



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

(11) PI 0713851-2 B1



(22) Data do Depósito: 19/07/2007

(45) Data de Concessão: 14/02/2017

(54) Título: MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE UM PRODUTO DE PAPEL

(51) Int.Cl.: D21C 3/22; D21C 3/18; D21C 3/00; D21H 21/00; D21H 23/00

(30) Prioridade Unionista: 21/07/2006 US 11/490,738

(73) Titular(es): NALCO COMPANY

(72) Inventor(es): PRASAD Y. DUGGIRALA; SERGEY M. SHEVCHENKO; KATHERINE M. BROADUS

MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE UM PRODUTO DE PAPEL

CAMPO TÉCNICO

A presente invenção refere-se a composições e processos para incrementar o brilho e as propriedades ópticas, para evitar a perda de brilho, e para intensificar a resistência ao amarelamento térmico na manufatura da polpa e do papel. Mais particularmente, a presente invenção refere-se às composições que compreendem agentes de oxidação que, sozinhos ou na presença de agentes clareadores ópticos, intensificam eficazmente o brilho e as propriedades ópticas de um produto de papel bem como aumentam a sua estabilidade térmica.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

As polpas produzidas por métodos de formação da polpa mecânicos ou químicos têm uma coloração que pode variar do marrom escuro ao creme dependendo do tipo de madeira e do processo de remoção de fibras utilizados. A polpa é alvejada para a obtenção de produtos de papel branco para uma multiplicidade de aplicações.

O alvejamento é a remoção ou a alteração das substâncias que absorvem luz encontradas na polpa não-alvejada. No alvejamento mecânico da polpa, o objetivo é descolorir a polpa sem solubilizar a lignina. Tanto os agentes de alvejamento redutores (por exemplo, hidrossulfito de sódio) quanto oxidantes (por exemplo, peróxido de hidrogênio) são geralmente utilizados. O alvejamento é frequentemente um processo de múltiplos estágios. O alvejamento de polpas químicas é uma extensão da deslignificação que começou no estágio de digestão. O alvejamento é frequentemente um processo de múltiplos estágios, em que os estágios podem incluir o alvejamento por dióxido de cloro, a deslignificação por oxigênio-álcali e o

deslignificação que começou no estágio de digestão. O alvejamento é freqüentemente um processo de múltiplos estágios, em que os estágios podem incluir o alvejamento por dióxido de cloro, a deslignificação por oxigênio-álcali e o

5 alvejamento por peróxido.

A descoloração, atribuída na maior parte ao envelhecimento térmico, resulta no amarelamento e na perda de brilho em vários estágios dos processos de fabricação de papel que empregam a polpa alvejada e nos produtos de papel

10 resultantes. A indústria investe significativamente em produtos químicos tais como agentes de alvejamento e clareadores ópticos que incrementam as propriedades ópticas do papel acabado ou dos produtos de papel.

Por exemplo, os processos de pós-alvejamento em que

15 a polpa é colocada na branura desejada utilizando perácidos e ácidos são descritos no Pedido de Patente WO 0052258 e no Pedido de Patente WO 9932710. A adição de uma composição que compreende ácido peracético e peróxido de hidrogênio a este material de partida denso antes da adição dos agentes

20 clareadores ópticos (OBAs) é reivindicada como redutora da quantidade de OBAs requerida para atingir um grau comparável de brilho no Pedido de Patente GB2391011. Jukka Jakara et al., The effect of peracetic acid treatment of bleached kraft pulp in fine paper production, Preprint-PAPTAC Annual

25 Meeting, 87^a, Montreal, QC, Canadá, de 30 de janeiro a 01 de fevereiro de 2001 (2001), descrevem que a adição de ácido peracético às câmaras de preparação de material de partida das máquinas de papel limita a reversão de brilho na polpa alvejada e resulta em uma economia significativa na adição de

30 OBA na máquina de papel. Consultar também Jukka Jakara et al., The effect of peracetic acid in fine paper production, Appita Annual Conference Proceedings (2000), 54^a, (Vol. 1), 169-174, e Jukka Jakara et al., The use of peracetic acid as

a brightening agent, Appita Ann. General Conf. Proc. (1999), 53^a (Vol. 2), 463-467. O tratamento do material de partida alvejado com peroxiácido antes da adição de tamanho neutro ao material de partida é descrito em Fl 104339B. Os preparados 5 de peróxido que contêm clareadores ópticos na forma encapsulada são descritos em CA2292107.

Até o presente momento, no entanto, os resultados foram menos do que satisfatórios e as perdas econômicas resultantes da descoloração e do amarelamento apresentam 10 desafios crescentes e significativos à indústria. Conseqüentemente, continua a necessidade de uma solução bem-sucedida e prática à perda de brilho e ao amarelamento indesejável da polpa e do papel.

descrição resumida DA INVENÇÃO

15 A presente invenção apresenta composições e métodos para incrementar e estabilizar o brilho e intensificar a resistência ao amarelamento no processo de fabricação de papel.

Em um aspecto, a presente invenção refere-se a um 20 método de preparação de um material de polpa alvejado que tem brilho intensificado e maior resistência ao amarelamento térmico, o qual compreende: i) a provisão do material de polpa alvejado; e ii) a colocação do material de polpa alvejado em contato com uma quantidade eficaz de um ou mais 25 agentes de oxidação excluindo os peroxiácidos orgânicos.

Em um outro aspecto, a presente invenção refere-se a um método de fabricação de um produto de papel que tem brilho e resistência intensificados ao amarelamento térmico, o qual compreende i) a provisão da polpa alvejada; ii) a 30 formação de uma suspensão aquosa de material de partida que compreende a polpa alvejada; iii) a drenagem da suspensão de material de partida para a formação de uma folha; e secagem da folha, em que a) uma quantidade eficaz de um ou mais

agentes de oxidação excluindo os peroxiácidos orgânicos é adicionada à polpa alvejada ou à suspensão de material de partida ou b) uma quantidade eficaz de um ou mais agentes de oxidação incluindo os peroxiácidos orgânicos é adicionada à folha.

Em um outro aspecto, a presente invenção refere-se a um método de fabricação de um produto de papel que tem brilho e resistência intensificados ao amarelamento térmico, o qual compreende i) a provisão da polpa alvejada; ii) a formação de uma suspensão aquosa de material de partida denso que compreende a polpa alvejada; iii) a adição de uma quantidade eficaz de um ou mais oxidantes e de um ou mais clareadores ópticos ao material de partida denso; iv) a diluição da suspensão aquosa de material de partida denso para a formação de uma suspensão de material de partida fino; v) a drenagem da suspensão de material de partida fino para a formação de uma folha; e vi) a secagem da folha.

Em um outro aspecto, a presente invenção refere-se a um método de prevenção da perda de brilho e do amarelamento de um material de polpa alvejado durante a armazenagem, o qual compreende a adição de uma quantidade eficaz de um ou mais agentes de oxidação excluindo os peroxiácidos orgânicos ao material de polpa alvejado.

Em um outro aspecto, a presente invenção refere-se a um material de polpa alvejado que compreende o produto misturado da polpa alvejada e uma quantidade eficaz de um ou mais agentes de oxidação, em que o dito material de polpa alvejado tem um brilho superior e maior resistência ao amarelamento térmico, em comparação com a polpa similar não tratada com os ditos agentes de redução.

O requerente da patente depositada também descobriu que os agentes de oxidação em combinação com quelantes intensificam eficazmente o brilho dos produtos de papel, e

também que os agentes de oxidação utilizados em combinação com clareadores ópticos intensificam o efeito dos clareadores ópticos e incrementam o esquema de cores. Conseqüentemente, em outros aspectos ainda, a presente invenção apresenta 5 métodos de utilização dos agentes de oxidação em combinação com quelantes e/ou clareadores ópticos para preparar os materiais de polpa alvejados que têm brilho superior, maior resistência ao amarelamento térmico e esquemas de cores incrementados.

10 O agente de oxidação, os clareadores ópticos e os quelantes podem ser utilizados sozinhos ou em combinação com aditivos conhecidos para intensificar a qualidade do produto de papel desejado.

DESCRÍÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

15 A presente invenção apresenta um processo aperfeiçoado de fabricação de papel e produtos de papel que exibem um brilho óptico elevado. A estabilização do brilho contra o amarelamento térmico, a incrementação da cor e a intensificação do brilho da polpa alvejada e do produto de 20 papel preparados a partir da polpa alvejada podem ser obtidos pela adição de um ou mais agentes de oxidação tal como definido na presente invenção para a polpa, o papel, o papelão ou o tecido em qualquer lugar no processo de fabricação de papel.

25 O brilho é um termo utilizado para descrever a brancura da polpa ou do papel, em uma escala de 0% (preto absoluto) a 100% (em relação a um padrão de MgO, que tem um brilho absoluto de aproximadamente 96%) pela refletância da luz azul (457 nm) do papel. A "perda térmica de brilho" é uma 30 perda de brilho no papel e na polpa sob a influência do tempo, da temperatura e da umidade (perda não-fotoquímica do brilho). A "perda de brilho durante a armazenagem" é a perda térmica do brilho com o passar do tempo sob condições de

armazenagem.

