



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

(21) PI 0715395-3 A2



* B R P I 0 7 1 5 3 9 5 A 2 *

(22) Data de Depósito: 24/07/2007

(43) Data da Publicação: 25/06/2013
(RPI 2216)

(51) Int.Cl.:

C08K 5/42
C08L 29/04
D21H 21/30

(54) Título: SOLUÇÕES AQUOSAS DE ALVEJANTES
ÓPTICOS

(30) Prioridade Unionista: 08/08/2003 EP 06 118571.6

(73) Titular(es): Clariant Finance (BVI) Limited

(72) Inventor(es): Alec Stewart Tindal, Andrew Clive Jackson,
Mariela Gauto

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007057591 de
24/07/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/017585de
14/02/2008

(57) Resumo: SOLUÇÕES AQUOSAS DE ALVEJANTES
ÓPTICOS. A presente invenção refere-se ao armazenamento de
soluções aquosas estáveis de PVOH/alvejante óptico de baixa
viscosidade que podem ser usadas diretamente pelo fabricante de
papel, uma vez que elas podem ser medidas bombeando-as
diretamente em uma composição de revestimento, e que fornecem
papéis revestidos de uma alvura surpreendentemente alta.

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

A presente invenção refere-se a soluções aquosas de alvejantes ópticos com alcoóis polivinílicos que podem ser usadas diretamente pelo
5 fabricante de papel e que fornecem papéis revestidos de alta alvura.

Sabe-se que a alvura e desse modo a atratividade de papéis revestidos pode ser aperfeiçoada pela adição de alvejantes ópticos à composição de revestimento. De modo a satisfazer a demanda por papéis revestidos de alvura mais elevada, há uma necessidade por alvejantes ópticos
10 mais eficazes.

Embora se saiba que o álcool polivinílico (PVOH) pode aumentar o desempenho de alvejantes ópticos em composições de revestimento pigmentadas atuando como um veículo (ver, por exemplo, página 164 de "Surface Application of Paper Chemicals" por Brander (Springer, 1997)), o fabricante de papel, quando deseja usar o dito álcool, tem que adicioná-lo separadamente à composição de revestimento, tipicamente na forma de uma solução aquosa, resultando em um conteúdo de água mais elevado da composição de revestimento e consequentemente tempos de secagem mais longos. Permanece o problema de fornecer a um fabricante de papel um meio
15 inteiramente satisfatório de usar o PVOH como um veículo para alvejantes ópticos.

WO 2005/056658 procura fornecer uma solução através da descrição de um método para preparar um concentrado aquoso de alvejante óptico/PVOH que compreende as etapas seqüenciais de: (a) fornecer uma
25 composição aquosa de alvejante que inclui água e um ingrediente ativo de alvejante óptico, onde o ingrediente ativo de alvejante óptico está tipicamente presente na composição aquosa de alvejante em uma quantidade de aproximadamente 10% a aproximadamente 25%; (b) misturar uma resina de álcool polivinílico com a dita composição de alvejante óptico em uma quantidade de aproximadamente 1 parte de resina seca de álcool polivinílico por
30 0,25 a 10 partes úmidas da composição aquosa de alvejante para fornecer um concentrado aquoso nascente de resina de álcool polivinílico e alvejante

óptico; e (c) cozinhar o concentrado aquoso para dissolver os sólidos (isto é, para obter uma solução aquosa contendo o alvejante óptico e 9,1-80% de álcool polivinílico). O método permite a preparação de composições de revestimento pigmentadas com conteúdo de água mais baixo sem comprometer o brilho e a cor.

WO 2005/056658, entretanto, não fornece uma solução satisfatória para o fabricante de papel, que desejaria tipicamente medir a solução de PVOH/alvejante óptico diretamente na composição de revestimento; as soluções aquosas que contêm o alvejante óptico e mais de 9% de PVOH são geralmente de alta viscosidade tal que eles podem ser bombeados somente com dificuldade. Os fabricantes de papéis não são tipicamente capazes de usar líquidos com uma viscosidade maior que 1.000 mPa.s não somente devido às dificuldades de bombeamento, mas também devido ao espessamento à base de choque quando um líquido de tal alta viscosidade é introduzido na composição de revestimento.

WO 98/42685 descreve no exemplo 15 uma composição de revestimento aquosa contendo 40% em peso de água, 40 partes de argila, 60 partes de carbonato de cálcio e 0,2 parte de álcool polivinílico para o qual 0,2% ou 0,4% de um agente alvejante fluorescente são adicionados. Não existe menção neste documento de que concentrações muito mais altas de álcool polivinílico e de alvejante óptico ainda levaria a composições bombeáveis para o fabricante de papel.

US 2003/0089888 A1 descreve as preparações aquosas de alvejante contendo como espessante orgânico álcool polivinílico com um grau de hidrólise de mais de 70% e onde a temperatura da dita preparação é de 40 a 98°C.

