

(11) Número de Publicação: **PT 1440109 E**

(51) Classificação Internacional:
C08G 73/02 (2007.10) **D21H 21/30** (2007.10)

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

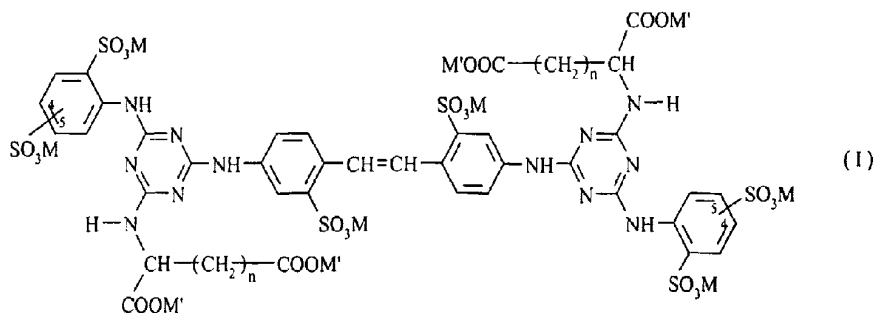
(22) Data de pedido: 2002.10.18	(73) Titular(es): CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED
(30) Prioridade(s): 2001.10.19 GB 0125177	CITCO BUILDING, WICKAMS CAY, ROAD TOWN,
(43) Data de publicação do pedido: 2004.07.28	TORTOLA ILHAS VIRGENS BRITÂNICAS GB
(45) Data e BPI da concessão: 2008.01.30 046/2008	(72) Inventor(es): JOHN MARTIN FARRAR GB
	(74) Mandatário: MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA
	RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **BRANQUEADORES ÓPTICOS, SUA FORMULAÇÃO, SUA PRODUÇÃO E SUA UTILIZAÇÃO**

(57) Resumo:

RESUMO

"BRANQUEADORES ÓPTICOS, SUA FORMULAÇÃO, SUA PRODUÇÃO E SUA UTILIZAÇÃO"



Branqueadores ópticos (P_{AB}) de fórmula (I) em que cada n significa independentemente 1 ou 2, o grupo SO_3M mostrado com a ligação móvel está ligado à posição 4 ou 5, cada M significa independentemente um equivalente de um catião não cromóforo, cada M' significa independentemente hidrogénio ou M , pelo menos uma parte dos catiões M de (P_{AB}) são grupos catiónicos de um polímero poliál policatiónico/epi-cloridrina/amina (P_A), o qual contém grupos de amónio quaternário na forma de sal como membros heteroatómicos do anel ou da cadeia, sendo quaisquer outros catiões seleccionados de catiões de metal alcalino, amónio não substituído e amónio substituído com alquilo- C_{1-3} ou/e hidroxialquilo- C_{2-3} , o polímero policatiónico (P_A) é um polímero que está pelo menos em parte reticulado ao longo de um ou mais dos seus grupos de amónio quaternário, sendo quaisquer outros contraíções dos grupos catiónicos de (P_A) aniões não cromóforos de ácidos de baixo peso molecular, e a proporção dos grupos aniónicos totais na parte aniónica do branqueador óptico de (P_{AB}) em relação ao total de grupos catiónicos de amónio na parte de polímero policatiónico (P_A) de (P_{AB}) é $\geq 80/100$, e as suas

composições aquosas (W), sua produção e sua utilização, também associados a pigmentos brancos ou enchimentos, em particular para a produção de papel opticamente branqueado.

DESCRIÇÃO
"BRANQUEADORES ÓPTICOS, SUA FORMULAÇÃO, SUA PRODUÇÃO E SUA
UTILIZAÇÃO"

Na produção de papel é habitual utilizar agentes de retenção, agentes de desidratação e/ou fixadores para melhorar a velocidade de produção ou outras propriedades e o rendimento do produto. Estes adjuvantes são sobretudo de carácter catiónico, e se se pretender produzir um papel opticamente branqueado, deverá ter-se cuidado que com a utilização de um branqueador óptico aniónico não ocorra uma precipitação por interacção das substâncias aniónicas e catiónicas. Para evitar uma tal precipitação indesejada, os agentes catiónicos são geralmente adicionados num período de tempo suficiente depois da adição do componente aniónico, quer num intervalo de tempo muito pequeno imediatamente antes da formação da folha (isto é alguns segundos antes de transportar a pasta de papel para a parte da montagem em que é produzida a folha de papel) quer depois da formação da folha.

Na Patente Japonesa Kokai JP 62-106965 A2 são descritos branqueadores ópticos da série do ácido 4,4'-bis-triazinilaminoestilbeno-2,2'-dissulfónico produzidos pela reacção de 2 proporções molares de cloreto cianúrico com 2 proporções molares de ácido anilina-2,5-dissulfónico, em seguida com uma proporção molar de ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-dissulfónico e finalmente com 2 proporções molares de determinados aminoácidos definidos (incluindo, entre outros, o ácido aspártico e o ácido glutâmico) os quais podem ser a forma L natural ou a forma D,L sintética; eles são descritos na forma de sal, em

particular na forma de sal de sódio, como branqueadores ópticos de solubilidade elevada em água. No que se refere à sua utilização para o branqueamento óptico de papel, é afirmado que eles não são eficientes para serem utilizados como aditivos internos, isto é para serem adicionados à pasta de papel antes de se produzir o papel.

Na WO-A-99/67317 são descritas soluções aquosas de polímeros policatiónicos contendo grupos de amónio quaternário na forma de sal como membros heteroatómico da cadeia ou do anel do polímero, em que uma parte dos contraíões para os grupos catiónicos quaternários são grupos aniónicos de branqueadores ópticos aniónicos, contendo pelo menos um grupo aniónico, nos quais os grupos catiónicos de amónio quaternário estão num excesso substancial em relação aos grupos aniónicos dos branqueadores ópticos aniónicos, em particular na gama de 100/60 até 100/2. As soluções aquosas destes produtos combinados são de estabilidade elevada e proporcionam agentes multifuncionais que combinam a actividade dos branqueadores ópticos e dos polímeros catiónicos (por exemplo como auxiliar de retenção, auxiliar de drenagem ou fixador na produção de papel), os quais na produção de papel opticamente branqueado permitem a adição de branqueador óptico em conjunto com o polímero catiónico, por exemplo adicionando-os à pasta de papel em qualquer altura antes da formação da folha. (Combinações de produto deste tipo são também descritas na WO-A-01/46323 para pigmentos minerais brancos.) No entanto a proporção limitada de polímero em relação ao branqueador óptico restringe em conformidade a possibilidade de utilizar proporções elevadas branqueador óptico ou proporções baixas de polímero catiónico pelo que estes produtos, embora

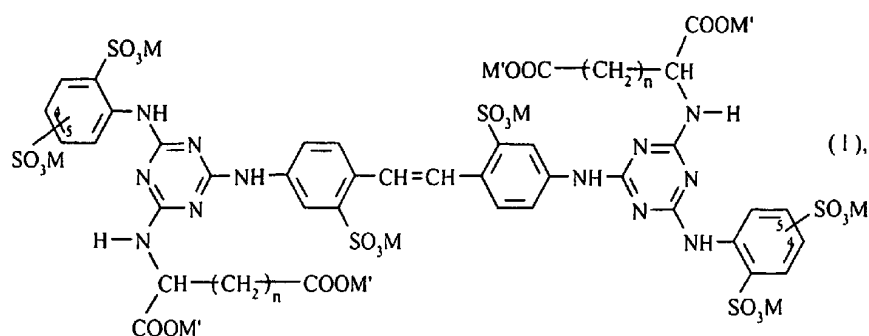
extremamente eficazes numa determinada gama, podem não satisfazer em pleno os requisitos da gama completa de tipos de papel ou cartão base como podem ocorrer na indústria do papel. Se a proporção dos branqueadores ópticos exemplificados em relação aos polímeros exemplificados for aumentada para uma proporção de grupos aniónicos dos branqueadores ópticos aniónicos totais em relação aos grupos catiónicos de amónio quaternário do polímero catiónico total para uma proporção consideravelmente superior a 60/100, especialmente superior a 80/100, de modo a conferir um carácter aniónico prevalecente - como resultante do equilíbrio total dos grupos sulfo fortemente aniónicos e opcionalmente quaisquer grupos carboxilo fracamente aniónicos por um lado e os grupos catiónicos de amónio quaternário por outro lado - ao produto combinado, a viscosidade e adesividade da composição obtida diluída com água, como seria necessário para ser utilizada, por exemplo, na produção de papel, aumenta em conformidade com o aumento do carácter aniónico para dar uma massa viscosa e pegajosa ("tipo pastilha elástica") até uma massa dura, a qual é inutilizável para efeitos práticos, em particular na produção de papel.