O amarelamento de um material de polpa alvejado (reversão do brilho) é a perda de brilho da polpa alvejada, do papel, do papelão, do tecido de papel e dos materiais relacionados preparados a partir da polpa alvejada durante um período de tempo. Conforme utilizado na presente invenção, o "material de polpa alvejado" inclui as polpas alvejadas bem como os produtos de papel preparados a partir de tais polpas.

Os agentes de oxidação descritos na presente invenção são apropriados para a utilização em qualquer material de polpa alvejado utilizado nos processos de fabricação de papel e em qualquer produto de papel preparado a partir da polpa alvejada. Conforme utilizado na presente invenção, o "material de polpa alvejado" refere-se à polpa alvejada e aos produtos de papel preparados a partir da polpa alvejada incluindo o papel, o papelão, o tecido e outros ainda.

Os agentes de oxidação de acordo com a presente invenção incluem as substâncias químicas com capacidade de transformar grupos funcionais no material de polpa alvejado de uma categoria de oxidação inferior a uma categoria de oxidação superior. Os benefícios desta transformação incluem a estabilidade aumentada do brilho na máquina de papel e o desempenho intensificado dos clareadores ópticos.

Os agentes de oxidação representativos incluem, mas sem ficar a eles limitados, o peróxido de hidrogênio, peroxiácidos orgânicos, peróxidos orgânicos e inorgânicos (peridróxidos), superóxidos e peróxido-superóxidos, peroxiácidos inorgânicos e os sais destes, peroxidratos, peróxidos orgânicos solúveis em água incluindo dioxiranos, óxido de nitrogênio, nitrosodissulfonatos, hipocloritos, hipobromitos, cloritos, cloratos e percloratos, bromatos, dióxido de cloro, cloroaminas, cloroamidas,

clorossulfonamidas, bromoaminas, bromoamidas, bromossulfamidas, ácido clorossulfônico, cloro, e todos estes acima em combinação.

Conforme utilizado na presente invenção, "peróxido de hidrogênio" refere-se a H₂O₂.

"Peroxiácido orgânico" refere-se aos compostos da fórmula R₁C(O)O₂H e os sais de metal destes, em que R₁ é selecionado entre alquila, alquenila, arila e arilalquila. Os peroxiácidos orgânicos representativos incluem o ácido peroxibenzóico, C₆H₅C(O)OOH, o ácido peracético (PAA), CH₃C(O)OOH, o ácido perfórmico, HC(O)OOH, o ácido perpropíônico, CH₃CH₂C(O)OOH, e outros ainda.

"Peróxidos inorgânicos" referem-se aos derivados de metais monobásicos (peridróxidos) e dibásicos (peróxidos) do peróxido de hidrogênio, H₂O₂, incluindo os derivados de metais alcalinos e alcalino-terrosos tais como o peridróxido de sódio (NaOOH), o peróxido de magnésio (MgO₂) e outros ainda.

"Superóxidos" referem-se aos derivados de metais que contêm o grupo O₂⁻, incluindo os derivados de metais alcalinos e alcalino-terrosos tais como o superóxido de sódio (NaO₂), o superóxido de cálcio (CaO₂) e outros ainda.

"Peróxido-superóxidos" referem-se aos derivados mistos de metais alcalinos de uma fórmula 2MO₂•M₂O₂, em que M é um metal alcalino, tal como K₂O₃, e outros ainda.

"Peroxiácidos inorgânicos" referem-se aos ácidos inorgânicos que contêm um grupo -O-O-, incluindo os peróxi monoácidos que contêm o grupo -OOH e os peróxi diácidos que contêm o grupo -O-O- e seus sais de metais, tais como o ácido peroximonossulfúrico (ácido de Caro, (HO)₂SO₂OOH), ácido peroxidissulfúrico (HOSO₂OO₂SO₂OH), o ácido peroximonofosfórico H₃PO₅, o peroximonocarbonato de sódio Na₂CO₄ e o peroxidicarbonato Na₂C₂O₆, e outros ainda.

"Peroxidratos" são sais inorgânicos que contêm o peróxido de hidrogênio da cristalização, tais como o peroxidrato de metassilicato de sódio $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \bullet \text{H}_2\text{O}_2 \bullet \text{H}_2\text{O}$ e o peroxidrato de borato de sódio $\text{NaBO}_2 \bullet \text{H}_2\text{O}_2 \bullet 3\text{H}_2\text{O}$, e outros

5 ainda.

"Peróxidos orgânicos" são quaisquer produtos químicos orgânicos que contêm um grupo -O-O-, incluindo os peroxiácidos orgânicos tal como definido na presente invenção, os dioxiranos tais como o dimetildioxirano

10 (CH_3) $_2\text{CO}_2$, e outros ainda.

"Nitrosodissulfonatos" são sais alcalinos e alcalino-terrosos do ácido nitrosodissulfônico, tais como o nitrosodissulfonato de potássio (sal de Fremy) $(\text{KSO}_3)_2\text{NO}$ e outros ainda.

15 "Hipocloritos", "cloritos", "cloratos" e "percloratos" são sais de metais solúveis em água de ácidos hipocloroso HOCl , cloroso HOClO , clórico HOClO_2 e perclórico HOClO_3 , respectivamente, tais como o hipoclorito de sódio, NaOCl e outros ainda.

20 "Hipobromitos" e "bromitos" são sais solúveis em água do ácido hipobromoso, HOBr e do ácido brômico, HBrO_3 , respectivamente, incluindo o hipobromito de sódio, NaOBr e outros ainda.

25 "Cloroaminas" e "bromoaminas" são derivados de amônio da fórmula NH_xHal_y , em que Hal é Cl ou Br ou os derivados de alquilamina de $\text{NR}_1\text{R}_2\text{Hal}_x$, em que R1 e R2 são definidos acima e x e y são independentemente 1-3. Em solução aquosa, as cloroaminas e as bromoaminas podem estar presentes como os sais de amônio correspondentes.

30 "Cloroamidas" e "bromoamidas" são derivados de amido que contêm grupos $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}_1)\text{pHgHal}$, em que Hal é definido acima, p e q são independentemente 0-1 e r é 1-2, tais como as composições de produto formadas em uma mistura

de hipoclorito de sódio NaClO e uréia H₂NCONH₂ ou hipoclorito de sódio NaClO e 5,5-dimetilidantoína, e outros ainda.

"Clorossulfamidas" e "bromossulfamidas" são derivados de amido que contêm - SO₂N(R₁)pHgHalr, em que R₁, Hal, g, q e r são definidos acima, como a composição de produto formada em uma mistura de hipoclorito de sódio, NaClO e sulfamida, H₂NSO₂NH₂, e outros ainda. O ácido clorossulfônico é um produto químico da fórmula CISO₃H.

"Alquila" refere-se a um grupo monovalente derivado de um hidrocarboneto saturado de cadeia linear ou ramificada pela remoção de um único átomo de hidrogênio. A alquila pode ser não-substituída ou substituída por um ou mais grupos selecionados entre amino, alcóxi, hidróxi e halogênio. Os grupos alquila representativos incluem metila, etila, n- e iso-propila, n-, sec-, iso- e ter-butila, e outros ainda.

"Alquíleno" refere-se a um grupo divalente derivado de um hidrocarboneto saturado de cadeia linear ou ramificada pela remoção de dois átomos de hidrogênio, por exemplo, metíleno, 1,2-etíleno, 1,1-etíleno, 1,3-propíleno, 2,2-dimetilpropíleno, e outros ainda.

"Amino" refere-se a um grupo da fórmula -NY₁Y₂, em que Y₁ e Y₂ são selecionados independentemente entre H, alquila, alquenila, arila e arilalquila. Os grupos amino representativos incluem amino (-NH₂), metilamino, etilamino, isopropilamino, dietilamino, dimetilamino, metiletilamino, e outros ainda. Em solução aquosa, as aminas podem estar presentes como os sais de amônio correspondentes.

"Arila" refere-se aos radicais carbocíclicos aromáticos e aos radicais heterocíclicos que têm aproximadamente cinco a aproximadamente catorze átomos de anel. A arila pode ser não-substituída ou substituída por um ou mais grupos selecionados entre amino, alcóxi, hidróxi e halogênio. A arila representativa inclui fenila, naftila,

fenantrila, antracila, piridila, furila, pirrolila, quinolila, tienila, tiazolila, pirimidila, indolila, e outros ainda.

"Arilalquila" refere-se a um grupo arila unido à porção molecular original através de um grupo alquíleno. Os grupos arilalquila representativos incluem benzila, 2-feniletila, e outros ainda.

"Halo" e "halogênio" referem-se a cloro, flúor, bromo e iodo.