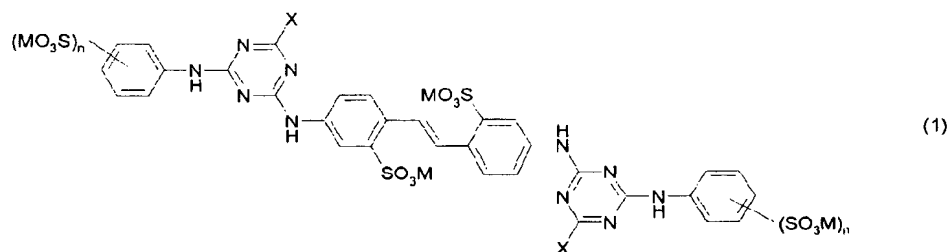
O problema de fornecer uma solução aquosa de PVOH/alvejante óptico que combina uma boa capacidade de alvejamento com baixa viscosidade permanece sem solução.

Concluiu-se agora que é possível produzir soluções de PVOH/alvejante óptico de baixa viscosidade que podem ser usadas diretamente pelo fabricante de papel, já que elas podem ser medidas bombeando-

as diretamente em uma composição de revestimento, e que fornecem papéis revestidos de uma alvura surpreendentemente alta.

A presente invenção fornece assim soluções aquosas de alvejante óptico que consistem em:

- 5 (a) entre 6 e 60% em peso de ao menos um alvejante óptico de fórmula (1)



na qual,

- M é hidrogênio, um átomo de metal alcalino, amônio, ou um cátion derivado de uma amina, preferencialmente hidrogênio ou sódio, mais preferencialmente sódio;

n é 1 ou 2, e

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

- (b) entre 0,5 e 9% em peso de álcool polivinílico tendo um grau de hidrólise de 60-75% e uma viscosidade de Brookfield de 2-40 mPa.s (4% em peso de solução aquosa a 20° C); e

(c) água.

Em alvejantes ópticos para os quais n é igual a 1, o grupo SO₃M está preferencialmente na posição 4 do anel de fenila.

- 20 Em alvejantes ópticos para os quais n é igual a 2, os grupos SO₃M estão preferencialmente nas posições 2,5 do anel de fenila.

- Os exemplos de aminoácidos a partir dos quais X pode ser derivado são alanina, ácido 2-aminobutírico, asparagina, ácido aspártico, S-carboximetil cisteína, ácido cisteico, 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 quiral, ou o isômero óptico, ou a mistura racêmica, pode ser usado.

Os aminoácidos preferenciais são o ácido aspártico, o ácido glutâmico e o ácido iminodiacético.

5 As soluções aquosas podem conter até 10% em peso de sal, tipicamente o cloreto de sódio, formado como um sub-produto a partir da produção do alvejante óptico.

As soluções aquosas podem também conter um ou mais anti-congelantes, biocidas, agentes complexantes ou outros aditivos, bem como subprodutos orgânicos formados durante a preparação do alvejante óptico. A
10 solução aquosa pode também conter outros veículos, tal como o polietileno glicol.

O álcool polivinílico tem preferencialmente um grau de hidrólise na faixa de 65-75% e uma viscosidade de Brookfield de 2-20 mPa.s (solução
15 aquosa a 4% a 20° C).

O teor de ácido polivinílico da solução está preferencialmente na faixa de 1 a 5% do peso.

A concentração do alvejante óptico na solução está preferencialmente na faixa de 10 a 50% do peso.

20 As soluções de PVOH/alvejante óptico são tipicamente produzidas adicionando-se o álcool polivinílico como um sólido a uma solução agitada do alvejante óptico em água, e aquecendo-se a 90-95° C até que uma solução clara se forme.

O pH da solução aquosa é preferencialmente de neutra a claramente
25 mente alcalina, em particular, na faixa de pH de 7 a pH 10. O pH pode, se necessário, ser ajustado através da adição de M bases correspondentes, por exemplo, hidróxidos ou carbonatos de metal alcalino, amônia ou aminas.

As soluções de PVOH/alvejante óptico da invenção são estáveis em armazenamento e podem ser usadas diretamente como tal, já que elas
30 podem ser medidas bombeando-as diretamente em uma composição de revestimento. Assim, um objetivo adicional da invenção é a adição das soluções de PVOH/alvejante óptico às composições de revestimento de modo a

obter um papel revestido e opticamente alvejado.

Assim, a invenção também fornece um processo para a produção de papel revestido que é opticamente alvejado ao menos no revestimento, sendo que a composição de revestimento descrita acima é revestida sobre o papel após a formação da folha.