Foi agora constatado surpreendentemente que com a combinação abaixo (P_{AB}) - globalmente aniónica - dos branqueadores ópticos particulares definidos e dos polímeros particulares definidos é possível produzir composições aquosas concentradas fluidas e fáceis de diluir de estabilidade elevada, nas quais a proporção de grupos aniónicos nos branqueadores ópticos em relação aos grupos catiónicos de amónio quaternário no polímero é de 80/100 ou mais, pelo que se torna acessível qualquer proporção elevada desejada de branqueador óptico em relação ao

polímero de modo a satisfazer qualquer requisito de produção dos mais variados tipos de papel e cartão opticamente branqueados.

A invenção relaciona-se com os produtos combinados definidos (P_{AB}), com as suas composições aquosas, sua produção e sua utilização.

A invenção proporciona assim um branqueador óptico (P_{AB}) de fórmula



em que

cada n significa independentemente 1 ou 2,

o grupo SO_3M mostrado com a ligação móvel está ligado à posição 4 ou 5,

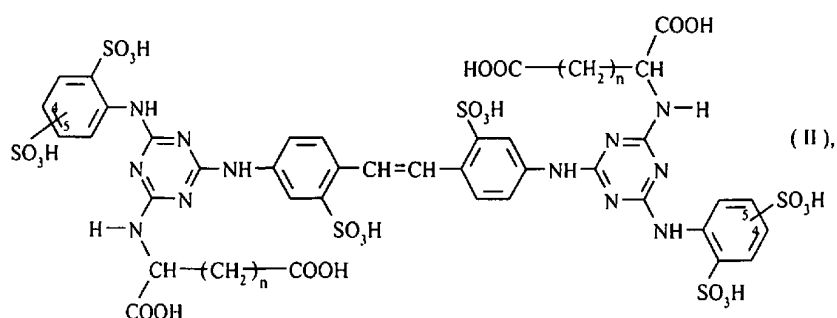
cada M significa independentemente um equivalente de um catião não cromóforo,

cada M' significa independentemente hidrogénio ou M ,

pelo menos uma parte dos catiões M de (P_{AB}) são grupos catiónicos de um polímero de poliál policatiónico/epicloridrina/amina (P_A), o qual contém grupos de amónio quaternário na forma de sal como membros heteroatómicos do anel ou da cadeia, sendo quaisquer outros catiões seleccionados de catiões de metal alcalino, amónio não substituído e amónio substituído com alquilo- C_{1-3} ou/e com hidroxialquilo- C_{2-3} ,

O processo de produção dos branqueadores ópticos (P_{AB}) como definidos acima e das suas composições (W) é em particular caracterizado por se adicionar

(B) um branqueador óptico aniônico da fórmula



em que
cada n significa independentemente 1 ou 2,
e o grupo SO_3H mostrado com a ligação móvel está ligado à
posição 4 ou 5,
na forma de ácido livre ou de sal de metal alcalino ou/e
amónio, em que o amónio está

não substituído ou substituído com alquilo- C_{1-3} ou/e com hidroxialquilo- C_{2-3} , opcionalmente na forma de uma dispersão ou solução aquosa,

a uma solução aquosa de

(P_A) um polímero poliol policatiónico/epicloridrina/amina contendo grupos de amónio quaternário na forma de sal como membros heteroatómicos da cadeia ou do anel do polímero, o qual está pelo menos em parte reticulado ao longo de um ou mais destes grupos de amónio quaternário e nos quais os contraíões para os grupos catiónicos de amónio quaternário são aniões de ácidos minerais, aniões de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular ou aniões provenientes de um agente de quaternização,

ou adiciona-se uma solução aquosa de (B) na forma de ácido livre ou sal de metal alcalino, a uma solução aquosa de um precursor (P_{PA}) de (P_A), e se tiver sido adicionado a um precursor (P_{PA}) de (P_A), é ainda feito reagir para formar (P_A) ou respectivamente (P_{AB}), em proporções equivalentes tais que os grupos aniónicos totais no branqueador óptico aniónico (B) em relação ao total de grupos catiónicos de amónio no polímero policatiónico (P_A) é $\geq 80/100$, e o produto obtido (P_{AB}) está na forma de uma composição líquida aquosa (W).

Na fórmula (I) e na fórmula (II) o grupo SO_3M ou SO_3H mostrado com a ligação móvel está preferencialmente ligado à posição 5.

Quando M não é um contraíão - em particular um catião de amónio quaternário - de (P_A) ele é um catião de metal alcalino (preferencialmente lítio, sódio ou potássio, mais preferencialmente sódio) ou amónio o qual está não substituído ou substituído com alquilo- C_{1-3} ou/e

hidroxialquilo- C_{2-3} (preferencialmente mono-, di- ou tri-etanol- ou -isopropanol-amônio); entre estes catiões são preferidos os catiões de metal alcalino, especialmente sódio.

Os radicais da fórmula



são radicais de ácido aspártico ou glutâmico, opcionalmente na forma de sal de M, e pode ser o radical do ácido D-, L- ou DL-aspártico ou -glutâmico, opcionalmente na forma de sal de M.

Os branqueadores ópticos (B) podem ser utilizados em qualquer forma como comercialmente disponível, por exemplo como pós ou granulados, os quais podem ser dissolvidos em água antes da combinação com (P_A) ou, com vantagem particular, eles podem ser utilizados na forma de uma solução aquosa directamente da produção. Geralmente eles são produzidos numa sequência reaccional de três etapas fazendo reagir em primeiro lugar cloreto cianúrico com ácido aminobenzeno-2,4- ou -2,5-dissulfónico, em seguida com ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-dissulfónico e finalmente com ácido aspártico ou glutâmico, opcionalmente na forma de sal, em meio aquoso sob condições de desidrocloração (por exemplo o primeiro cloro a pH 4-7 e a 5-15°C, o segundo cloro a pH 6-9 e a 10-40°C, e o terceiro cloro a pH 8-11 e a 60-100°C, com a adição de hidróxido de metal alcalino).

Os grupos de amônio quaternário em (P_A) estão covalentemente ligados a pelo menos dois átomos de carbono do polímero. Os polímeros (P_A) são vantajosamente de

carácter alifático. Eles podem conter ainda heteroátomos, em particular átomos de oxigénio e/ou grupos amino não quaternários. Os heteroátomos no polímero estão preferencialmente a uma distância de 2 até 6 átomos de carbono uns dos outros.

Os polímeros (P_A) são polímeros poliquaternários derivados de epicloridrina, em particular produtos reaccionais de epicloridrina com polióis e aminas, preferencialmente aminas secundárias e/ou terciárias, em condições que levam a pelo menos reticulação parcial.

Mais particularmente, os polímeros derivados de epicloridrina (P_A) são poliquaternários, pelo menos polímeros parcialmente reticulados obteníveis por uma síntese de duas ou três etapas, na qual na primeira etapa a epicloridrina é feita reagir com um poliol para dar um produto de adição terminado com cloro (P_{PA}), e na segunda etapa o produto de adição terminado com cloro (P_{PA}) é feito reagir com uma amina secundária ou terciária pelo menos bifuncional para se obter um produto reticulado com grupos de amónio quaternário na estrutura de polímero; se ainda estiver presente qualquer cloro terminal no produto reaccional, este pode ser feito reagir numa terceira etapa por exemplo com uma amina terciária monofuncional.

Como polióis de partida pode utilizar-se preferencialmente compostos alifáticos de hidroxilo, em particular álcoois polifuncionais, preferencialmente compostos de oligo-hidroxilo com preferencialmente dois até seis átomos de carbono e polialquilenos glicóis de peso molecular médio M_w preferencialmente ≤ 2000 e em que o alquilenos contém 2-4 átomos de carbono.

Os compostos de hidroxilo adequados são em particular álcoois alifáticos oligofuncionais e/ou poli-(alquilenos- C_{2-4}) glicóis, especialmente álcoois alifáticos bi- até hexafuncionais com até seis, preferencialmente três até seis, átomos de carbono no radical hidrocarboneto, em particular da fórmula seguinte



na qual

X significa o radical $x1$ -valente de um alcano- C_{3-6}

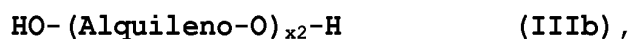
e

$x1$ significa um número desde 3 até ao número de átomos de carbono em X,

ou uma mistura de oligo-hidroxicarbonos de fórmula (IIIa),

ou uma mistura de um ou mais oligo-hidroxicarbonos de fórmula (IIIa), com um alcanodiol- C_{2-3} ,

ou polialquilenoglicóis, em particular da fórmula média



em que

Alquilenos significa alquilenos- C_{2-4}

e

$x2$ significa um número desde 2 até 40.

Os compostos preferidos de fórmula (IIIa) são aqueles de fórmula



com $x1'$ a ser 3 até 6.