"Sal" refere-se ao sal de metal, de amônio, substituído por amônio ou fosfônio de um contra-íon aniônico inorgânico ou orgânico. Os metais representativos incluem sódio, lítio, potássio, cálcio, magnésio, e outros ainda. Os contra-íons aniônicos representativos incluem sulfito, bissulfito, sulfoxilato, metabissulfito, tiossulfato, politionato, hidrossulfito, formamidinossulfinato, e outros ainda.

O agente de oxidação pode ser utilizado em combinação com um ou mais "ativadores". Os ativadores incluem as composições que intensificam o efeito da catálise do agente de oxidação através da reação de oxidação ou mudança no pH, ou ambos. Os ativadores representativos incluem, mas sem ficar a eles limitados, o ácido fosfórico, fosfato monossódico, sulfato monossódico, carbonato monossódico, TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperididnioloxil), 4-hidróxi-TEMPO (4-hidróxi-2,2,6,6-tetrametilpiperididnioloxil), molibdato de amônio, tetracetiletilenodiamina (TAED) e os produtos químicos alteradores do pH que afetam as taxas de oxidação, tal como o ácido acético. "Agente de oxidação ativado" refere-se a um agente de oxidação utilizado em combinação com um ou mais ativadores. Em algumas realizações, o agente de oxidação é o peróxido de hidrogênio ativado.

Em algumas realizações, o material de polpa

alvejado pode ser tratado com um ou mais agentes de oxidação e um ou mais agentes de redução. Os "agentes de redução" referem-se às substâncias químicas que podem transformar grupos funcionais no material de polpa alvejado de uma categoria de oxidação superior a uma categoria de oxidação inferior. A utilização de agentes de redução para incrementar e estabilizar o brilho e intensificar a resistência ao amarelamento no processo de fabricação de papel é descrita no pedido copendente nº. de série 111397.499, depositado em 23 de março de 2006.

Os agentes de redução representativos incluem sulfitos, bissulfitos, metabissulfitos (pirossulfitos), sulfoxilatos, tiossulfatos, ditionitos (hidrossulfitos), politionatos, ácido formamidinossulfínico e os seus sais e derivados, aduto de bissulfito de formaldeído e outros adutos de bissulfito do aldeído, sulfinamidas e éteres de ácido sulfínico, sulfenamidas e éteres de ácido sulfênico, sulfamidas, fosfinas, sais de fosfônio, fosfitos e tiofosfitos.

"Sulfitos" referem-se aos sais de metais dibásicos de ácido sulfuroso, H_2SO_3 , incluindo sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos dibásicos tais como o sulfito de sódio (Na_2SO_3), o sulfito de cálcio ($CaSO_3$) e outros ainda.

"Bissulfitos" referem-se aos sais de metais monobásicos de ácido sulfuroso, H_2SO_3 , incluindo sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos monobásicos tais como o bissulfito de sódio ($NaHSO_3$), o bissulfito de magnésio ($Mg(HSO_3)_2$) e outros ainda.

"Sulfoxilatos" referem-se aos sais de ácido sulfoxílico, H_2SO_2 , incluindo o sulfoxilato de zinco ($ZnSO_2$) e outros ainda.

"Metabissulfitos (pirossulfitos)" referem-se aos sais de ácido pirossulfuroso, $H_2S_2O_5$, incluindo o

metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) e outros ainda.

"Tiossulfatos" referem-se aos sais de ácido tiossulfuroso, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, incluindo o tiossulfato de potássio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) e outros ainda.

5 "Politionatos" referem-se aos sais de ácido politiônico, H_2SnO_6 ($n = 2-6$), incluindo o tritionato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$), sais de ácido ditioônico, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$, tal como o ditionato de sódio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ e outros ainda.

10 "Ditionitos (hidrossulfitos)" referem-se aos sais (hidrossulfuroso, hipossulfuroso) de ácido ditionoso, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$, incluindo o ditionito de sódio (hidrossulfito) ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), o ditionito de magnésio (MgS_2O_4) e outros ainda.

15 "Ácido formamidinossulfínico(FAS)" refere-se a um composto da fórmula $\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{SO}_2\text{H}$ e seus sais e derivados incluindo o sal de sódio $\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{SO}_2\text{Na}$.

20 "Adutos de bissulfito de aldeído" referem-se aos compostos da fórmula $\text{R}_1\text{CH}(\text{OH})\text{SO}_3\text{H}$ e aos sais de metais dos mesmos, em que R_1 é selecionado entre alquila, alquenila, arila e arilalquila. Os adutos representativos de bissulfito de aldeído incluem o aduto $\text{HOCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ de bissulfito de formaldeído e outros ainda.

25 "Sulfinamidas e éteres de ácido sulfínico" referem-se aos compostos da fórmula $\text{R}_1-\text{S}(=\text{O})-\text{R}_2$, em que R_1 é definido na presente invenção e R_2 é selecionado entre OR_3 e NR_4R_5 , em que R_3-R_5 são selecionados independentemente entre alquila, alquenila, arila e arilalquila. As sulfinamidas representativas incluem a etilsulfindimetilamida ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$), e outras ainda.

30 "Sulfenamidas e éteres de ácido sulfênico" referem-se aos compostos da fórmula $\text{R}_1-\text{S}-\text{R}_2$, em que R_1 e R_2 são definidos acima. As sulfenamidas representativas incluem a etilsulfendimetilamida ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SN}(\text{CH}_3)_2$), e outras ainda.

"Sulfamidas" referem-se aos compostos da fórmula

R₁-C(=S)-NR₄R₅, em que R₁, R₄ e R₅ são definidos acima. As sulfamidas representativas incluem CH₃CH₂C(=S)N(CH₃)₂, e outras ainda.

"Fosfinas" referem-se aos derivados de fosfina, PH₃, fosfinas substituídas normalmente orgânicas da fórmula R₆R₇R₈P, em que R₆-R₈ são selecionados independentemente de H, alquila, alquenila, arila, arilalquila e NR₄R₅, em que R₄ e R₅ são definidos acima. As fosfinas representativas incluem (HOCH₂)₃P (THP), e outras ainda.

"Fosfitos" referem-se aos derivados de ácido fosforoso P(OH)₃, incluindo fosfitos substituídos orgânicos da fórmula (R₃O)(R₄O)(R₅O)P, em que R₃-R₅ são definidos acima. Os fosfitos representativos incluem (CH₃CH₂O)₃P, e outros ainda.

"Tiofosfitos" referem-se aos derivados de ácido fosforotioso HSP(OH)₂, incluindo tiofosfitos substituídos orgânicos da fórmula (R₃O)(R₄O)(R₅S)P, em que R₃-R₅ são definidos acima. Os tiofosfitos representativos incluem (CH₃CH₂O)₂(CH₃CH₂S)P, e outros ainda.

"Sais de fosfônio" referem-se a fosfinas substituídas orgânicas da fórmula R₁R₃R₄R₅P⁺X⁻, em que R₁ e R₄-R₅ são tal como definido acima e X é qualquer ânion orgânico ou inorgânico. Os sais de fosfônio representativos incluem (HO₂CCH₂CH₂)₃P⁺HCl⁻ (THP), [(HOCH₂)₄P^{+]₂(SO₄)₂⁻ (BTHP), e outros ainda.}

"Alquenila" refere-se a um grupo monovalente derivado de um hidrocarboneto linear ou ramificado que contém pelo menos uma ligação dupla de carbono-carbono pela remoção de um átomo de hidrogênio simples. A alquenila pode ser não-substituída ou substituída por um ou mais grupos selecionados entre amino, alcóxi, hidróxi e halogênio.

"Alcóxi" refere-se a um grupo alquila unido à porção molecular original através de um átomo de oxigênio. Os

grupos alcóxi representativos incluem metóxi, etóxi, propóxi, butóxi, e outros ainda. Metóxi e etóxi são os preferidos.

Em uma realização, o agente de redução é selecionado do grupo que consiste em fosfinas, sulfitos, 5 bissulfitos e metabissulfitos substituídos. Um agente de redução preferido é o bissulfito de sódio.

O processo da presente invenção pode ser praticado em equipamentos convencionais de fabricação de papel. Embora os equipamentos de fabricação de papel variem na operação e 10 no desenho mecânico, os processos por meio dos quais o papel é fabricado em equipamentos diferentes contêm estágios comuns. A fabricação de papel inclui tipicamente um estágio de formação da polpa, um estágio de alvejamento, um estágio de preparação de material de partida, um estágio final a 15 úmido e um estágio final a seco.