As composições de revestimento são composições essencialmente aquosas que contêm ao menos um aglutinante e um pigmento branco, em particular, um pigmento branco opacificante, e podem conter adicionalmente aditivos tais como os agentes dispersantes, antiformadores de espuma e espessantes sintéticos.

Embora seja possível produzir composições de revestimento que são livres de pigmentos brancos, os melhores substratos brancos para impressão são feitos usando composições de revestimento opaco que contêm 10-70% de peso de pigmento branco. Tais pigmentos brancos são geralmente pigmentos inorgânicos, por exemplo, os silicatos de alumínio (caulim, também conhecido como argila da china), carbonato de cálcio (giz), dióxido de titânio, hidróxido de alumínio, carbonato de bário, sulfato de bário, ou sulfato de cálcio (gesso).

Os aglutinantes podem ser qualquer um dos comumente usados na indústria de papel para a produção de composições de revestimento e podem consistir em um único aglutinante ou de uma mistura de aglutinantes primários e secundários. O único aglutinante ou aglutinante primário é preferencialmente um látex sintético, tipicamente um estireno-butadieno, acetato de vinila, estireno acrílico, vinil acrílico ou polímero de etileno-acetato de vinila. O aglutinante secundário pode ser, por exemplo, amido, carboximetil celulose, caseína, polímeros de soja, álcool polivinílico ou uma mistura de qualquer um dos acima.

O único aglutinante ou aglutinante primário 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 alvejante óptico de fórmula (1) é usado em uma quantidade

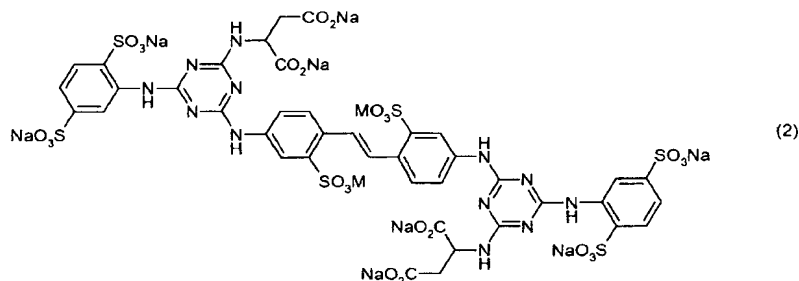
tipicamente na faixa de 0,01-1% de peso de pigmento branco, preferencialmente na faixa de 0,05-0,5% de peso de pigmento branco.

Exemplos

Os seguintes exemplos devem explicar a presente invenção mais detalhadamente. Se não indicado de outra forma, "%" e "partes" são de peso; as viscosidades são medidas usando um viscosímetro de Brookfield.

Exemplo Preparativo 1

A solução de alvejante óptico 1 é produzida agitando-se junto:
 18,5 partes de um alvejante óptico da fórmula (2),
 80,3 partes de água, e
 1,2 parte de álcool polivinílico tendo um grau de hidrólise de 72,5% e um viscosímetro de Brookfield de 6,0 mPa.s (solução aquosa a 4% a 20° C) enquanto aquecendo a 90 – 95° C, até obter uma solução clara que permanece estável após o resfriamento em temperatura ambiente. O pH da solução é ajustado para 9,0 com hidróxido de sódio.



A viscosidade da solução é de 10,4 mPa.s a 20° C e 14,3 mPa.s a 10°C.

Exemplo Preparativo 2

A solução de alvejante óptico 2 é produzida agitando-se junto:
 18,5 partes de um alvejante óptico de fórmula (2),
 79,1 partes de água, e
 2,4 partes de álcool polivinílico tendo um grau de hidrólise de 72,5% e um viscosímetro de Brookfield de 6,0 mPa.s (solução aquosa a 4% a 20° C) enquanto aquecendo a 90 – 95° C, até obter uma solução clara que permanece estável após o resfriamento em temperatura ambiente. O pH da solução é ajustado para 9,0 com hidróxido de sódio.

A viscosidade da solução é de 31,3 mPa.s a 20° C e 48,1 mPa.s a 10°C.

Exemplo Preparativo 3

Exemplo Comparativo (sem álcool polivinílico)

- 5 A solução de alvejante óptico 3 é produzida agitando-se junto:
18,5 partes de um alvejante óptico de fórmula (2), e
81,5 partes de água. O pH da solução é ajustado para 9,0 com
hidróxido de sódio.