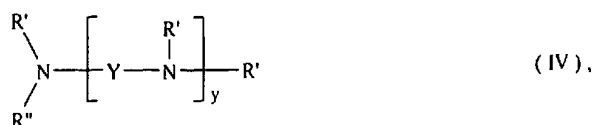
O alquilenos na fórmula (IIIb) é etileno, propileno e/ou butileno e os polialquilenoglicóis de fórmula (IIIb) podem

ser homo- ou copolímeros, preferencialmente produtos solúveis em água (com uma solubilidade em água de pelo menos 10 g/L a 20°C e pH 7). Como polialquilenoglicóis de fórmula (IIIb) são preferencialmente utilizados polietilenoglicóis ou copolialquilenoglicóis contendo uma proporção molar predominante de unidade de etilenoxilo. Mais preferencialmente são utilizados polietilenoglicóis, isto é, compostos de fórmula (IIIb) nos quais Alquilenos significa apenas etileno.

Pela reacção dos grupos hidroxilo com a epicloridrina, abre-se o anel de epóxido da epicloridrina e forma-se um produto de adição correspondente o qual contém um radical 2-hidroxi-3-cloropropil-1. Esta reacção é preferencialmente realizada na ausência de qualquer outro solvente e, especialmente para o hidroxilo, na presença de um catalisador, o qual é por exemplo um ácido de Lewis, preferencialmente trifluoreto de boro, por exemplo, na forma do seu eterato ou complexo com ácido acético. Esta reacção é exotérmica e a epicloridrina reage com os grupos hidroxilo disponíveis e, à medida que a reacção evolui, também pode reagir com um grupo hidroxilo de um radical 2-hidroxi-3-cloropropil-1 produzido durante a reacção, pelo que podem ainda permanecer por reagir alguns dos grupos hidroxilo num reagente de partida polifuncional [por exemplo de fórmula (IIIa)]. Dependendo da proporção molar, da funcionalidade do composto de hidroxilo de partida e da sua configuração - especialmente se x_1 na fórmula (IIIa) for 4 até 6 - o grau de reacção dos grupos OH x_1 com epicloridrina pode variar, e pode por exemplo situar-se na gama de 50 até 95 %, principalmente 70 até 90 %, do número total de grupos OH originariamente presentes no poliol de

partida. O produto de adição obtido (P_{PA}) é um produto terminado com cloro.

O produto de adição terminado com cloro (P_{PA}) é depois feito reagir com uma amina adequada para produzir um produto poliquaternário reticulado, preferencialmente com um reagente de reticulação que seja capaz de proporcionar um grupo de amónio quaternário em ponte, o qual adequadamente é de um modo preferido uma oligoamina terciária alifática ou uma monoamina secundária. Estas aminas podem ser, por exemplo, produtos da reacção da epicloridrina com uma amina primária ou secundária, por exemplo com mono- ou di-(alquil- C_{1-4})-aminas, mono- ou di-(hidroxialquil- C_{2-4})-aminas ou oligoaminas com 2 até 4 átomos de carbono na ponte de alquilenos, tal como mono- ou dimetilamina, mono- ou dietilamina, mono- ou diisopropilamina, mono- ou dietanolamina, mono- ou diisopropanolamina, etilenodiamina, propilenodiamina, butilenodiamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina, tetraetilenopentamina ou N-(2-aminoetil)-etanolamina, ou preferencialmente elas correspondem à fórmula seguinte



na qual

Y significa alquilenos- C_{2-3} ,

y significa um número desde 0 até 3,

R' significa alquilo- C_{1-3} ou hidroxialquilo- C_{2-3}

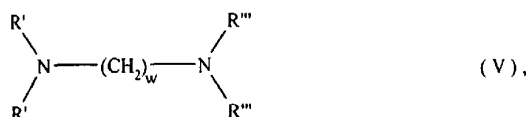
e

R'' tem um significado de R' , se y for 1 até 3,

ou significa hidrogénio, se y for 0,

especialmente como um reagente que origina uma reticulação, quando o composto de oligo-hidroxilo de partida é de fórmula (IIIa).

ou à fórmula seguinte



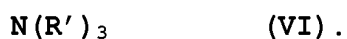
em que

R'''' significa hidrogénio ou alquilo-C₁₋₃

e

w significa um número desde 2 até 6, sendo as amins de fórmula (V) especialmente adequadas como reagentes, quando o composto de oligo-hidroxilo de partida é de fórmula (IIIb).

Para uma reacção de quaternização, finalizadora de cadeia opcional pode utilizar-se, por exemplo, uma monoamina terciária preferencialmente de fórmula.



Como compostos amino de fórmulas (IV), (V) e (VI) pode utilizar-se amins conhecidas. Os radicais alquilo-C₁₋₃ em R', R'' e R'''' podem ser metilo, etilo, propilo ou isopropilo, sendo preferidos os de mais baixo peso molecular, especialmente o metilo. Os radicais de hidroxialquilo-C₂₋₃ são preferencialmente 2-hidroxietilo ou -propilo. Entre os radicais alquilo-C₁₋₃ e os radicais hidroxialquilo-C₂₋₃ são preferidos os radicais alquilo-C₁₋₃, especialmente o metilo. O índice y pode ser qualquer número desde 0 até 3 preferencialmente 0 até 2, mais preferencialmente 0 ou 1. As amins representativas de fórmula (IV) são dimetilamina, dietanolamina,

tetrametiletilenodiamina, tetrametilpropilenodiamina, N,N-dietanol-N',N'-dimetiletilenodiamina, pentametildietilenotriamina e hexametiltrietilenotetramina, entre as quais são preferidas as amins difuncionais, em particular as de baixo peso molecular, especialmente dimetilamina e tetrametiletilenodiamina. Na fórmula (V) o índice w é preferencialmente 2 ou 3. As amins representativas de fórmula (V) são N,N-dimetilaminopropilamina, N,N-di-etanolaminopropilamina, tetrametiletilenodiamina, tetrametilpropilenodiamina e N,N-dietanol-N',N'-dimetiletilenodiamina. As amins representativas de fórmula (VI) são trimetilamina, trietilamina e trietanolamina, entre as quais são preferidas a trimetilamina e a trietilamina.

Os produtos poliquaternários policatiónicos (P_A) ou os branqueadores ópticos (P_{AB}) são polímeros pelo menos na medida em que a reacção de (P_{PA}) com a amina origina um polímero ou o produto de partida é polimérico (por exemplo é um polialquileno glicol) ou ambos.

A proporção molar da amina de quaternização em relação ao produto de adição de epicloridrina (P_{PA}) é adequadamente escolhida de modo a ser produzido um produto polimérico. A proporção molar de amina de quaternização em relação ao produto de adição de epicloridrina para um composto de fórmula (IIIa) é preferencialmente escolhida de modo a que para cada equivalente molar de produto de adição reportado ao cloro são utilizadas 0,5 moles de amina de reticulação, preferencialmente de fórmula (IV), $\pm 30\%$, por exemplo $\pm 10\%$. A proporção molar de amina de quaternização em relação ao produto de adição de epicloridrina de um composto de fórmula (IIIb) é preferencialmente escolhida de modo a que

para cada equivalente molar de produto de adição reportado ao cloro seja utilizada 1 mole de amina de fórmula (IV) $\pm 40 \%$, por exemplo $\pm 20 \%$. A proporção molar de amina de quaternização em relação ao produto de adição de epicloridrina de um composto de fórmula (IIIb) é preferencialmente escolhida de modo a que para cada equivalente molar de produto de adição reportado ao cloro sejam utilizadas 0,9 moles de amina de fórmula (V) $\pm 40 \%$, por exemplo $\pm 20 \%$ (se ambos os R''' forem hidrogénio) ou 0,5 mole de amina de fórmula (V) $\pm 30 \%$, por exemplo $\pm 10 \%$ (se ambos os R''' forem diferentes de hidrogénio) ou 0,7 moles de amina de fórmula (V) $\pm 35 \%$, por exemplo $\pm 15 \%$ (se um R''' for hidrogénio e o outro for diferente de hidrogénio).

A reacção da amina de quaternização com o produto de adição é realizada preferencialmente em meio aquoso e preferencialmente sob aquecimento, por exemplo a uma temperatura na gama de 50 até 100°C, preferencialmente 60 até 90°C. Durante a reacção, pelo menos no início, a basicidade da amina é suficiente para a alquilação de quaternização da amina com o produto de adição, isto é com o cloreto utilizado como um agente de alquilação. O pH da mistura reaccional situa-se preferencialmente na gama de 4 até 9, estando no início preferencialmente na gama de 7 até 9. À medida que a reacção evolui, a alcalinidade da mistura e a concentração da amina de reticulação diminui. Se no produto reaccional estiver presente uma proporção de cloro covalentemente ligado que é superior à desejada, pode adicionar-se por exemplo um outro reagente que seja uma amina terciária monofuncional e/ou, se o reagente de reticulação de partida for uma monoamina secundária, pode

adicionar-se uma base forte adequada, tal como um hidróxido de metal alcalino, preferencialmente hidróxido de sódio, de modo a que o pH seja preferencialmente mantido na gama de 7 até 9. Quando a reacção estiver concluída ou tiver sido atingido o grau de conversão desejado, a mistura reaccional é adequadamente acidificada pela adição de um ácido convencional, preferencialmente um ácido mineral (tal como ácido clorídrico, ácido sulfúrico ou ácido fosfórico) ou um ácido carboxílico alifático de baixo peso molecular, por exemplo, com 1 até 6 átomos de carbono (tal como ácido fórmico, ácido acético, ácido cítrico ou ácido láctico), para atingir preferencialmente um pH inferior a 7, mais preferencialmente na gama de 4 até 7, muito preferencialmente na gama de 5 até 6,5. O progresso da reacção pode ser seguido verificando a viscosidade da mistura reaccional, a qual fornece uma indicação empírica do grau de reticulação, isto é da quaternização. Uma viscosidade adequada situa-se, por exemplo, na gama de 200 até 3000 cP.