No estágio de formação da polpa, as fibras de celulose individuais são liberadas de uma fonte de celulose pela ação mecânica ou química, ou ambas. As fontes de celulose representativas incluem, mas sem ficar a elas limitadas, a madeira e plantas "lenhosas" similares, soja, arroz, algodão, palha, linho, abacá, cânhamo, bagaço, plantas contendo lignina e outras ainda, assim como o papel original e reciclado, tecido de papel e papelão. Tais polpas incluem, mas sem ficar a elas limitadas, madeira triturada (GWD), 20 madeira triturada alvejada, polpas termomecânicas (TMP), polpas termomecânicas alvejadas, polpas quimiotermomecânicas (CTMP), polpas quimiotermomecânicas alvejadas, polpas não-descoloridas, polpas kraft, polpas kraft alvejadas, polpas de sulfato e polpas de sulfato alvejadas. As polpas recicladas 25 podem ser alvejadas ou não no estágio de reciclagem, mas presume-se que sejam originalmente alvejadas. Algumas das polpas descritas acima que não foram submetidas previamente a alvejamento podem ser alvejadas tal como descrito na presente 30

invenção para se obter um material de polpa alvejado.

Em uma realização, o material de polpa alvejado é selecionado do grupo que consiste em polpa virgem, polpa reciclada, kraft, polpa de sulfito, polpa mecânica, qualquer combinação de tais polpas, papel reciclado, tecido de papel e qualquer papel produzido a partir de tais polpas relacionadas, ou as combinações destes.

Uma vantagem adicional da presente invenção é que ela permite a substituição da polpa mecânica de preço inferior no lugar de um kraft de preço superior no papel mecânico kraft do tipo para impressão. A utilização da química e dos métodos descritos na presente invenção aumenta o brilho e a estabilidade em relação ao amarelamento, permitindo, portanto, a utilização de quantidades mais elevadas de polpa mecânica, com a redução correspondente no custo, sem perda da qualidade no produto de papel resultante.

A polpa é suspensa em água no estágio de preparação do material de partida. Aditivos tais como agentes clareadores, corantes, pigmentos, cargas, agentes antimicrobianos, supressores de espuma, agentes de controle do pH e auxiliares de drenagem também podem ser adicionados ao material de partida neste estágio. Tal como o termo é utilizado nesta descrição, a "preparação do material de partida" inclui operações tais como diluição, seleção e limpeza da suspensão do material de partida que pode ocorrer antes da formação da rede.

O estágio final a úmido do processo de fabricação de papel compreende a deposição da pasta de polpa ou da suspensão do material de partida no arame ou feltro da máquina de fabricação de papel para a formação de uma rede contínua de fibras, a drenagem da rede e a consolidação da rede ("prensagem") para a formação de uma folha. Qualquer máquina de fabricação de papel conhecida no estado da técnica

é apropriada para a utilização com o processo da presente invenção. Tais máquinas podem incluir as máquinas de tambor, máquinas Fourdrinier, máquinas de formação de fios duplos, máquinas de tecido e outras ainda, e as modificações das 5 mesmas.

No estágio final a seco do processo de fabricação de papel, a rede é secada e pode ser submetida a um processamento adicional tal como prensagem com colagem, calandragem, revestimento por aspersão com modificadores de 10 superfície, impressão, corte, corrugação, e outros ainda. Além de uma prensa de colagem e caixa de água da calandra, o papel secado pode ser revestido pelo revestimento por aspersão utilizando uma lança de aspersão.

Nas realizações em que os agentes de oxidação são 15 adicionados antes da formação da folha, são utilizados agentes de oxidação com exceção dos peroxiácidos orgânicos. Quando os agentes de oxidação são aplicados após a formação da folha ou quando os agentes de oxidação são adicionados ao material de partida denso em combinação com clareadores 20 ópticos, são utilizados agentes de oxidação incluindo os peroxiácidos orgânicos.

Conseqüentemente, nas realizações em que os agentes de oxidação são adicionados antes da formação da folha, os agentes de oxidação podem ser selecionados entre o peróxido de 25 hidrogênio, peróxidos inorgânicos, superóxidos e peróxido-superóxidos, peroxiácidos e sais inorgânicos dos mesmos, peroxidratos, peróxidos orgânicos solúveis em água, nitrosodissulfonatos, hipocloritos, hipobromitos, cloritos, cloratos, bromatos, percloratos, dióxido de cloro, 30 cloroaminas, cloroamidas, clorossulfamidas, bromoaminas, bromoamidas, bromossulfamidas, ácido clorossulfônico, ácido bromossulfônico e cloro.

Em outras realizações em que os agentes de oxidação

são adicionados antes da formação da folha, os agentes de oxidação podem ser selecionados entre o peróxido de hidrogênio, peróxido de hidrogênio ativado, hipocloritos, hipobromitos, cloroaminas, cloroamidas, clorossulfamidas, 5 bromoaminas, bromoamidas, bromossulfamidas, ácido clorossulfônico e ácido bromossulfônico.

Nas realizações em que os agentes de oxidação são adicionados após a formação da folha ou em que os agentes de oxidação são adicionados ao material de partida denso em 10 combinação com clareadores ópticos, os agentes de oxidação podem ser selecionados entre o peróxido de hidrogênio, peroxiácidos orgânicos, peróxidos inorgânicos, superóxidos e peróxido-superóxidos, peroxiácidos e sais inorgânicos dos mesmos, peroxidratos, peróxidos orgânicos solúveis em água, 15 nitrosodissulfonatos, hipocloritos, hipobromitos, cloritos, cloratos, bromatos, percloratos, dióxido de cloro, cloroaminas, cloroamidas, clorossulfamidas, bromoaminas, bromoamidas, bromossulfamidas, ácido clorossulfônico, ácido bromossulfônico e cloro.

20 Em outras realizações em que os agentes de oxidação são adicionados após a formação da folha ou em que os agentes de oxidação são adicionados ao material de partida denso em combinação com clareadores ópticos, os agentes de oxidação podem ser selecionados entre o peróxido de hidrogênio, 25 peróxido de hidrogênio ativado, ácido peracético, hipocloritos, hipobromitos, cloroaminas, cloroamidas, clorossulfamidas, bromoaminas, bromoamidas, bromossulfamidas, ácido clorossulfônico e ácido bromossulfônico.

Os oxidantes podem ser pré-formulados ou podem ser 30 formados in-situ a partir dos componentes misturados tal como conhecido no estado da técnica. A preparação in-situ pode ser desejável sob determinadas circunstâncias, por exemplo, quando o agente de oxidação desejado é relativamente instável

ou é consumido rapidamente no sistema. Por exemplo, o ácido peracético e as misturas de ácido peracético e peróxido de hidrogênio podem ser formados in situ ao misturar o peróxido de hidrogênio e a tetracetiletlenodiamina. O hipobromito 5 pode ser preparado in-situ ao misturar o brometo de sódio e o hipoclorito de sódio. As cloroaminas podem ser preparadas in-situ ao misturar o brometo de amônio, a uréia ou a dimetilidantoína e o hipoclorito de sódio. Os clorossulfamatos pode ser preparados in-situ ao misturar o 10 brometo de sódio, o hipoclorito de sódio e o ácido sulfâmico.

O requerente da patente depositada também verificou que os agentes de oxidação em combinação com quelantes tal como descrito abaixo intensificam eficazmente o brilho de um produto de papel através da estabilidade térmica aumentada da 15 polpa e da redução de estruturas cromofóricas na polpa.

Em uma realização, um ou mais quelantes são adicionados à polpa alvejada ou ao produto de papel. Os quelantes apropriados de acordo com esta realização incluem os compostos que podem quelar metais de transição que formam 20 produtos coloridos com constituintes da polpa e catalisam as reações de formação de cor na polpa alvejada ou nos produtos de papel.

Os quelantes representativos incluem, mas sem ficar a eles limitados, fosfonatos orgânicos, fosfatos, ácidos 25 carboxílicos, ditiocarbamatos, sais de qualquer um dos elementos precedentes, e qualquer combinação dos mesmos.

"Fosfonatos orgânicos" referem-se aos derivados orgânicos de ácido fosfônico, HPO(O)OH_2 , contendo uma única ligação C-P, tal como HEDP ($\text{CH}_3\text{C(OH)P(O(OH))}_2$), ácido 1-hidróxi-1,3-propanodiilbis-fosfônico

$((\text{HO})_2\text{P(O)CH(OH)CH}_2\text{CH}_2\text{P(O(OH))}_2$); preferivelmente contendo uma única ligação adjacente C-N (vicinal) à ligação C-P, tal como DTMPA $((\text{HO})_2\text{P(O)CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{P(O(OH))}_2)]_2$,

AMP (N(CH₂P(O)(OH)2)3),

PAPEMP

((HO)2P(O)CH₂)2NCH(CH₃)CH₂(OCH₂CH(CH₃))2N(CH₂)6N(CH₂P(O)(OH)2)2, HMDTMP ((HO)2P(O)CH₂)2N(CH₂)6N(CH₂P(O)(OH)2)2, HEBMP (N(CH₂P(O)(OH)2)2CH₂CH₂OH), e outros ainda.

5 "Fosfatos orgânicos" referem-se aos derivados orgânicos de ácido fosforoso, P(O)(OH)₃, que contêm uma única ligação C-P, incluindo o éster de tri(fosfato) de trietanolamina (N(CH₂CH₂OP(O)(OH)2)3), e outros ainda.

