



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 297 005**

51 Int. Cl.:
C08G 73/02 (2006.01)
D21H 21/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02775110 .6**
86 Fecha de presentación : **18.10.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1440109**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **28.07.2004**

54 Título: **Blanqueadores ópticos, su composición, producción y uso.**

30 Prioridad: **19.10.2001 GB 0125177**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2008

73 Titular/es: **Clariant Finance (BVI) Limited**
Citco Building, Wickhams Cay
Road Town, Tortola, VG

72 Inventor/es: **Farrar, John, Martin**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 297 005 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Blanqueadores ópticos, su composición, producción y uso.

5 En la producción de papel es usual emplear agentes de retención, agentes de deshidratación y/o fijadores con el fin de mejorar la velocidad de producción u otras propiedades y el rendimiento del producto. Estos adyuvantes en su mayoría son de carácter catiónico, y si se desea producir un papel con blanqueo óptico, se debe tener cuidado que, con el uso de un blanqueador óptico aniónico, no exista una precipitación por interacción de las sustancias aniónicas y catiónicas. Con el fin de evitar esta indeseable precipitación, los agentes catiónicos suelen añadirse en un
10 tiempo suficiente, después de la adición del componente aniónico, ya sea dentro de un rango de tiempo muy corto inmediatamente antes de la formación de la hoja (i.e. unos pocos segundos antes de conducir la pulpa a la parte de la formación de la hoja de papel del ensamble) o después de la formación de la hoja.

15 En Japanese Kokai JP 62-106965 A2, se describen los blanqueadores ópticos de la serie 4,4'-bis-triazinilaminoes-tilbeno-ácido 2,2'-disulfónico producidos por la reacción de 2 proporciones molares de cloruro cianurónico con 2 proporciones molares de anilina- ácido 2,5-disulfónico, luego con una proporción molar de 4,4'-diaminoestilbeno-ácido 2,2'-disulfónico y finalmente con 2 proporciones molares de ciertos aminoácidos definidos (incluyendo entre otros también el ácido aspártico y el ácido glutámico) que pueden ser la forma-L natural o la forma-D, L sintética; que se describen en forma de sal, en particular, en forma de sal sódica, como blanqueadores ópticos de alta solubilidad en
20 aditivos internos, i.e. para adicionar en la suspensión de pulpa antes de hacer el papel.

En WO-A-99/67317, se describen las soluciones acuosas de polímeros policationicos que contienen grupos de amonio cuaternario en forma de sal como miembros de anillo heteroatómico o miembros de cadena del polímero, en
25 donde una parte de los contra-iones en los grupos catiónicos cuaternarios son los grupos aniónicos de blanqueadores ópticos aniónicos, que contienen al menos un grupo aniónico, en el cual los grupos de amonio cuaternario catiónicos están en exceso sustancial sobre los grupos aniónicos de los blanqueadores ópticos aniónicos, en particular en el rango de 100/60 a 100/2. Las soluciones acuosas de estos productos combinados son de alta estabilidad y proporcionan agentes multi-funcionales que combinan la actividad de los blanqueadores ópticos y de los polímeros catiónicos (por
30 ejemplo como asistente de retención, asistente o fijador de drenaje en la producción de papel), que en la producción de papel con blanqueo óptico permiten la adición de un blanqueador óptico junto con el polímero catiónico, por ejemplo mediante la adición de éste en la pulpa para papel adicionada en cualquier momento antes de la formación de la hoja. (Las combinaciones de productos de esta clase, también se describen en WO-A-O1/46323 para pigmentos minerales de color blanco). La limitada relación del polímero con el blanqueador óptico hace, sin embargo, limitar por consiguiente
35 la posibilidad de utilizar altas proporciones de blanqueador óptico o bajas proporciones del polímero catiónico, de manera que, estos productos aunque altamente efectivos en cierto rango, pueden no ser suficientes para colmar los requisitos del rango completo de la base de papel o calidades de cartón como puede ocurrir en la industria del papel. Si la proporción de los blanqueadores ópticos ilustrados con los polímeros ilustrados, se incrementa a una relación de grupos aniónicos de los blanqueadores ópticos aniónicos totales con los grupos de amonio cuaternario catiónicos del polímero catiónico total en una relación considerablemente por encima de 60/100, especialmente por encima de 80/100, con el fin de dar un carácter aniónico predominante - como resultado del equilibrio total de los grupos sulfo fuertemente aniónicos y opcionalmente cualquiera de los grupos carboxi débilmente aniónicos por un lado y los grupos de amonio cuaternario catiónicos del otro lado - con el producto combinado, la viscosidad y pegajosidad de la composición obtenida diluida con agua, como sería necesario para su uso por ejemplo en la fabricación del
40 papel, incrementa por consiguiente con el aumento de la anionicidad para dar una masa viscosa y pegajosa ("como-goma de mascar") hasta una masa dura, que no tiene uso para propósitos prácticos, en particular en la fabricación del papel.