Na produção de (P_A) - na ausência de (B) - a concentração dos reagentes é preferencialmente escolhida de modo a que a concentração de (P_A) no produto aquoso resultante esteja na gama de 10 até 75 %, preferencialmente 20 até 70 % em peso.

Os polímeros (P_A) preferidos são:

polímeros (P_{A1}) obtidos pela reacção de epicloridrina com oligo-hidroxiálcanos, em particular de fórmula (IIIa) ou preferencialmente (IIIa'), e outra reacção de quaternização com aminas, e

polímeros (P_{A2}) obtidos pela reacção de epicloridrina com um polialquilenoglicol, em particular de fórmula (IIIb),

preferencialmente um polietilenoglicol, e outra reacção com aminas de quaternização.

Entre os anteriores são preferidos os (P_{A1}).

Para a produção de (P_{AB}), o polímero (P_A) produzido, se desejado em combinação com outro polímero catiónico, especialmente com um amido catiónico, por exemplo na proporção em peso do último em relação ao (P_A) de até 20 %, apropriadamente na forma de uma solução aquosa, pode ser combinado com uma solução aquosa de (B). No entanto, preferencialmente - para a produção de (P_{AB}) - (P_A) não é combinado com quaisquer outros polímeros catiónicos. De acordo com uma particularidade deste processo, a solução aquosa de (B) é adicionada a uma solução aquosa de (P_A), preferencialmente passo a passo e com aquecimento, por exemplo a temperaturas na gama de 40°C até ao ponto de ebulição, preferencialmente 40 até 90°C. De acordo com uma particularidade preferida do processo de produção de (P_{AB}), a solução de (B) é adicionada ao (P_{PA}) antes de se ter concluído a polimerização e/ou reticulação de (P_A). Para a preparação de uma composição (P_{AB}) de (P_{A1}) ou (P_{A2}) é preferido adicionar pelo menos uma parte do branqueador óptico (B) antes da reacção de reticulação ter terminado e adicionar qualquer porção remanescente da solução de (B) durante a reacção de reticulação, para que seja obtida uma composição aquosa na qual pelo menos uma parte dos aniões do branqueador óptico são os contraíões para pelo menos uma parte dos catiões de (P_{A1}) ou (P_{A2}) e (B) estejam também oclusos (ou retidos por) (P_{A1}) ou (P_{A2}). O pH é escolhido adequadamente de modo a que seja favorecida a formação do sal de (P_A) com (B), apropriadamente na gama de pH ligeiramente ácido até claramente alcalino,

preferencialmente a um pH na gama de 5 até 10, mais preferencialmente 5,5 até 9. A proporção de (B) em relação a (P_A) ou ao seu precursor (P_{PA}) é escolhida de modo a que o produto obtido (P_{AB}) seja de carácter aniónico, o que significa que a carga aniónico global ou o pK devido aos grupos aniónicos presentes em (B) (isto é, grupos sulfo e carboxilo) predomina sobre a carga catiónico total ou pK devido aos grupos de amónio quaternário de (P_A). Preferencialmente o número de catiões, em particular de quaternários catiões, em (P_A) ou respectivamente em (P_{AB}) é igual ou inferior ao número de aniões introduzidos com (B). A proporção do total de grupos aniónicos introduzidos com (B) em relação ao total de grupos de amónio quaternário em (P_A) ou respectivamente (P_{AB}) situa-se, por exemplo, na gama de 80/100 até 1000/100, preferencialmente 100/100 até 600/100, mais preferencialmente $> 100/100$, em particular na gama de 102/100 até 250/100, preferencialmente 105/100 até 180/100. A proporção em peso de (B) em relação a (P_A) é escolhida conforme as circunstâncias de um modo adequado; a proporção em peso de (B) em relação a um precursor adequado de (P_A) é escolhida de modo adequado. O carácter aniónico de (P_{AB}), isto é a força aniónico total de todos os grupos sulfo e carboxilo presentes, predomina sobre a força catiónico total dos grupos de amónio quaternário presentes. O número de grupos aniónicos de (B) não envolvidos com (P_A), exprimido em miliequivalentes por grama de (P_{AB}), é preferencialmente igual ou superior, preferencialmente por pelo menos 0,1 meq/g, ao dos grupos catiónicos de (P_A) não envolvidos com (B). A diferença situa-se por exemplo na gama de 0 até 1,2 meq/g, preferencialmente 0 até 1 meq/g, mais preferencialmente 0 até 0,85 meq/g. O carácter aniónico pode ser avaliado, por exemplo, por meio de um "Analisador de Carga" munido com uma célula fotoelétrica,

por titulação de uma solução a 0,1% em peso de (P_{AB}) com uma solução de sulfato de potássio de polivinilo (por exemplo 0,00052 N), utilizando Azul de Toluidina como um indicador (de azul = catiónico para cor-de-rosa = aniónico), a pH 4, 7 e 9 (ajustado por meio de solução de ácido clorídrico ou hidróxido de potássio).

A velocidade de adição e a concentração dos componentes é apropriadamente escolhida de modo a que ocorra um aumento nítido da viscosidade da solução obtida e a solução de produto combinado (P_{AB}) continue a ser fácil de agitar, por exemplo de uma viscosidade inferior a 5000 cP, preferencialmente na gama de 200 até 4000 cP, mais preferencialmente 400 até 2000 cP. Uma concentração adequada para a solução de (B) é na gama de 5 até 70, preferencialmente 10 até 50 % em peso. Uma concentração adequada para a solução de (P_A) é na gama de 10 até 80, preferencialmente 20 até 70 % em peso. Uma concentração adequada para a solução ou dispersão produzida de (P_{AB}) é na gama de 10 até 90, preferencialmente 20 até 80 % em peso. Uma viscosidade particularmente preferida para estas concentrações é na gama de 500 até 2000 cP. A composição aquosa obtida (W) de (P_{AB}) é uma solução aquosa, isto é uma solução verdadeira ou pelo menos coloidal, ou uma dispersão. O teor de (P_{AB}) em (W) pode variar muito, dependendo em particular na utilização pretendida e forma de transporte. Em composições concentradas (W) o teor de (P_{AB}) situa-se por exemplo na gama de 5 até 70 %, preferencialmente 8 até 50 %, mais preferencialmente 10 até 40 % em peso. Ela pode ser utilizada directamente como produzida, ou - se desejado - ela pode ser modificada no teor de sal e/ou concentração (uma solução por exemplo por filtração em membrana) e/ou ela pode ser combinada com

quaisquer outros componentes desejados, especialmente pelo menos um aditivo de formulação (F). Os aditivos de formulação adequados são em general aqueles convencionais per se, em particular

- (F₁) um aditivo antimicrobiano,
- (F₂) um ácido, base ou/e sal tampão para acerto do pH,
- (F₃) um hidrótropo
- e/ou (F₄) um antiespumante.

Os aditivos (F₁) são em particular aditivos para combater o efeito nocivo de microrganismos, por exemplo um agente que pare o crescimento de microrganismos perturbadores ou um microbicida (preferencialmente um fungicida), por exemplo numa concentração de 0,001 até 0,1 % em peso reportando à composição líquida.

Como (F₂) são adequados quaisquer ácidos, bases ou tampões convencionais em branqueadores ou na indústria do papel (por exemplo hidróxidos de metal alcalino, ácidos minerais ou ácidos alifáticos orgânicos e tampões de fosfato, por exemplo hidróxido de lítio, sódio ou potássio, ácido sulfúrico, fosfórico, acético, cítrico ou oxálico, e/ou fosfato mono- ou dissódico) como são adequados para acertar o pH ao valore desejado, o qual para (W), especialmente (W) concentrado, é por exemplo na gama de 4 até 7, preferencialmente 4,5 até 6,5, mais preferencialmente 5 até 6.

Pode utilizar-se um hidrótropo (F₃) se desejado, por exemplo ureia ou um oligoetileno glicol, por exemplo numa concentração de 1 até 20 % em peso de (P_{AB}). Preferencialmente não é utilizado (F₃) em (W).

Os antiespumantes adequados como (F_4) são também os convencionais, por exemplo parafina ou antiespumantes à base de silicone. Eles podem ser utilizados em concentrações muito baixas, por exemplo na gama de 0,001 até 0,1 % em peso reportando à composição líquida.

A viscosidade de (W) é vantajosamente inferior a 5000 cP, para as composições concentradas de (W) ela situa-se preferencialmente na gama de 200 até 4000 cP, mais preferencialmente 400 até 2000 cP.