10 "Ácidos carboxílicos" referem-se aos compostos orgânicos que contêm um ou mais grupos carboxílicos, -C(O)OH, preferivelmente ácidos aminocarboxílicos contendo uma única ligação adjacente C-N (vicinal) à ligação C-CO₂H, tais como EDTA ((HO₂CCH₂)₂NCH₂CH₂N(CH₂CO₂H)2), DTPA ((HO₂CCH₂)₂NCH₂CH₂N(CH₂CO₂H)CH₂CH₂N(CH₂CO₂H)2), e outros 15 ainda, e sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos dos mesmos.

20 "Ditiocarbamatos" incluem ditiocarbamatos monoméricos, ditiocarbamatos poliméricos, ditiocarbamatos de polidialilamina, 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina, bisditiocarbamato de etileno, ditiocarbamato de dimetila dissódico, e outros ainda.

25 Em uma realização, o quelante é selecionado do grupo que consiste em ácido dietileno-triamina-pentametileno fosfônico (DTMPA) e os seus sais, ácido dietilenotriaminapentacético (DTPA) e os seus sais, e ácido etilenodiaminatetracético (EDTA) e os seus sais.

30 O requerente da patente depositada também verificou que os agentes de oxidação utilizados em combinação com clareadores ópticos ("OBAs") intensificam o efeito dos clareadores ópticos (OBAs). Os agentes de oxidação também incrementam o esquema de cores. Isto permite a redução da quantidade de OBA e de clareadores tais como os corantes azuis necessários para obter brilho e cor comparáveis. A

substituição de parte do OBA e dos corantes por agentes de oxidação permite que os fabricantes de polpa e de papel reduzam os custos de gastos com a fabricação e reduzam a quantidade total de OBA e de corantes presentes, ainda assim 5 mantendo um nível aceitável de brilho no produto de papel e atingindo a cor alvo. Em alguns casos, pode ser possível eliminar completamente os corantes e manter a cor.

Conseqüentemente, em uma outra realização, um ou mais clareadores ópticos ("OBAs") são adicionados à polpa 10 alvejada ou ao produto de papel.

"Clareadores ópticos" são corantes ou pigmentos fluorescentes que absorvem a radiação ultravioleta e a emitem novamente a uma freqüência mais elevada no espectro visível (azul), propiciando desse modo uma aparência branca e 15 brilhante à folha de papel quando adicionada à massa do material de partida. Os clareadores ópticos representativos incluem, mas sem ficar a eles limitados, azóis, bifenilas, cumarinas; furanos; clareadores iônicos, incluindo compostos aniônicos, catiônicos e aniônicos (neutros), tais como os 20 compostos Eccobrite® e Eccowhite® disponíveis junto à Eastern Color & Chemical Co., (Providence, RI); naftalimidas; pirazenas; estilbenos (por exemplo, sulfonatados) substituídos, tal como a faixa de clareadores ópticos Leucophor® disponível junto à Clariant Corporation (Muttenz, 25 Suíça) e Tinopal® junto à Ciba Specialty Chemicals (Basel, Suíça); sais de tais compostos que incluem mas não se limitam aos sais de metais alcalinos, sais de metais alcalino-terrosos, sais de metais de transição, sais orgânicos e sais de amônio de tais agentes clareadores; e as combinações de um 30 ou mais dos agentes acima.

Em uma realização, os clareadores ópticos são selecionados do grupo de OBAs Tinopal® dissulfonatados, tetrassulfonatados e hexassulfonatados.

A dosagem dos agentes de oxidação, agentes de redução, quelantes e/ou clareadores ópticos é a quantidade necessária para obter o brilho e a resistência desejados em relação ao amarelamento da polpa alvejada ou do produto de papel preparado a partir da polpa alvejada e pode ser facilmente determinada por um elemento versado na técnica com base nas características do agente de redução, do quelante ou clareador óptico, da polpa ou do papel que está sendo tratado e do método de aplicação. Os agentes de redução podem ser adicionados ao material de polpa alvejado antes ou depois dos agentes de oxidação. Os quelantes e os clareadores ópticos podem ser adicionados antes, após ou simultaneamente com os agentes de oxidação, ou podem ser formulados com os agentes de oxidação para a adição ao material de polpa alvejado.

A quantidade eficaz do agente de oxidação adicionado à polpa alvejada ou ao produto de papel é a quantidade de agente de oxidação que intensifica o brilho e a resistência ao amarelamento térmico da polpa ou do papel em comparação à polpa ou ao papel que não é tratado com os agentes de oxidação. Os métodos para determinação do brilho e da resistência ao amarelamento térmico são descritos na presente invenção.

Tipicamente, aproximadamente 0,0005 a aproximadamente 2, preferivelmente de aproximadamente 0,05 a 25 aproximadamente 0,25 por cento em peso, com base na polpa secada no forno do agente de oxidação são adicionados à polpa alvejada ou ao produto de papel.

Conforme observado acima, o agente de oxidação pode ser utilizado em combinação com um ou mais agentes de redução. O agente de redução pode ser adicionado antes ou depois do agente de oxidação. A quantidade eficaz de agente de redução adicionada à polpa alvejada ou ao produto de papel é a quantidade de agente de redução que, em combinação com os

agentes de oxidação, intensifica o brilho e a resistência ao amarelamento térmico da polpa ou do papel em comparação à polpa ou ao papel que não é tratado com os agentes de redução.

5 Tipicamente, aproximadamente 0,005 a aproximadamente 2, preferivelmente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,25 por cento em peso, com base na polpa secada no forno do agente de redução são adicionados à polpa alvejada ou ao produto de papel.

10 Em uma aplicação típica, aproximadamente 0,001 a aproximadamente 1, preferivelmente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,1 por cento em peso de quelante de fosfonato, fosfato ou ácido carboxílico e/ou de aproximadamente 0,002 a aproximadamente 0,02 por cento em 15 peso de quelante de ditiocarbamatos com base na polpa secada no forno são adicionados à polpa alvejada ou ao produto de papel.

Os clareadores ópticos são adicionados tipicamente em quantidades de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 2, 20 e preferivelmente de 0,05 a aproximadamente 1 por cento em peso de clareador óptico com base na polpa secada no forno.

Os agentes de oxidação, agentes de redução, quelantes e/ou clareadores ópticos podem ser adicionados à polpa ou ao papel alvejado em qualquer ponto da fabricação de 25 papel ou do processo de fabricação de tecido. Os pontos de adição representativos incluem, mas sem ficar a elas limitados (a) a pasta da polpa na caixa de latênciam; (b) a polpa após o estágio de alvejamento em uma caixa de armazenagem, de misturação ou de transferência; (c) a polpa 30 após o alvejamento, a lavagem e a drenagem seguida pela secagem em tambor ou por evaporação; (d) antes ou depois dos líquidos de limpeza; (e) antes ou depois da bomba de ventilação à caixa de entrada da máquina de papel; (f) a água

branca da máquina de papel; (g) ao silo ou depósito geral; (h) na seção de prensa utilizando, por exemplo, uma prensa de colagem, um revestidor ou uma barra de aspersão; (i) na seção de secagem utilizando, por exemplo, uma prensa de colagem, um
5 revestidor ou uma barra de aspersão; (j) na calandra utilizando uma caixa de água; e/ou (k) no papel em um revestidor fora da máquina ou em uma prensa de colagem; e/ou (l) na unidade de controle de ondas.

A posição precisa em que os agentes de oxidação, os
10 agentes de redução, os quelantes e/ou os clareadores ópticos devem ser adicionados irá depender do equipamento específico envolvido, das condições do processo exatas que estão sendo utilizadas, e outros ainda. Em alguns casos, os agentes de redução, quelantes e/ou clareadores ópticos podem ser
15 adicionados em um ou mais locais para maior eficácia.

A aplicação pode ser feita por meio de qualquer dispositivo convencionalmente utilizado nos processos de fabricação de papel, incluindo "alimentação com divisão" por meio da qual uma porção do agente de redução, quelante e/ou
20 clareador óptico é aplicada em um ponto no processo de fabricação de papel, por exemplo, na polpa ou em uma folha úmida (antes dos secadores) e a porção restante é adicionada em um ponto subsequente, por exemplo, na prensa de colagem.

Em uma realização, os agentes de oxidação são
25 aplicados ao material de polpa alvejado em um material de partida fino. Para as finalidades desta realização, "material de partida fino" significa uma solução de material de partida que tem uma consistência menor do que aproximadamente 5% com base em sólidos secos.

30 Em uma realização, os agentes de oxidação são aplicados ao material de polpa alvejado em um material de partida denso, em que o "material de partida denso" significa uma solução de material de partida que tem uma consistência

de aproximadamente 5 a aproximadamente 30% com base em sólidos secos.

Em uma realização, os agentes de oxidação são aplicados a uma folha úmida.