Exemplo de Aplicação

- 10 Uma composição de revestimento é preparada contendo 500
partes de giz (disponível comercialmente sob o nome de Hydrocarb 90 da
OMYA), 500 partes de argila (disponível comercialmente sob o nome de Ka-
olin SPS da IMERYS), 370 partes de água, 6 partes de agente dispersante
(sal sódico de um ácido poliacrílico disponível comercialmente sob o nome
15 de Polysalz S da BASF), 200 partes de látex 50% (copolímero de estireno-
butadieno disponível comercialmente sob o nome de DL 921 da Dow) e 400
partes de uma solução a 20% de um amido de batata aniônico (Perfectamyl
A4692 da A VEBE B.A.) em água. O teor de sólidos é ajustado para 60%
pela adição de água, e o pH é ajustado para 8-9 com hidróxido de sódio.
- 20 As soluções de alvejante óptico 1, 2 e 3, produzidas como des-
crito nos Exemplos Preparativos 1, 2 e 3 respectivamente, são adicionadas
em uma faixa de concentrações de 0,4 a 1,0% de peso de sólidos secos à
composição de revestimento agitada. A composição de revestimento alveja-
da é então aplicada a uma folha base de papel branco de tamanho neutro 75
25 g/m² comercial usando um aplicador de barra de fio enrolado automático
com uma configuração de velocidade padrão e uma carga padrão na barra.
O papel revestido é então seco por 5 minutos em um fluxo de ar quente. O
papel seco é permitido a condicionar, então medida a alvura CIE em um es-
pectrofotômetro Elrepho calibrado.

Tabela 1

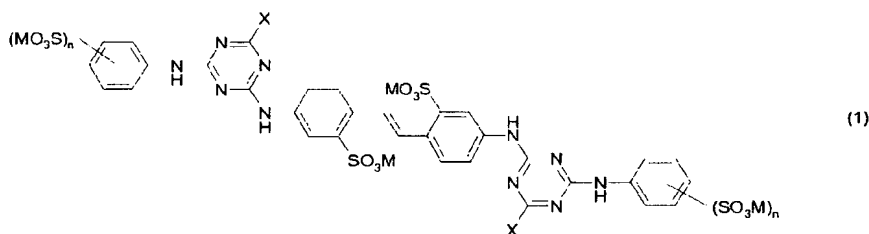
("OBA" significa "Agente de Alveamento Óptico")

Conc. de solução de OBA por peso de sólidos secos (%)	Conc. de OBA (2) por peso de sólidos secos (%)	Alvura CIE		
		Solução 1	Solução 2	Solução 3 (Comparativo)
0,0	0,0	89,0	89,0	89,0
0,4	0,074	101,0	102,5	99,2
0,6	0,111	107,6	108,7	105,6
0,8	0,148	116,2	116,2	113,9
1,0	0,185	125,3	125,3	122,9

Os presentes resultados mostram claramente a superioridade surpreendente na alvura de papéis revestidos produzidos usando as presentes soluções.

REIVINDICAÇÕES

1. Soluções aquosas de alvejante óptico consistindo de
(a) entre 6 e 60% de peso de ao menos um alvejante óptico de fórmula (1)



5 na qual,

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

n é 1 ou 2, e

X é um aminoácido natural ou não-natural a partir do qual um
10 átomo de hidrogênio do grupo amino foi removido;

(b) entre 0,5 e 9% de peso de álcool polivinílico tendo um grau de hidrólise de 60 - 75% e uma viscosidade de Brookfield (solução aquosa a 4% a 20° C); e

(c) água.

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

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 tem um grau de hidrólise na faixa de 65 - 75% e
20 uma viscosidade de Brookfield (solução aquosa a 4% a 20° C) de 2-20 mPa.s.

3. Soluções, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que a concentração de álcool polivinílico é de 1 a 5% em peso e em que a concentração do alvejante óptico é de 10 a 50% em peso.

25 4. Uso de soluções, como definida em qualquer uma das reivindicações anteriores, para composições de revestimento para papel.

5. Processo para a produção de papel revestido em que uma

solução, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 3, é adicionada a uma composição de revestimento que é revestida sobre o papel após a formação da folha.

5 6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, em que a composição de revestimento contém de 10 a 70% em peso de um ou mais pigmentos brancos.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 5 ou 6, em que a composição de revestimento contém um aglutinante primário baseado em látex sintético selecionado a partir de estireno-butadieno, acetato de vinila,
10 estireno acrílico, vinil acrílico ou polímero de etileno-acetato de vinila ou adicionalmente um aglutinante secundário selecionado a partir de amido, carboximetil celulose, caseína, polímeros de soja, álcool polivinílico ou uma mistura de qualquer um dos acima.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 5
15 a 7, em que o aglutinante primário é usado em uma quantidade de 5 a 25% em peso de pigmento branco, onde o aglutinante secundário é usado em uma quantidade de 0,1 a 10% em peso de pigmento branco e onde o alvejante 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
20 branco.

RESUMO

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

5 A presente invenção refere-se ao armazenamento de soluções aquosas estáveis de PVOH/alvejante óptico de baixa viscosidade que podem ser usadas diretamente pelo fabricante de papel, uma vez que elas podem ser medidas bombeando-as diretamente em uma composição de revestimento, e que fornecem papéis revestidos de uma alvura surpreendentemente alta.