As composições (W) assim produzidas combinam as propriedades do componente (B) como um branqueador óptico e do componente (P_A) como um aditivo funcional interno ou externo na produção de papel, por exemplo como um floculante, auxiliar de drenagem, adjuvante de retenção ou/e fixador, e são compatíveis com componentes de colagem ou composições de revestimento, em particular com aglutinantes, pigmentos brancos e enchimentos. As composições (W) de branqueador óptico (P_{AB}) da invenção proporcionam, em particular, a possibilidade de adicionar o branqueador óptico aniônico em qualquer altura antes, durante ou após formação da rede ou folha de papel. Isto significa, por exemplo, que a composição multifuncional da invenção também pode ser adicionada na pasta de papel aquosa, sem que seja necessário produzir imediatamente a folha de papel, ou ela pode ser utilizada com ou em composições de colagem - também com composições de colagem contendo um enchimento inorgânico -, como convencionalmente utilizado per se para produzir papel tratado com cola na pasta ou, após formação da folha ou rede, por aplicação de uma composição de colagem na prensa de colagem, ou ela pode ser combinada numa composição de revestimento, em

particular contendo um pigmento inorgânico branco. O termo "papel" como aqui utilizado compreende qualquer produto obténivel na indústria de produção de papel incluindo não só papel como tal mas também tipos de papel mais pesado, em particular cartão (cartolina, cartão, cartão canelado), e formas de papel couché.

Devido à possibilidade de variar a proporção de (B) em relação a (P_A) numa gama muito lata, as composições de branqueador óptico (P_{AB}) ou respectivamente (W) da invenção oferecem a possibilidade de aumentar a proporção de (B) em relação a (P_A) para proporções muito elevadas, como pode ser desejado para atingir graus de brancura correspondentemente elevados e também máximos de brancura elevados.

De acordo com uma característica particular da invenção também é possível misturar produtos (P_{AB}) de caracteres aniónicos diferentes, para se obter um determinado carácter aniónico pretendido, misturando por exemplo um branqueador óptico aniónico superior (P_{AB1}) com um branqueador óptico aniónico inferior (P_{AB2}) na proporção desejada. Para este fim (P_{AB1}) pode ser por exemplo um branqueador óptico (P_{AB}) no qual a proporção de grupos aniónicos totais do seu (B) em relação aos grupos totais de amónio quaternário do seu (P_A) é $> 150/100$, em particular na gama de $180/100$ até $600/100$, preferencialmente $200/100$ até $400/100$, e (P_{AB2}) pode ser por exemplo um branqueador óptico (P_{AB}) no qual a proporção de grupos aniónicos totais do seu (B) em relação aos grupos totais de amónio quaternário do seu (P_A) é $> 150/100$, em particular na gama de $80/100$ até $150/100$, preferencialmente $100/100$ até $120/100$, por exemplo $100/100$ até $105/100$, sendo o polímero (P_A) em (P_{AB1}) e em (P_{AB2}) o

mesmo e sendo o branqueador óptico (B) em (P_{AB1}) e em (P_{AB2}) o mesmo. Quando se pretender utilizar um carácter aniónico algo superior ou inferior do que o correspondente a um determinado (P_{AB}) em termos carácter aniónico preferido, por exemplo para um branqueador óptico (P_{AB3}) o qual é um branqueador óptico (P_{AB}) no qual a proporção de grupos aniónicos totais do seu (B) em relação aos grupos de amónio quaternário totais do seu (P_A) situa-se na gama de 105/100 até 180/100, este pode ser misturado com uma quantidade reguladora correspondente de (P_{AB1}) ou (P_{AB2}) respectivamente, sendo o polímero (P_A) em (P_{AB3}) e no (P_{AB1}) ou (P_{AB2}) misturado o mesmo e sendo o branqueador óptico (B) em (P_{AB3}) e no (P_{AB1}) ou (P_{AB2}) misturado o mesmo. Para este efeito os pares de produtos (P_{AB1}) e (P_{AB2}) ou de produtos (P_{AB3}) e (P_{AB1}) ou (P_{AB2}) são preferencialmente utilizados na forma de composições aquosas (W), isto é (W_1) e (W_2) ou (W_3) e (W_1) ou (W_2) da mesma concentração no que se refere a (B).

De acordo com um aspecto da invenção as composições (W) de branqueador óptico (P_{AB}) são adequadas para a produção de papel opticamente branqueado adicionando-as na pasta antes da formação da rede ou folha ou forma de papel.

As composições de (P_{AB}) da invenção, apropriadamente na forma de composição aquosa como produzida pelo método descrito acima, são fáceis de diluir com água em qualquer proporção. Elas servem simultaneamente como auxiliares na produção de papel, em particular como fixadores, para reduzir a quantidade de componentes das águas residuais, por exemplo turvação, em águas residuais (papéis brancos) da produção de papel, e como branqueadores ópticos para produzir papel opticamente branqueado. No entanto, a

composição de (P_{AB}) da invenção também é compatível com outros aditivos catiónicos ou componentes que possam estar presentes ou ser adicionados à pasta de papel, por exemplo auxiliares de retenção e/ou tensioactivos catiónicos, e também outros aditivos aniónicos.

Uma característica particular da invenção é deste modo também representada pelo processo de produção de papel opticamente branqueado em que é utilizada uma solução ou dispersão aquosa (W) de (P_{AB}) como definida acima como um aditivo funcional interno ou externo, opcionalmente na presença de outros aditivos catiónicos.

A invenção também proporciona assim um método de produção de papel, em particular uma rede ou folha de papel, a partir da pasta aquosa, em que (P_{AB}) ou respectivamente (W) é utilizado como um adjuvante multifuncional, especialmente como um agente de branqueamento óptico e como um fixador. Como uma pasta aquosa pretende-se qualquer pasta, em particular pasta celulósica, como utilizada para a produção de papel e em que a suspensão de pasta pode provir de qualquer origem como convencionalmente utilizada na produção de papel, por exemplo fibra virgem (pasta química ou mecânica), desperdícios fabris (em particular desperdícios revestidos) e papel reciclado (especialmente papel reciclado destintado e opcionalmente branqueado). A polpa ou pasta de papel aquosa também pode conter outros aditivos como pode ser desejado para uma determinada qualidade, tais como agentes de colagem, enchimentos, floculantes, auxiliares de drenagem e/ou retenção, os quais são preferencialmente adicionados por qualquer sequência desejada antes, simultaneamente ou após a adição de (P_{AB}). A concentração da pasta pode variar em qualquer gama

convencional conforme adequado para a pasta, máquina, processo utilizados e qualidade desejada para o papel, por exemplo na gama de 0,4 até 10 %, preferencialmente 0,8 até 6 %, em peso de pasta seca. De acordo com uma característica particular da invenção utiliza-se uma pasta de desperdício revestido e/ou papel reciclado destintado, branqueado opcionalmente misturado com outra pasta.

Os branqueadores ópticos (P_{AB}) são preferencialmente utilizados numa concentração na gama de 0,05 até 0,5 % em peso, mais preferencialmente 0,1 até 0,4 % em peso em relação à pasta seca. O pH pode situar-se no fracamente básico até claramente ácido, preferencialmente na gama de pH 4 até pH 8, mais preferencialmente pH 5 até pH 7. O papel pode ser produzido utilizando quaisquer máquinas de papel convencionais e de um modo convencional per se. As águas residuais resultantes tem um teor reduzido de contaminantes, em particular de turvação reduzida, e consequentemente os respectivos valores de BOD e/ou COD são também reduzidos.

De acordo com um outro aspecto da invenção as composições (P_{AB}) são adequadas para a produção de papel colado ou/e revestido opticamente branqueado adicionando-as em composições de colagem ou/e revestimento as quais são aplicadas ao substrato de papel após formação da rede ou folha ou outra forma de papel.

As composições de colagem podem conter componentes convencionais, em particular aglutinantes e opcionalmente co-aglutinantes, enchimentos, pigmentos, dispersantes e/ou outros adjuvantes convencionais per se.

Pode utilizar-se quaisquer aglutinantes e co-aglutinantes, convencionais em composições de colagem, por exemplo produtos naturais opcionalmente modificados, por exemplo amidos (por exemplo amidos ou derivados de amido, em particular amidos neutros, amidos catiónicos ou amidos aniônicos), caseína, proteína de soja ou celulose modificada (carboximetilcelulose, metilcelulose, hidroxietilcelulose), ou látexes sintéticos, por exemplo polímeros de estireno/butadieno, polímeros acrílicos, polímeros de acetato de vinilo, poli(álcool vinílico), polivinilpirrolidona e opcionalmente poliuretanos. Eles podem ser utilizados em concentrações convencionais per se em composições de colagem, preferencialmente na gama de 1 até 20 %, mais preferencialmente 2 até 12 % em peso da composição de colagem aquosa.

Se desejado as composições de colagem podem conter enchimentos inorgânicos ou pigmentos. Como enchimentos ou pigmentos pode utilizar-se as convencionais. No entanto, preferencialmente, elas não contêm quaisquer enchimentos e, mais preferencialmente, também não contêm pigmentos.