5 Em uma realização, os agentes de oxidação são aplicados na prensa de colagem.

Os ativadores, quelantes e/ou clareadores ópticos podem ser adicionados à polpa alvejada ou ao produto de papel antes, após ou simultaneamente com o agente de oxidação e uns 10 com os outros. Todos os agentes de redução devem ser adicionados antes ou depois do agente de oxidação.

Em uma aplicação representativa que utiliza agentes de redução e clareadores ópticos, os agentes de redução podem ser adicionados ao material de polpa alvejado antes ou depois 15 dos clareadores ópticos, por exemplo, na caixa de mistura ou no material de partida fino.

Em uma aplicação alternativa, os clareadores ópticos, quelantes e os agentes de oxidação podem ser adicionados ao material de polpa alvejado na caixa de 20 armazenagem, de misturação ou de transferência, em um material de partida fino ou na extremidade úmida e na prensa de colagem, em que a dose relativa de clareadores ópticos adicionada na extremidade úmida é reduzida e a dose relativa de clareadores ópticos na prensa de colagem é aumentada com 25 base na resposta mais elevada observada dos clareadores ópticos na prensa de colagem quando utilizada em combinação com os agentes de oxidação tal como descrito na presente invenção. Um oxidante preferido para a utilização na prensa de colagem é o ácido peracético.

30 O requerente da patente depositada também verificou que a adição dos agentes de oxidação e dos clareadores ópticos ao material de partida denso intensifica o brilho do material de polpa alvejado, incrementa a estabilidade do

brilho final a úmido e aumenta a fluorescência do clareador óptico ("ativação de OBA") em comparação à adição do oxidante ao material de partida denso seguida pela adição de OBA para diluir o material de partida. Os agentes de oxidação podem 5 ser adicionados ao material de partida denso antes, após ou simultaneamente com os clareadores ópticos. Os agentes de oxidação também podem ser formulados com os clareadores ópticos para a adição ao material de partida denso. Um agente de oxidação preferido de acordo com esta realização é o ácido 10 peracético.

Os oxidantes também podem ser formulados com quaisquer quelantes, clareadores ópticos, e/ou ativadores em um único produto para a aplicação ao material de polpa alvejado. Uma formulação representativa compreende o agente 15 de oxidação, um ou mais ativadores e, opcionalmente, um ou mais quelantes.

Uma formulação alternativa compreende um ou mais agentes de oxidação e um ou mais clareadores ópticos. Esta formulação pode ser aplicada a uma folha de papel úmida como 20 tal ou misturada em uma solução de colagem de superfície para a aplicação à folha de papel úmida. A formulação também pode ser aplicada na prensa de colagem.

Os agentes de oxidação, agentes de redução, quelantes e/ou clareadores ópticos também podem ser 25 utilizados em combinação com um ou mais ácidos policarboxílicos parcialmente neutralizados, preferivelmente ácidos policarboxílicos, tal como o ácido poliacrílico ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})]^n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, em que n é aproximadamente 10 a aproximadamente 50.000. O ácido 30 policarboxílico pode ser neutralizado ao pH alvo, (tipicamente 5-6, tal como discutido abaixo) com um álcali tal como o hidróxido de sódio.

Os agentes de oxidação, agentes de redução,

quelantes e clareadores ópticos e policarboxilatos podem ser utilizados em adição a outros aditivos utilizados convencionalmente na fabricação de papel para incrementar uma ou mais propriedades do produto de papel acabado, auxiliar no 5 processo de manufatura do próprio papel, ou ambos. Estes aditivos são caracterizados geralmente como aditivos funcionais ou aditivos de controle.

Os aditivos funcionais são tipicamente aqueles aditivos que são utilizados para incrementar ou prover 10 determinadas propriedades especificamente desejadas ao produto de papel final e incluem, mas ficam a eles limitados, agentes de iluminação, corantes, cargas, agentes de colagem, amidos e adesivos.

Os aditivos de controle são aditivos incorporados 15 durante o processo de manufatura de papel para incrementar o processo total sem afetar significativamente as propriedades físicas do papel. Os aditivos de controle incluem biocidas, auxiliares de retenção, supressores de espuma, agentes de controle do pH, agentes de controle de intensidade e 20 auxiliares de drenagem. O papel e os produtos de papel obtidos utilizando o processo da presente invenção podem conter um ou mais aditivos funcionais e/ou aditivos de controle.

Os pigmentos e os corantes conferem cor ao papel. 25 Os corantes incluem os compostos orgânicos que têm sistemas de ligação dupla conjugados; compostos azo; compostos azo metálicos; antraquinonas; compostos de triarila, tal como o triarilmetano; quinolina e compostos relacionados; corantes ácidos (corantes orgânicos aniônicos que contêm grupos 30 sulfonato, utilizados com reações orgânicas, tal como o alumínio); corantes básicos (corantes orgânicos catiônicos que contêm grupos funcionais amina); e corantes diretos (corantes do tipo ácido que têm pesos moleculares elevados e uma

afinidade específica e direta com a celulose); bem como combinações dos compostos de corantes apropriados relacionados acima. Os pigmentos são um mineral finamente dividido que pode ser branco ou colorido. Os pigmentos que 5 são mais geralmente utilizados na indústria de fabricação de papel incluem a argila, o carbonato de cálcio e o dióxido de titânio.

As cargas são adicionadas ao papel para aumentar a opacidade e o brilho. As cargas incluem, mas sem ficar a eles 10 limitadas, o carbonato de cálcio (calcita); carbonato de cálcio precipitado (PCC); sulfato de cálcio (incluindo as várias formas hidratadas); aluminato de cálcio; óxidos de zinco; silicatos de magnésio, tais como o talco; dióxido de titânio (TiO_2), como a anátase ou o rútilo; argila ou caulim, 15 que consiste em SiO_2 hidratado e Al_2O_3 ; argila sintética; mica; vermiculita; agregados inorgânicos; perlita; areia; cascalho; arenito; grânulos de vidro; aerogéis; xerogéis; gel de ágar de emulsão; poeira e cinzas volantes; alumina; microesferas; esferas de vidro ocas; esferas cerâmicas 20 porosas; cortiça; sementes; polímeros de pouco peso; xonotlita (um gel de silicato de cálcio cristalino); polimento; rocha esfoliada; produtos de concreto residual; partículas de cimento hidráulico parcialmente hidratadas ou 25 não-hidratadas; e terra diatomácea, bem como as combinações de tais compostos.

Os agentes de colagem são adicionados ao papel durante o processo de manufatura para ajudar no desenvolvimento de uma resistência à penetração dos líquidos através do papel. Os agentes de colagem podem ser agentes de 30 colagem internos ou agentes de colagem externos (de superfície) e podem ser utilizados para colagem dura, colagem frouxa, ou ambos os métodos de colagem. Mais especificamente, os agentes de colagem incluem resina; resina precipitada com

alume ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$); ácido abiético e homólogos do ácido abiético tais como o ácido neoabiético e o ácido levopimárico; ácido esteárico e derivados de ácido esteárico; carbonato de amônio e zircônio; silicone e compostos contendo 5 silicone, tais como RE-29 disponível junto à GE-OSI e SM-8715, disponível junto à Dow Coming Corporation (Midland, MI); fluoroquímicos da estrutura geral $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{R}$, em que R é um grupo aniónico, catiônico ou um outro grupo funcional, tal como Gortex; dímero de alquilceteno (AKD), como Aquapel 364, 10 Aquapel (I 752, Heron) 70, Hercon 79, Precise 787, Precise 2000 e Precise 3000, que estão comercialmente disponíveis junto à Hercules, Incorporated (Willmington, DE); e anidrido succínico de alquila (ASA); emulsões de ASA ou de AKD com amido catiônico; alumínio incorporando ASA; amido; amido de 15 hidróxi metila; carbóxi metil celulose (CMC); álcool polivinílico; metilcelulose; alginatos; ceras; emulsões de cera, e as combinações de tais agentes de colagem.

O amido tem muitas utilizações na fabricação de papel. Por exemplo, funciona como um agente de retenção, 20 agente de resistência a seco e agente de colagem de superfície. Os amidos incluem, mas sem ficar a eles limitados, a amilose; a amilopectina; amidos que contêm várias quantidades de amilose e amilopectina, tal como 25% de amilose e 75% de amilopectina (amido de milho) e 20% de 25 amilose e 80% de amilopectina (amido de batata); amidos enzimaticamente tratados; amidos hidrolisados; amidos aquecidos, também conhecidos no estado da técnica como "amidos colados"; amidos catiônicos, tais como aqueles que resultam da reação de um amido com uma amina terciária para a 30 formação de um sal de amônio quaternário; amidos aniónicos; amidos anfolíticos (contendo funcionalidades catiônicas e aniónicas); a celulose e os compostos derivados de celulose; e as combinações destes compostos.