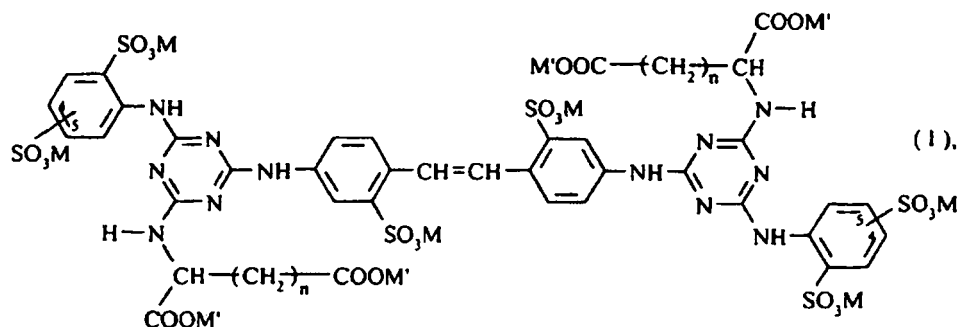
Ahora ha sido sorprendente encontrar que, con la siguiente combinación (P_{AB}) - aniónica completa - de los blan-
50 queadores ópticos particulares definidos y los polímeros particulares definidos, es posible producir el fluido y las composiciones acuosas concentradas fácilmente diluibles, de alta estabilidad, en las cuales la relación de grupos aniónicos en los blanqueadores ópticos con los grupos de amonio cuaternario catiónicos en el polímero es 80/100 o más, de manera que cualquier gran proporción deseada de blanqueador óptico para que el polímero sea disponible como que pueda satisfacer cualquier requisito para la producción de los más diversos papeles blanqueados ópticamente y calidades de cartón.
55

La invención se relaciona con los definidos productos combinados (P_{AB}), sus composiciones acuosas, su producción y su uso.

60

65

La invención de tal manera proporciona un blanqueador óptico (P_{AB}) de fórmula



en donde

cada n independientemente significa 1 o 2,

el grupo SO_3M enseñado con el enlace flotante se une en la posición 4 o 5,

cada M independientemente significa un equivalente de un catión no-cromóforo,

cada M' independientemente significa un hidrógeno o M ,

al menos una parte de los cationes M de (P_{AB}) son grupos catiónicos de un polímero policatiónico poliol/epiclorohidrina/amina (P_A), que contiene los grupos de amonio cuaternario en la forma de sal como miembros de anillo heteroatómico o miembros de cadena, cualesquiera otros cationes que se seleccionan de los cationes de metal alcalino, amonio no sustituido y amonio sustituido con alquilo C_{1-3} o/y con un hidroxialquilo C_{2-3} ,

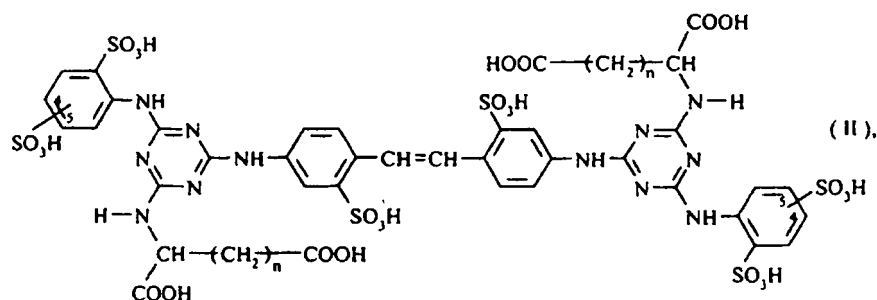
el polímero policatiónico (P_A) es un polímero que al menos en parte reticulado sobre uno o más de sus grupos de amonio cuaternario,

cualesquiera otros contraiones con los grupos catiónicos de (P_A) que sean aniones no-cromóforos de ácidos moleculares bajos, y la relación de los grupos aniónicos totales en la porción del blanqueador óptico aniónico de (P_{AB}) con el total de los grupos de amonio catiónico en la porción del polímero policatiónico (P_A) de (P_{AB}) es $\geq 80/100$.