Os branqueadores ópticos (P_{AB}) são preferencialmente utilizados numa concentração na gama de 0,02 até 0,5 % em peso, mais preferencialmente 0,05 até 0,2 % em peso em relação ao papel seco. O pH pode estar na gama de ligeiramente básico até claramente ácido, preferencialmente na gama de pH 4 até pH 8, mais preferencialmente pH 5 até pH 7. A rede ou folha ou outra forma de papel pode ser produzida utilizando quaisquer máquinas de produção de papel convencionais.

As composições de revestimento podem conter componentes convencionais, em particular pigmentos inorgânicos, aglutinantes (por exemplo seleccionados dos mencionados acima), dispersantes (por exemplo poliacrilatos ou polifosfatos) e opcionalmente outros adjuvantes convencionais per se.

Os pigmentos inorgânicos compreendem em geral substâncias inorgânicas conhecidas como geralmente utilizadas como pigmentos brancos ou enchimentos (ou cargas) e as quais, de modo mais particular, são convencionalmente utilizadas na forma não corada na produção de papel.

Os pigmentos ou enchimentos inorgânicos podem ser quaisquer substâncias, naturais e opcionalmente modificadas fisicamente, ou produzidas sinteticamente, e preferencialmente como utilizadas em particular em revestimentos de papel ou como enchimentos ou cargas na folha de papel, como adicionado por exemplo na cola ou também na suspensão de pasta de papel. Eles podem incluir substâncias minerais e substâncias inorgânicas produzidas sinteticamente, tais como sílica, alumina, dióxido de titânio, óxido e sulfureto de zinco, e sais inorgânicos, por exemplo silicatos, aluminatos, titanatos, sulfatos e carbonatos, de iões de metal de valência baixa, principalmente iões de metais alcalinos, iões de metais alcalino-terrosos ou iões de terras raras, especialmente de sódio, potássio, magnésio, cálcio, bário e/ou alumínio. Os seguintes podem ser mencionados como exemplos: dióxidos de titânio (rútilo, anatásio), titanatos de potássio, óxido de zinco, sulfureto de zinco, litopona, sulfatos de cálcio (gesso ou anidrite), várias formas de sílica (por exemplo sílica amorfa tal como diatomite), tri-hidrato de alumina,

silico-aluminato de sódio, talco ($\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), sulfato de bário (barite, branco fixo), sulfoaluminato de cálcio (branco argenta), crisótilo, argila da china com vários graus de brancura (compreendendo principalmente $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e opcionalmente outros óxidos de metal tais como óxido de ferro, dióxido de titânio, óxido de magnésio, óxido de cálcio, óxido de sódio e/ou óxido de potássio) e carbonato de cálcio em várias formas (forma mineral natural ou formas precipitada sintética e/ou cristalizada). Eles podem ser utilizados nas formas como comercialmente disponíveis, em particular de vários graus de brancura, por exemplo de uma brancura > 80 , principalmente > 82 (medida segundo métodos ISO), mas também se podem utilizar produtos menos brancos, por exemplo de uma brancura ≤ 82 , ou até mesmo ≤ 80 , por exemplo na gama de 70 até 80 (por exemplo brancura CIE, como pode ser medida espectrofotometricamente).

O tamanho de partícula do pigmento ou enchimento pode variar dentro de âmbitos habituais, por exemplo na gama de 0,1 até 40 μm , como obteníveis por métodos convencionais, por exemplo por trituração e/ou moagem e/ou - se necessário - crivagem e peneiração, ou por métodos de precipitação e/ou (micro)cristalização adequados. Os produtos comercialmente disponíveis contêm principalmente, em geral, um determinada porção de partículas mais pequenas do que 0,1 μm (pó) e/ou alguns grânulos maiores do que 40 μm ; preferencialmente estes componentes de tamanho maior são ≤ 20 % em peso, mais preferencialmente ≤ 10 % em peso. Preferencialmente o tamanho médio de partícula de tais pigmentos inorgânicos situa-se na gama de 0,1 até 20 μm , mais preferencialmente 0,2 até 10 μm , muito

preferencialmente 0,2 até 5 μm , encontrando-se dentro destas gamas preferencialmente pelo menos 75%, mais preferencialmente $\geq 80\%$ das partículas. Os pigmentos inorgânicos e enchimentos preferidos têm, por exemplo, uma área superficial específica na gama de 5 até 24 m^2/g , preferencialmente 7 até 18 m^2/g . Entre os pigmentos e enchimentos mencionados são preferidos aqueles compreendendo carbonatos, em particular carbonatos de cálcio.

Os pigmentos e enchimentos inorgânicos podem ser utilizados em formas comercialmente disponíveis, as quais também podem compreender um dispersante ou humectante convencional, na sua superfície, por exemplo polifosfatos, numa concentração baixa adequada como habitual, por exemplo $< 0,5\%$ em peso, preferencialmente $< 0,3\%$ em peso. Para a finalidade da invenção a presença de um tal tensioactivo não é essencial e o pigmento também pode estar isento de um dispersante ou humectante. Como mencionado acima, o pigmento pode ser utilizado nas formas como comercialmente disponíveis, em particular ele pode ser utilizado na forma seca ou na forma de uma pasta aquosa concentrada, por exemplo com um teor de sólidos na gama de 40 até 70 % em peso.

Para a produção de uma composição de revestimento, a composição (W) de branqueador óptico (P_{AB}) pode ser misturada com componentes de composições de revestimento convencionais isentos de branqueadores ópticos, em particular pigmentos, dispersantes, adesivos e água e opcionalmente outros adjuvantes tais como antiespumantes ou eliminadores de espuma, modificadores de fluxo, lubrificantes e opcionalmente agentes de acabamento de superfícies ou adjuvantes.

Se desejado pode produzir-se um pigmento ou enchimento branco pré-tratado com (P_{AB}) na forma de uma pasta aquosa ou até mesmo na forma seca. Para este efeito o pigmento ou enchimento inorgânico branco pode ser, por exemplo, misturado com (P_{AB}) ou respectivamente (W) em meio aquoso ou pode pulverizar-se uma solução ou dispersão (W) de (P_{AB}) sobre um pó do pigmento ou enchimento inorgânico branco seco sob agitação. A suspensão aquosa produzida pode, se desejado, ser filtrada e seca até um pigmento ou enchimento branco contendo (P_{AB}) na forma de partículas, secas de um tamanho de partícula correspondente. Se desejado, ele pode ser aglomerado em partículas de aglomerado maiores, por exemplo por compactação, por exemplo em grânulos, pastilhas ou comprimidos. Este processo é de um modo preferido realizado essencialmente na ausência de outros aditivos funcionais que interfeririam de um modo perturbador com a reacção, em particular na ausência de outros aditivos e componentes funcionais na produção de papel (tais como resinas, fibras e/ou componentes de colagem de papel). A proporção em peso de (P_{AB}) em relação ao pigmento ou enchimento inorgânico - reportando às respectivas formas secas - pode variar muito, dependendo da utilização e efeito desejados; ela pode variar, por exemplo, no âmbito de 0,01:100 até 10:100, preferencialmente 0,2:100 até 5:100, mais preferencialmente 0,3:100 até 4:100. Para formas secas compactadas, esta proporção em peso situa-se preferencialmente na gama de 0,01:100 até 3:100, mais preferencialmente 0,2:100 até 2:100.

A composição de branqueador óptico (P_{AB}) pode ser aplicada na forma de uma solução ou dispersão aquosa (W) por exemplo de uma concentração na gama de 0,1 até 700 g/L, ao pigmento inorgânico por qualquer método adequado. Se o pigmento

inorgânico for utilizado na forma de uma pasta aquosa, a composição (W) de (P_{AB}) é preferencialmente uma solução ou dispersão concentrada - por exemplo de uma concentração na gama de 20 g/L até 700 g/L, preferencialmente na gama de 50 g/L até 600 g/L - e pode ser misturado com o mesmo na proporção desejada por exemplo por agitação simples e opcionalmente com aquecimento ou arrefecimento, por exemplo a uma temperatura na gama de 5 até 60°C, preferencialmente 10 até 40°C, mais preferencialmente com aquecimento ligeiro por exemplo na gama de temperaturas de 25 até 40°C ou às condições ambientais sem qualquer aquecimento ou arrefecimento. Se o pigmento inorgânico estiver na forma seca pode aplicar-se uma solução ou dispersão pulverizável, preferencialmente mais diluída de (P_{AB}) - por exemplo de uma concentração na gama de 0,1 até 40 g/L, preferencialmente 0,5 até 20 g/L - por exemplo por pulverização e mistura, opcionalmente com aquecimento ou arrefecimento, por exemplo a uma temperatura na gama de 5 até 60°C, preferencialmente 10 até 40°C, mais preferencialmente com aquecimento suave, por exemplo na gama de temperatura de 25 até 40°C, ou às condições ambientais sem qualquer aquecimento ou arrefecimento. O pH da composição aquosa (W) de (P_{AB}) pode variar muito, por exemplo na gama desde ligeiramente ácido até ligeiramente básico, em particular desde pH 5 até pH 8, preferencialmente pH 5,5 até pH 7,5.