O método da presente invenção resulta em produtos de papel com uma superfície brilhante. Além disso, a nova composição protege adicionalmente o papel contra a descoloração a longo prazo durante a utilização regular.

5 O acima exposto pode ser mais bem compreendido com referência aos seguintes exemplos, que são apresentados para finalidades de ilustração e não se prestam a limitar o âmbito da invenção.

EXEMPLOS

10 Nestes exemplos, hidróxido de sódio aquoso a 50% suficiente foi adicionado para atingir o pH apropriado para o agente ou a composição a ser testada. Todas as porcentagens nestes exemplos são fornecidas em uma base de porcentagem em peso de polpa seca.

15 Nestes exemplos, os seguintes termos terão o significado indicado.

Br para o brilho ISO R457 (TAPPI 525); Ye para o amarelamento E313; WI para a brancura E313; TMP para a polpa termomecânica; CTMP para a polpa quimiotermomecânica; RMP 20 para a polpa mecânica do refinador; OBA para o clareador óptico; EDTA para $(HO_2CCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2CO_2H)_2$, ácido etilenodiaminatetracético; DTPA para $(HO_2CCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2CO_2H)_2$, ácido dietilenotriaminapentacético; DTMPA para $H_2O_3PCH_2N[CH_2CH_2N(CH_2PO_3H_2)_2]_2$, ácido dietileno-triaminapentametileno fosfônico; PAA para o ácido peracético.

Tratamento

Folhas para as mãos foram produzidas a partir de polpa alvejada e então utilizadas nas experiências, em que os 30 agentes de redução foram aplicados em uma folha úmida (antes ou depois da prensagem) antes da secagem em tambor ou após a secagem em tambor (temperatura durante a secagem em tambor: 100°C). A terceira opção era uma aplicação de alimentação com

divisão. A aplicação de colagem na superfície foi seguida por mais um ciclo em um secador de tambor.

A carga da solução testada do Agente ou da Composição foi determinada com base no peso a seco da amostra da polpa. As soluções do Agente ou da Composição foram aplicadas utilizando um bastonete, tão uniformemente quanto possível, como soluções em água. As folhas de teste foram secadas utilizando um secador de tambor de laboratório sob condições uniformes (uma rodada).

As folhas foram produzidas ao utilizar (a) um funil Buchner (5 g de polpa o.d., 15 cm de diâmetro, pressionadas e secadas ao ar) e (b) um molde de folha para as mãos Noble&Wood (8 libras quadradas, 60 g/m²). O brilho foi medido utilizando instrumentos Elrepho e Technidyne.

15 Equipamentos de Teste

Secador de tambor de laboratório;

"Elrepho 3000", "Technidyne Color Touch 2 (Modelo ISO)" ou um outro instrumento para medições de brilho.

Espectrômetro de fluorescência Hitachi F-4500 ou um outro instrumento para medições de intensidade de fluorescência relativa.

Micropipeta.

Kit de aplicação de colagem de superfície (almofada e bastonete de aplicação tamanho 3).

25 Umidade ambiente constante (23°C, 50% de umidade).

Banho de água/termostato acomodando uma caixa de plástico flutuante com amostras de papel.

Cubeta de aplicação de 100 ml para o método de encharcamento.

30 PROCEDIMENTO DE APLICAÇÃO A SUPERFÍCIE SECA (COLAGEM DE SUPERFÍCIE, MÉTODO DE ENCHARCAMENTO)

1. Preparar a folha para as mãos de 8x8 polegadas de acordo com o procedimento padrão. O peso a seco alvo é de 2,5 g. Passar as folhas para as mãos úmidas através de um ciclo no

secador de tambor.

2. Cortar 1/8 de tira da folha (0,31 g).
3. Em um tubo de ensaio de 50 ml, preparar as soluções de amido pré-cozido (caso necessário) e as soluções compostas do agente de redução com base na taxa de coleta predeterminada e na dose alvo.
4. Mergulhar a tira de papel na solução por dez segundos, deixar gotejar por 35 segundos e então passar a mesma através da prensa.
5. Secar em tambor a folha de teste e equilibrar à temperatura ambiente.
6. Medir o brilho e o amarelamento.

PROCEDIMENTO DE APLICAÇÃO DA POLPA:

Os produtos químicos foram adicionados diretamente à polpa (material de partida fino ou material de partida denso) e misturados com a polpa em sacos lacrados. Em um procedimento de aplicação de polpa para a intensificação de OBA, os produtos químicos foram adicionados diretamente à polpa kraft alvejada a uma consistência de 20%, misturados com a polpa em sacos lacrados e mantidos a 45-80°C por trinta minutos. A polpa foi diluída até a consistência de 5%, OBA foi adicionado, misturado com a polpa, e a pasta foi mantida a 50°C por vinte minutos. A pasta foi então adicionalmente diluída e as folhas para as mãos foram preparadas de acordo com o procedimento padrão. OBA é adicionado como um produto comercial.

1. Aplicação combinada de um oxidante e de um OBA na solução de colagem de superfície.

Tabela 1

Folhas para as mãos secadas em tambor de Kraft de madeira mole, aplicação de colagem de superfície em amido (4,4% em papel)

Tratamento	Br	Ganho de BR	Ativação
------------	----	-------------	----------

		Vs. Controle	de OBA
Controle	85,5		
0,25% de Tinopal ABP-A (OBA)	90,2	4,7	
0,0375% de PAA	86,2	0,7	
0,075% de PAA	86,1	0,6	
0,0375% de PAA + 0,25% de OBA	91,0	5,5	0,8
0,075% de PAA + 0,25% de OBA	91,4	5,9	1,2
0,12% de H ₂ O ₂	85,8	0,3	
0,12% de H ₂ O ₂ + 0,25% de OBA	90,8	5,3	0,6
0,041% de NaClO	85,6	0,1	
0,041% de NaClO + 0,25% de OBA	90,7	5,2	0,5
0,5% de OBA	94,2	8,7	
0,25% de NaH ₂ PO ₄ + 0,5% de OBA	94,8	9,3	0,6
0,12% de H ₂ O ₂ + 0,25% de NaH ₂ PO ₄ + 0,5% de OBA	95,5	10,0	1,3
0,12% de H ₂ O ₂ + 0,25% de NaH ₂ PO ₄ + 0,5% de OBA	95,1	9,6	1,0

Foi verificado que os clareadores ópticos podem ser combinados com os intensificadores de desempenho de oxidante em uma solução de colagem de superfície. Geralmente, os clareadores ópticos podem reagir com os oxidantes. No entanto, foi verificado que as condições do processo de colagem de superfície são suficientemente suaves para impedir que isto aconteça. Oxidantes diferentes afetam positivamente o desempenho dos clareadores ópticos.

2. Aplicação de vários oxidantes na polpa do material de partida denso (o OBA é aplicado no momento da diluição do material de partida)

Tabela 2

Folhas para as mãos secadas em tambor de Kraft de madeira mole. Estágio I - 10% de consistência; 60°C, 1 hora.

Estágio II - 4% de consistência, 60°C, 20 minutos

Tratamento	Br	Ganho de BR versus controle	Ativação de OBA
Controle	84,9		
0,374% de Tinopal ABP-A (OBA)	96,9	12,0	
0,50% de persulfato de amônio	84,8	0,0	
0,50% de persulfato de amônio + 0,374% de OBA	97,2	12,3	0,2
0,50% de percarbonato de sódio	86,1	1,3	
0,50% de percarbonato de sódio + 0,374% de OBA	98,5	13,6	1,5
0,50% de perborato de sódio	85,6	0,8	
0,50% de perborato de sódio + 0,374% de OBA	98,1	13,2	1,2
0,50% de sulfamato de cloro	84,5	-0,4	
0,50% de sulfamato de cloro + 0,374% de OBA	97,3	12,4	0,3
Controle - sem incubação	84,4		

Neste exemplo, oxidantes diferentes são aplicados

no material de partida denso, seguindo-se a aplicação de um OBA em um material de partida mais diluído durante o processo de fabricação de papel. Diversos oxidantes mostram um efeito sinergístico com um clareador óptico.

5 3. Efeito sinergístico de um pré-tratamento oxidativo nos clareadores ópticos

Tabela 3

Folhas para as mãos secadas em tambor de Kraft de madeira dura. Estágio I - aplicação de oxidante - 10% de consistência, 60°C, 3 horas.

10 Estágio II, aplicação de OBA - 4% de consistência, 60°C, 20 minutos (com ou sem OBA, Tinopal ABP-A)

Oxidante	Dosagem, % de ingredientes ativos 1	Ganho de BR versus OBA
NaOCl/NaBr/ácido sulfâmico 1:1,5:2	0,075	4,2
Monocloramina	0,075	2,3
Hipoclorito de sódio/dimetil hidantoína 1:1	0,075	2,9
Hipoclorito de sódio/uréia 1:1	1,1 – 1,6	6,7

1A % de ingredientes ativos é determinada pela medição do cloro residual total em uma amostra diluída de acordo com o Método 330.5 do EPA

Tabela 4

Folhas para as mãos secadas em tambor de Kraft de madeira dura. Estágio I - aplicação de oxidante - 10% de consistência, 60°C, 3 horas.