La invención además proporciona una composición líquida acuosa de blanqueador óptico (W) que comprende un blanqueador óptico (P_{AB}).

El proceso para la producción de los blanqueadores ópticos (P_{AB}) como se define anteriormente y sus composiciones (W) en particular se caracteriza en que

(B) un blanqueador óptico aniónico de la fórmula



en donde

cada n independientemente significa 1 o 2,

y el grupo SO_3H enseñado con el enlace flotante se une en la posición 4 o 5,

en forma de sal libre ácido o metal alcalino o/y amonio, en donde el amonio es

no sustituido o sustituido con un alquilo C_{1-3} o/y con un hidroxialquilo C_{2-3} , opcionalmente en la forma de una dispersión o solución acuosa,

se adiciona a una solución acuosa de

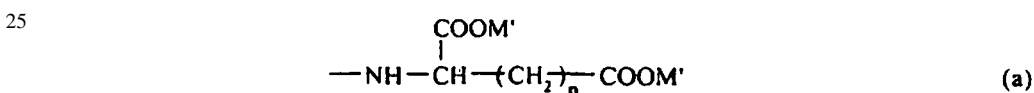
(P_A) un polímero policatiónico poliol/epiclorohidrina/amina que contiene los grupos de amonio cuaternario en forma de sal como miembros del anillo heteroatómico o miembros de cadena del polímero, el cual al menos en parte
 5 reticulado sobre uno o más de estos grupos de amonio cuaternario y en los cuales los contra-iones de los grupos de amonio cuaternario catiónicos son aniones de ácidos minerales, aniones de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular o aniones derivados de un agente de cuaternización,

o una solución acuosa de (B) en la forma de la sal libre de ácido o de metal alcalino, se adiciona a una solución
 10 acuosa de un precursor (P_{PA}) de (P_A), y si este ha sido adicionado a un precursor (P_{PA}) de (P_A), además se hace reaccionar para formar (P_A) o respectivamente (P_{AB}), en esta relación equivalente de los grupos aniónicos totales en el blanqueador óptico aniónico (B) con el total de los grupos de amonio catiónico en el polímero policatiónico (P_A) es \geq 80/100, y el producto obtenido (P_{AB}) es en la forma de una composición líquida acuosa (W).

En la fórmula (I) y en la fórmula (II) el grupo SO₃M o SO₃H enseñado con el enlace flotante preferiblemente se une en la posición 5.

Cuando M no es un contraión - en particular un catión de amonio cuaternario - de (P_A), este es un catión de metal alcalino (preferiblemente litio, sodio o potasio, más preferiblemente sodio) o amonio el cual es tanto no sustituido
 20 como sustituido con un alquilo C₁₋₃ y/o hidroxialquilo C₂₋₃ (preferiblemente mono-, di- o tri-etanol- o -isopropanol-amonio); entre estos cationes se prefieren, los cationes de metal alcalino, especialmente el sodio.

Los radicales de la fórmula



30 son radicales de ácido aspártico o glutámico, opcionalmente en forma de sal-M, y pueden ser el radical del ácido D-, L- o DL-aspártico o - glutámico, opcionalmente en la forma de sal-M.

Los blanqueadores ópticos (B) se pueden emplear en cualquier forma como disponibles comercialmente, por ejemplo como polvos o gránulos, que se pueden disolver en agua antes de la combinación con (P_A) o, con particular ventaja, se pueden emplear en la forma de una solución acuosa directamente a partir de la producción. Generalmente, se producen en una secuencia de reacción de tres-etapas, mediante la reacción, primero de cloruro cianurónico con aminobenceno-2,4- o -ácido 2,5-disulfónico, luego con 4,4'-diaminoestilbeno-ácido 2,2'- disulfónico y finalmente con ácido aspártico o glutámico, opcionalmente en forma de sal, en medio acuoso, bajo condiciones de deshidrocloración
 40 (por ejemplo el primer cloro a pH 4-7 y a 5-15°C, el segundo cloro a pH 6-9 y a 10-40°C, y el tercer cloro a pH 8-11 y a 60-100°C, con adición de hidróxido de metal alcalino).