Os pigmentos ou enchimentos brancos assim modificados, os quais são os produtos da aplicação de (P_{AB}) ou respectivamente (W) ao pigmento ou enchimento inorgânico branco, combinam as propriedades físicas do pigmento ou enchimento inorgânico branco com as propriedades químicas de (P_{AB}); isto é eles podem ser utilizados como pigmentos

ou enchimentos em várias fases da produção de papel e, devido à possibilidade de aumentar a proporção de (B) em relação a (P_A) em (P_{AB}) até um valor elevado, eles proporcionam a possibilidade de se alcançar graus de brancura muito elevados e também máximos de brancura muito elevados, além disso eles favorecem a drenagem, retenção e fixação, e as formas compactadas são facilmente dispersáveis em água para dar uma suspensão regular que pode ser utilizada para produzir massas de revestimento, águas de colagem ou pastas de papel contendo branqueador e enchimento ou pigmento branco. Estes pigmentos brancos tratados com branqueador também são prontamente compatíveis com outros produtos catiónicos que possam ser utilizados na produção de papel, tais como auxiliares de drenagem, auxiliares de retenção e fixadores, por exemplo com amidos catiónicos.

A invenção também proporciona desse modo um método de produção de papel, em particular uma rede ou folha de papel, a partir de pastas aquosas, em que é utilizado um pigmento ou enchimento branco tratado com (P_{AB}) como um pigmento ou enchimento branco.

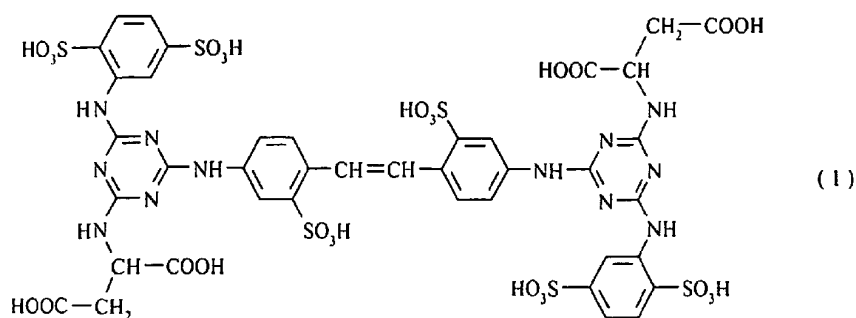
Através da utilização de (P_{AB}) ou respectivamente (W) também pode ser conseguido um melhoramento na eficiência de outros aditivos de zona húmida, especialmente os catiónicos, tais como floculantes, auxiliares de retenção ou auxiliares de drenagem, e pode obter-se um papel de qualidade óptima ao mesmo tempo que é correspondentemente reduzida a ocorrência de quebras de papel devido a contaminantes aniónicos perturbadores, e a eficiência do branqueador óptico (B) é óptima e é obtido um papel de brancura muito regular com rendimento elevado. O papel

produzido deste modo é adequado como papel gráfico e pode, em particular, ser utilizado como um substrato para impressoras de jacto de tinta.

Nos Exemplos seguintes as partes e percentagens são em peso, se nada for indicado em contrário; as partes em peso referem-se a partes por volume como grama por mililitros; as temperaturas são indicadas em graus Celsius; nos Exemplos de Aplicação D e E °SR significa graus Schopper-Riegler e a % de p e as percentagens de cola referem-se ao peso da suspensão de pasta aquosa de partida.

Exemplo 1

Num recipiente fechado o qual está munido com um agitador suspenso, um condensador, um funil de carga e um termómetro calibrado, mistura-se 70,2 partes de sorbitol com 35,5 partes de glicerol e aquece-se até 90°C para formar uma solução. Arrefece-se a solução até 80°C e adiciona-se 0,5 partes de complexo de trifluoreto de boro e ácido acético (M_n 187,91) e prossegue-se a agitação até o catalisador estar completamente dispersado na mistura reaccional. Adiciona-se 10 partes de epicloridrina a 80°C, de modo a originar uma exotérmica. Adiciona-se em seguida mais 202,1 partes de epicloridrina ao longo de 1 hora a 80-85°C, sob arrefecimento. Arrefece-se então a mistura reaccional até 30°C, retira-se o ar do recipiente, adiciona-se 86,8 partes de uma solução aquosa de dimetilamina a 60 % e aquece-se lentamente a mistura reaccional até 90°C e mantém-se durante uma hora a 80-90°C. Retira-se então o vácuo e arrefece-se a mistura reaccional até 60°C. A esta temperatura adiciona-se 971,0 partes de uma solução aquosa a 18 % do sal de sódio do branqueador óptico de fórmula



(produzido utilizando ácido L-aspartico) e 90,4 partes de hidróxido de sódio, na forma de uma solução aquosa a 30 %, a 65-70°C. Mantém-se a mistura a 65-70°C, a qual foi espessando lentamente à medida que polimeriza. Quando a mistura reaccional atinge a viscosidade de 1000 cP pára-se a reacção pela adição de 20 partes de ácido fórmico para dar um pH de 5,5.

Exemplo 2

Repete-se o procedimento descrito no Exemplo 1, com a diferença de que em vez de 971,0 partes da solução de branqueador óptico são utilizadas 1294,8 partes desta.

Exemplo 3

Repete-se o procedimento descrito no Exemplo I, com a diferença de que em vez de 971,0 partes da solução de branqueador óptico são utilizadas 1553,6 partes desta.

Exemplo 4

Repete-se o procedimento descrito no Exemplo I, com a diferença de que em vez de 971,0 partes da solução de branqueador óptico são utilizadas 1942,0 partes desta.

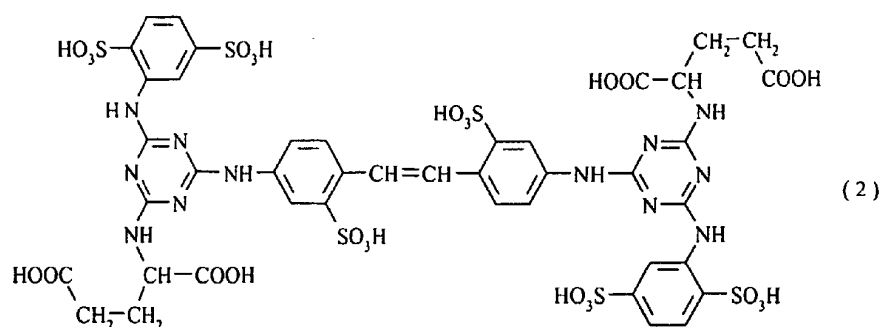
Exemplos 5-8

Repete-se os procedimentos descritos em cada um dos Exemplos 1-4, com a diferença de que em vez do branqueador

óptico de fórmula (I) produzido com ácido L-aspartico é utilizado o branqueador óptico de fórmula (1) produzido com ácido aspártico racémico.

Exemplo 9

Repete-se o procedimento descrito no Exemplo 1, com a diferença de que em vez das 971,0 partes da solução a 18 % do sal de sódio do branqueador óptico de fórmula (1) são utilizadas 989,0 partes de uma solução a 18 do sal de sódio do branqueador óptico de fórmula



(produzido utilizando ácido L-glutâmico).

Exemplos 10-12

Repete-se o procedimento descrito no Exemplos 2-4, com a diferença de que em vez da quantidade indicada da solução a 18 % do branqueador óptico de fórmula (1) é utilizada a quantidade equivalente da solução a 18 % do branqueador óptico de fórmula (2).

Exemplo de Aplicação A

Prepara-se soluções de colagem adicionando uma quantidade predeterminada do produto do Exemplo 1 (0, 1,25, 2,5, 5, 7,5 e 10 mmol/kg em relação ao branqueador óptico) a uma solução aquosa, mantida sob agitação, de um amido de

colagem em prensa típico (tipicamente um amido catiónico, tal como CATO-SIZE 470 de National Starch, ou um amido aniónico, tal como Perfectamyl de Tunnel Avebe) a 60°C. Dilui-se a solução com água até um teor de amido de 10 %. Verte-se a solução de colagem entre os cilindros rotativos de uma prensa de colagem de laboratório e aplica-se a uma folha de base de papel branqueado, de colagem neutra (com dímero de alquilceteno convencional) de 75 g/m² comercial, até uma captação de 30 % em peso em relação ao peso seco do substrato. Seca-se o papel tratado durante 5 minutos a 70°C num secador de leito plano. Deixa-se o papel seco condicionar, e mede-se em seguida quanto à brancura CIE num espectrofotómetro calibrado Datacolor ELREPHO 2000. Os valores medidos mostram um grau de brancura e rendimento surpreendentemente elevados para as folhas tratadas com o produto do Exemplo 1.