20 Estágio II, aplicação de OBA - 4% de consistência, 60°C, 20 minutos (com ou sem OBA, Tinopal ABP-A)

Oxidante	Dosagem, % de ingredientes ativos 1	Ganho de BR versus controle (sem OBA)	Ganho de BR versus OBA
NaOCl/NaBr/ácido sulfâmico 1:1,5:2	0,015	0,8	3,0
NaOCl/uréia 1:1	0,015	1,1	2,0

1A % de ativos é determinada pela medição do cloro residual total em uma amostra diluída de acordo com o método 330.5 do EPA.

25 Os dados mostrados nas Tabelas 3 e 4 mostram o efeito significativo de oxidantes diferentes como ativadores

de OBA. É especialmente interessante o incremento significativo documentado no desempenho do OBA na ausência de alvejamento real com PAA.

4. Aplicação de peróxido de hidrogênio ativado

5

Tabela 5

Folhas para as mãos secadas em tambor de Kraft de madeira dura. Estágio I - aplicação de oxidante - 10% de consistência, 60°C, 3 horas.

Estágio II, aplicação de OBA - 4% de consistência,

10 60°C, 20 minutos (com ou sem OBA, Tinopal ABP-A)

Oxidante	Ganho de BR versus OBA
0,12% de H ₂ O ₂	0,2
0,12% de H ₂ O ₂ + 0,79% de tetra-acetiletilenodiamina	1,7
0,12% de H ₂ O ₂ + 0,5% de fosfato de monossódio	1,8
0,12% de H ₂ O ₂ + 0,05% de molibdato de amônio	1,0

Tabela 6

Folhas para as mãos secadas em tambor de Kraft de madeira dura. Estágio I - aplicação de oxidante - 10% de consistência, 60°C, 3 horas.

15 Estágio II, aplicação de OBA - 4% de consistência, 60°C, 20 minutos (com ou sem OBA, Tinopal ABP-A)

Oxidante	Ganho de BR versus OBA
0,0375% de H ₂ O ₂ +	0,5
0,0375% de H ₂ O ₂ + 0,5% de fosfato de monossódio	3,1
0,12% de H ₂ O ₂ + 0,05% de molibdato de amônio	2,6

Tabela 7

Folhas para as mãos secadas em tambor de Kraft de madeira dura. Estágio I - aplicação de oxidante - 10% de 20 consistência, 60°C, 3 horas.

Estágio II, aplicação de OBA - 4% de consistência, 60°C, 20 minutos (com ou sem OBA, Tinopal ABP-A)

Oxidante	Ganho de BR versus OBA
0,12% de H ₂ O ₂	0,6
0,12% de H ₂ O ₂ + 0,50% de H ₃ PO ₄	4,0
0,12% de H ₂ O ₂ + 0,25% NaHCO ₃	1,7
0,12% de H ₂ O ₂ + 0,50% de NaHCO ₃	4,3
0,12% de H ₂ O ₂ + 0,05% de Nalco 03PO00541	3,3

¹Estabilizante de peróxido baseado em DTMPA, disponível junto à Nalco Company, Naperville, IL.

Os dados mostrados nas Tabelas 5-7 ilustram maneiras diferentes de ativar o peróxido de hidrogênio que resulta em seu desempenho significativamente incrementado no processo.

- 5 5. Aplicação de composições oxidantes no material de partida denso e fino; aplicação de composições oxidantes no material de partida denso junto com um OBA

Tabela 8

Folhas para as mãos secadas em tambor de polpa
10 alcalina de madeira dura. Estágio I - aplicação de oxidante - 10% de consistência, 60°C, 3 horas.

Estágio II, aplicação de OBA - 4% de consistência, 60°C, 20 minutos (com ou sem OBA, Tinopal ABP-A)

Oxidante	Ganho de BR versus OBA, 4% de consistência	Ganho de BR versus OBA, 10% de consistência
NaOCl/NaBr/ácido sulfâmico 1:1,5:2 (0,0125% de ingredientes ativos)	0,2	1,1
0,09% de H ₂ O ₂ + 0,3% de fosfato de monossódio	0,5	1,0

A Tabela 8 ilustra a aplicação da química oxidativa
15 na polpa de consistência menor (4%) e maior (10%) (madeira dura, 0,035% de OBA como produto).

Tabela 9

Folhas para as mãos secadas em tambor de madeira dura.

Oxidante	Ganho de BR versus OBA, 0,45% de OBA adicionado junto com o oxidante a 10% de consistência	Ganho de BR versus OBA, o oxidante adicionado a 10% de consistência; 0,45% de OBA adicionado posteriormente a 4% de consistência (30 minutos, 60°C)
Polpa #1, alcalina 0,019% de PAA	0,8	0,4
Polpa #2, Kraft 0,019% de PAA	1,8	
0,038% de PAA	2,4	
0,075% de PAA	2,5	

20 A Tabela 9 ilustra o desempenho da química oxidativa quando OBA e o oxidante são aplicados conjuntamente no material de partida denso (10% de consistência). Para fins de comparação, é provido um exemplo de menos ganho obtido

quando as químicas são aplicadas consecutivamente.

Embora a presente invenção tenha sido descrita acima em conexão com as realizações representativas ou ilustrativas, estas realizações não devem ser exaustivas ou limitadoras da invenção. Em vez disso, a invenção deve englobar todas as alternativas, modificações e equivalentes incluídos dentro do seu caráter e âmbito, conforme definido pelas reivindicações em anexo.

REIVINDICAÇÕES

1. MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE UM PRODUTO DE PAPEL, que tem brilho aumentado e resistência ao amarelamento térmico, caracterizado por compreender as etapas de:

- 5 i) fornecer polpa alvejada;
- ii) formar uma suspensão aquosa de material de partida que compreende a polpa alvejada;
- iii) drenar a suspensão de material de partida para formar uma folha; e
- 10 iv) secar a folha, sendo que 0,0005 a 2% do peso, com base na polpa secada no forno de um ou mais agentes de oxidação, incluindo os peroxiácidos orgânicos, e um ou mais agentes clareadores ópticos são adicionados à folha.

2. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, 15 caracterizado por ainda compreender adicionar um ou mais quelantes, um ou mais agentes de redução, ou combinações destes, à polpa alvejada, à suspensão de material de partida, ou à folha.

3. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 2, 20 caracterizado pelo quelante ser selecionado a partir do grupo que consiste em fosfonatos orgânicos, fosfatos, ácidos carboxílicos, sais de quaisquer dos elementos precedentes, e qualquer combinação dos mesmos.

4. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, 25 caracterizado pelos clareadores ópticos serem selecionados a partir de derivados de estilbeno dissulfonatados, tetrassulfonatados ou hexassulfonatados.

5. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 2, 30 caracterizado pelo quelante ser selecionado a partir do grupo que consiste em ácido dietileno-triamina-pentametileno

fosfônico (DTMPA) e seus sais, ácido dietilenotriaminapentacético (DTPA) e seus sais, e ácido etilenodiaminatetracético (EDTA) e seus sais.

6. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 2, 5 caracterizado pelo agente de redução ser selecionado a partir do grupo que consiste em fosfinas, sulfitos, bissulfitos e metabissulfitos substituídos.

7. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, 10 caracterizado pelos agentes de oxidação serem selecionados a partir do grupo que consiste em peróxido de hidrogênio, peroxiácidos orgânicos, peróxidos inorgânicos, superóxidos e peróxido-superóxidos, peroxiácidos inorgânicos e seus sais, peroxidratos, peróxidos orgânicos solúveis em água, nitrosodissulfonatos, hipocloritos, hipobromitos, cloritos, 15 cloratos, bromatos, percloratos, dióxido de cloro, cloroaminas, cloroamidas, clorossulfamidas, bromoaminas, bromoamidas, bromossulfamidas, ácido clorossulfônico, ácido bromossulfônico e cloro.

8. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, 20 caracterizado pelos agentes de oxidação serem selecionados a partir do grupo que consiste em peróxido de hidrogênio, peróxido de hidrogênio ativado, ácido peracético, hipocloritos, hipobromitos, cloroaminas, cloroamidas, clorossulfamidas, bromoaminas, bromossulfamidas, 25 ácido clorossulfônico, ácido bromossulfônico.

9. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelos agentes de oxidação serem adicionados em uma folha úmida.

10. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 9, 30 caracterizado pelo agente de oxidação ser o ácido peracético.

11. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por ainda compreender a adição de um ou mais clareadores ópticos ao material de polpa alvejada na prensa de colagem.

5 12. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por um ou mais agentes de oxidação e um ou mais clareadores ópticos serem misturados em um único produto ou em uma solução de colagem de superfície que é aplicada ao material de polpa alvejada na prensa de colagem.