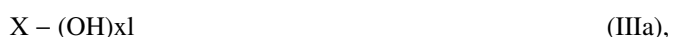
Los grupos de amonio cuaternario en (P_A) se unen covalentemente a al menos dos átomos de carbono del polímero. Los polímeros (P_A) son ventajosamente de carácter alifático. Pueden contener adicionalmente heteroátomos, en particular átomos de oxígeno y/o grupos amino no-cuaternarios. Los heteroátomos en el polímero preferiblemente están a una distancia de 2 a 6 átomos de carbono de los demás.

Los polímeros (P_A) son polímeros policuaternarios derivados de la epiclorohidrina, en particular productos de reacción de epiclorohidrina con polioles y aminas, preferiblemente aminas secundarias y/o terciarias, bajo condiciones de conducción a al menos reticulación parcial.

Más particularmente, los polímeros derivados de la epiclorohidrina (P_A) son policuaternarios, al menos los polímeros reticulados parcialmente obtenibles por una síntesis de dos- o tres-etapas, en las cuales, en la primer etapa la epiclorohidrina se hace reaccionar con un poliol para dar un aducto cloroterminado (P_{PA}), y en la segunda etapa el aducto cloroterminado (P_{PA}) se hace reaccionar con al menos una amina bifuncional secundaria o terciaria con el fin
 55 de obtener un producto reticulado con grupos de amonio cuaternario en la estructura del polímero; si cualquier cloro terminal esta aún presente en el producto de reacción, este se puede hacer reaccionar en una tercer etapa por ejemplo con una amina monofuncional terciaria.

Como polioles iniciales, se pueden emplear preferiblemente compuestos hidroxí alifáticos, en particular alcoholes poli-funcional, preferiblemente compuestos oligohidroxí con preferiblemente dos a seis átomos de carbono y glicoles polialquileno de peso molecular M_w promedio preferiblemente \leq 2000 y en donde el alquileno contiene de 2-4 átomos de carbono.

Los compuestos hidroxí apropiados son en particular alcoholes alifáticos oligofuncionales y/o poli--(alquileno C₂₋₄) glicoles, especialmente alcoholes alifáticos bi- a hexa-funcionales con hasta seis, preferiblemente tres a seis, átomos de carbono en el radical hidrocarburo, en particular de la siguiente fórmula



en la cual

X significa el radical valente-x1 de un alcano C₃₋₆

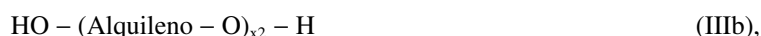
y

xI significa un número de 3 al número de átomos de carbono en X,

o una mezcla de oligohidroxiclucos de fórmula (IIIa),

o una mezcla de uno o más oligohidroxiclucos de fórmula (IIIa), con un alcanodiol C₂₋₃,

o polialquilenglicoles, en particular de la fórmula media



en donde

Alquileo significa un alquileo C₂₋₄

y

x2 significa un número de 2 a 40.

Los compuestos preferidos de la fórmula (IIIa) son aquellos de la fórmula



con x 1' que es de 3 a 6.

El alquileo en la fórmula (IIIb) es etileno, propileno y/o butileno y los polialquilenglicoles de fórmula (IIIb) pueden ser homo- o copolímeros, preferiblemente productos solubles en agua (con una solubilidad en agua de al menos 10 g/l a 20°C y pH 7). Como polialquilenglicoles de fórmula (IIIb) se han empleado preferiblemente polietilenglicoles o copolialquilenglicoles que contienen una proporción molar predominante de unidades de etileno. Más preferiblemente se han empleado polietilenglicoles, i.e. los compuestos de fórmula (IIIb) en la cual Alquileo significa solamente etileno.

