em que o álcool polivinílico apresenta um grau de hidrólise maior que ou igual a 80% e uma viscosidade Brookfield de 2-20 mPa.s.

20 3. Soluções, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que a proporção em peso do álcool polivinílico para o abrillantador óptico é de 0,01:1 a 1.5:1 e em que a concentração do abrillantador óptico é de 6 a 60% em peso.

25 4. Soluções, de acordo com a reivindicação 3, em que a proporção em peso do álcool polivinílico para o abrillantador óptico é de 0,03:1 a 1:1 e em que a concentração do abrillantador óptico é de 10 a 50% em peso.

5. Uso de soluções, como definidas em quaisquer das reivindicações anteriores, para composições de revestimento de papel.

6. Processo para produção de papel revestido, em que uma composição de revestimento contendo uma solução como definida em quaisquer das reivindicações anteriores é revestida sobre papel após a formação da folha.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, em que a composição de revestimento contém de 10 a 70% em peso de um ou mais pigmentos brancos.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 6 ou 7, em que a composição de revestimento contém um aglutinante principal baseado em um látex sintético, selecionado de um polímero de estireno-butadieno, acetato de vinila, estireno-acrílico, vinil-acrílico ou etileno-acetato de vinila ou, ainda, um aglutinante secundário selecionado de amido, carboximetilcelulose, caseína, polímeros de soja ou álcool polivinílico.

9. Processo, de acordo com quaisquer das reivindicações 6 a 8, em que o aglutinante principal é usado em uma quantidade de 5 a 25% em peso de pigmento branco, em que o aglutinante secundário é usado em uma quantidade de 0,1% a 10% em peso de pigmento branco e em que o abrlhantador óptico de fórmula (1) é usado em uma quantidade de 0,01 a 1% em peso de pigmento branco, preferivelmente, de 0,05 a 0,5% em peso de pigmento branco.

RESUMO

Patente de Invenção: **"SOLUÇÕES AQUOSAS DE ABRILHANTADORES ÓPTICOS"**.

- 5 A presente invenção refere-se a soluções aquosas de abrilhantadores ópticos de estilbeno, estáveis durante o armazenamento, contendo álcoois polivinílicos, que podem ser diretamente usadas pelo fabricante de papel, podendo ser diluídas com água e/ou serem compostas diretamente dentro de uma composição de revestimento, proporcionando papéis revestidos de uma particular alta brancura.