Exemplo de Aplicação B

Prepara-se uma composição de revestimento contendo 3000 partes de gesso (carbonato de cálcio branco, fino de pureza elevada com uma densidade pela ISO 787/10 de 2,7, comercialmente disponível sob a designação comercial HYDROCARB OG de Plüss-Stauffer AG, Oftringen, Suíça), 1932 partes de água, 18 partes de agente dispersante aniónico (poliacrilato de sódio), e 600 partes de látex (um copolímero de acrilato de n-butilo e látex de estireno de pH 7,5-8,5, comercialmente disponível sob a designação comercial ACRONAL S320D). Adiciona-se uma quantidade predeterminada do produto do Exemplo 1 (0, 0,313, 0,625, 0,938, 1,25 e 1,875 mmol/kg em relação ao branqueador óptico) sob agitação à composição de revestimento, e ajusta-se o teor de sólidos até 55 % pela adição de água. Aplica-se em seguida a composição de revestimento preparada

deste modo a uma folha de base de papel branqueado, de colagem neutra (com dímero de alquilceteno convencional) de 75 g/m² comercial, utilizando um aplicador automático de barra com envolvimento espiral de fio metálico com um ajuste de velocidade padrão e uma carga padrão na barra. Seca-se o papel revestido durante 5 minutos a 70°C num fluxo de ar quente. Deixa-se o papel seco condicionar e mede-se em seguida quanto à brancura CIE num espectrofotómetro calibrado Datacolor ELREPHO 2000. Os valores medidos mostram um grau de brancura e rendimento surpreendentemente elevados para as folhas tratadas com o produto do Exemplo I.

Exemplo de Aplicação C

Repete-se o procedimento descrito no Exemplo de Aplicação B, com a diferença de que em vez de 3000 partes do gesso HYDROCARB OG são utilizadas 3000 partes do gesso HYDROCARB 90 (de Omya UK), e de se adicionarem ainda 150 partes de amido aniónico (Perfectamyl A4692, de Tunnel Avebe).

Exemplo de Aplicação D

Pesa-se 200 g de uma suspensão de pasta de papel (suspensão aquosa a 2,5 % de uma mistura a 50 % de pastas de madeira mole e madeira dura branqueada batida até um coeficiente de fluidez de cerca de 20°SR) para um copo e agita-se. Agita-se a suspensão durante um minuto e adiciona-se uma % p do produto do Exemplo 1 (p = 0, 0,1, 0,2, 0,4, 0,8, 1, 1,4, 1,8 e 2; p = 0 representa o branco). Após a adição agita-se a mistura durante mais 0,5 minutos e adiciona-se em seguida 1,7 % (3,4 g) de cola neutra (tipicamente uma dispersão de 2,5 g de Aquapel 360X em água - Aquapel 360X é uma suspensão de colagem de dímero de alquilceteno da Hercules Ltd.). Após a adição da cola pode adicionar-se um auxiliar

de retenção - tipicamente Cartaretin PC. Dilui-se então a mistura até um litro e produz-se a folha de papel num equipamento laboratorial de produção de folha de papel (este é basicamente um cilindro com uma tela metálica no fundo - o cilindro está parcialmente cheio com água, adiciona-se a suspensão de pasta de papel, borbulha-se em seguida ar através da mesma para garantir que a pasta está bem dispersada, aplica-se então vácuo e empurra-se a pasta de papel através da tela para originar uma folha de papel, retira-se esta folha da tela e prensa-se e seca-se). Mede-se a brancura da folha utilizando um espectrofotómetro Datacolor ELREPHO 2000. Os valores medidos mostram um grau de brancura e rendimento surpreendentemente elevados para as folhas tratadas com o produto do Exemplo 1.

Exemplo de Aplicação E

Pesa-se 200 g de uma suspensão de pasta de papel (suspensão aquosa a 2,5 % de uma mistura a 50 % de pastas de madeira mole e madeira dura branqueada batidas até um coeficiente de fluidez de cerca de 20°SR) para um copo e agita-se. Agita-se a suspensão durante um minuto e adiciona-se uma % p do produto do Exemplo 1 (p = 0, 0,1, 0,2, 0,4, 0,8, 1, 1,4, 1,8 e 2; p = 0 representa o branco). Após a adição, agita-se a mistura durante mais 5 minutos e adiciona-se em seguida 2 % de solução de colagem de resina (tipicamente "cola T 22/30" da Hercules), agita-se a mistura durante mais 2 minutos e adiciona-se em seguida 3 mL de solução de alúmen (50 g de alúmen em 1 litro de água) e agita-se a mistura durante mais 2 minutos. Dilui-se então a mistura até um litro e prepara-se uma folha de papel num equipamento laboratorial de produção de folhas. Mede-se a brancura da folha utilizando um espectrofotómetro Datacolor ELREPHO 2000. Os valores medidos mostram um grau de

brancura e rendimento surpreendentemente elevados para as folhas tratadas com o produto do Exemplo 1.

De modo análogo ao produto do Exemplo I, utiliza-se os produtos de cada um dos Exemplos 2 até 12 nos Exemplos de Aplicação A, B, C, D e E anteriores.

Lisboa, 22 de Fevereiro de 2008

- $$\begin{array}{c}
 \text{SO}_3\text{H} \\
 | \\
 \text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3\text{H} \\
 | \\
 \text{NH} \\
 | \\
 \text{N}=\text{N} \\
 | \quad \backslash \\
 \text{N} \quad \text{NH} \\
 | \quad | \\
 \text{H}-\text{N} \quad \text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH} \\
 | \\
 \text{COOH}
 \end{array}
 \text{---}
 \begin{array}{c}
 \text{SO}_3\text{H} \\
 | \\
 \text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3\text{H} \\
 | \\
 \text{CH}=\text{CH} \\
 | \\
 \text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3\text{H} \\
 | \\
 \text{NH} \\
 | \\
 \text{N}=\text{N} \\
 | \quad \backslash \\
 \text{N} \quad \text{NH} \\
 | \quad | \\
 \text{H}-\text{N} \quad \text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH} \\
 | \\
 \text{COOH}
 \end{array}
 \text{---}
 \begin{array}{c}
 \text{COOH} \\
 | \\
 \text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH} \\
 | \\
 \text{N}-\text{H} \\
 | \\
 \text{N}=\text{N} \\
 | \quad \backslash \\
 \text{N} \quad \text{NH} \\
 | \quad | \\
 \text{H}-\text{N} \quad \text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH} \\
 | \\
 \text{COOH}
 \end{array}
 \text{---}
 \begin{array}{c}
 \text{SO}_3\text{H} \\
 | \\
 \text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3\text{H}
 \end{array}
 \quad (II)$$

em que

cada n significa independentemente 1 ou 2,

e o grupo SO_3H mostrado com a ligação móvel está ligado à posição 4 ou 5, na forma de ácido livre ou sal de metal alcalino ou/e amónio, em que o amónio está não substituído ou substituído com alquilo- C_{1-3} ou/e hidroxialquilo- C_{2-3} ,

é adicionado a uma solução aquosa de

(P_A) um polímero de poliol policatiónico/epicloridrina/amina contendo grupos de amónio quaternário na forma de sal como membros heteroatómicos da cadeia ou do anel do polímero, o qual está pelo menos em parte reticulado ao longo de um ou mais destes grupos de amónio quaternário e no qual os contraíões para os grupos catiónicos de amónio quaternário são aniões de ácidos minerais, aniões de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular ou aniões provenientes de um agente de quaternização, ou uma solução aquosa de (B) na forma de ácido livre ou sal de metal alcalino, é adicionada a um precursor (P_{PA}) de (P_A) antes de completar a polimerização e/ou reticulação, e a reacção de polimerização e/ou reticulação é concluída na presença de (B), para dar uma solução ou dispersão de um produto (P_{AB}) o qual é um polímero (P_{AB}') que contém (B), pelo menos em parte, na forma de sal ocluso ou enredado.

em proporções equivalentes tais que os grupos aniónicos totais no branqueador óptico aniónico (B) em relação ao total de grupos catiónicos de amónio no polímero policatiónico (P_A) seja $\geq 80/100$, e o produto obtido (P_{AB}) esteja na forma de uma composição líquida aquosa (W).

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, em que se adiciona um ou mais aditivos de formulação (F) de acordo com a reivindicação 3 depois de terminar a produção de (P_{AB}).
7. Utilização de (P_{AB}) ou (W) de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 até 4, para branquear opticamente substratos que podem ser branqueados com branqueadores ópticos aniónicos.
8. Utilização de acordo com a reivindicação 7, para o branqueamento óptico de papel ou cartão.
9. Pigmento ou enchimento branco contendo branqueador compreendendo um branqueador óptico (P_{AB}) de acordo com a reivindicação 1 ou 4, na forma de uma pasta aquosa ou na forma seca.
10. Utilização de acordo com a reivindicação 7 ou 8 para branquear opticamente papel por aplicação de (P_{AB}) ou (W) numa composição de cola ou revestimento contendo enchimento ou pigmento branco, na qual (P_{AB}) e o enchimento ou pigmento branco estão opcionalmente na forma de acordo com a reivindicação 9.

Lisboa, 22 de Fevereiro de 2008