Por la reacción de los grupos hidroxilo con la epiclorohidrina el anillo epoxi de la epiclorohidrina se abre y un aducto correspondiente formado es el que contiene un radical 2-hidroxilo-3-cloropropil-1. Esta reacción preferiblemente se lleva a cabo en la ausencia de cualquier otro solvente y, especialmente por un hidroxilo, en la presencia de un catalizador, el cual es por ejemplo un ácido de Lewis, preferiblemente trifluoruro de boro por ejemplo en la forma de su complejo etarato o ácido acético. Esta reacción es exotérmica y la epiclorohidrina reacciona con los grupos hidroxilo disponibles y, como la reacción prosigue, también puede reaccionar con un grupo hidroxilo de un radical 2-hidroxilo-3-cloropropil-1 formado durante la reacción, de manera que alguno de los grupos hidroxilo en un reactivo inicial polifuncional [por ejemplo de fórmula (IIIa)] aún puede permanecer sin-reaccionar. Dependiendo de la relación molar, en la funcionalidad del compuesto hidroxilo inicial y en su configuración - especialmente si x1 en la fórmula (IIIa) es 4 a 6 - el grado de reacción de los grupos OH x1 con epiclorohidrina puede variar, y puede por ejemplo estar en el rango de 50 a 95%, en su mayoría 70 a 90%, del número total de grupos OH originalmente presente en el poliol inicial. El aducto obtenido (P_{PA}) es un producto terminado de cloro.

El aducto cloroterminado (P_{PA}) luego se hace reaccionar con una amina apropiada para producir un producto reticulado policuaternario, preferiblemente con un reactivo de reticulación que es capaz de proporcionar un grupo de amonio cuaternario de enlace, el cual convenientemente es preferiblemente una oligoamina terciaria alifática o monoamina secundaria. Tales aminas pueden por ejemplo ser productos de reacción de la epiclorohidrina con una amina primaria o secundaria, por ejemplo con mono- o di-(alquilo C₁₋₄)-aminas, mono- o di-(hidroxialquilo C₂₋₄)-aminas u oligoaminas con 2 a 4 átomos de carbono en el enlace alquileo, tal como mono o dimetilamina, mono- o dietilamina, mono- o diisopropilamina, mono- o dietanotamina, mono- o diisopropanolamina, etilendiamina, propilendiamina, butilendiamina, dietilenetriamina, trietilentetramina, tetraetilenopentamina o N-(2-aminoetil)-etanolamina, o preferiblemente corresponden a la siguiente fórmula



en la cual

Y significa un alquileo C_{2-3} ,

y significa un número de 0 a 3,

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

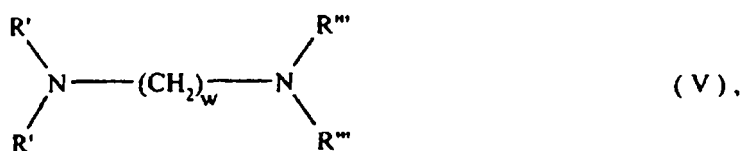
y

R'' tiene un significado de R' , si y es 1 a 3,

o significa un hidrógeno, si y es 0,

especialmente como un reactivo que conduce a una reticulación, donde el compuesto de oligohidroxi inicial es de fórmula (IIIa).

o a la siguiente fórmula



en donde

R'' significa un hidrógeno o alquilo C_{1-3}

y

w significa un número de 2 a 6, las aminas de fórmula (V) que son especialmente apropiados como reactivos, donde el compuesto oligohidroxi inicial es de la fórmula (IIIb).

Para una opcional cadena de terminación, la reacción de cuaternización, se puede por ejemplo, emplear una monoamina terciaria preferiblemente de fórmula.



Como compuestos amino de las fórmulas (IV), (V) y (VI), se pueden emplear aminas conocidas. Los radicales alquilo C_{1-3} en R' , R'' y R''' pueden ser metil, etil, propil o isopropil, los de bajo peso molecular, que se prefieren especialmente el metil. Los radicales hidroxialquilo C_{2-3} son preferiblemente 2-hidroxietil o -propil. Entre los radicales alquilo C_{1-3} y los radicales hidroxialquilo C_{2-3} , se prefieren los radicales alquilo C_{1-3} , especialmente el metil. El índice y puede ser cualquier número de 0 a 3 preferiblemente de 0 a 2, más preferiblemente de 0 o 1. Las aminas de fórmula (IV) representativas son dimetilamina, dietanolamina, tetrametiletilenodiamina, tetrametilpropilenodiamina, N,N-dietanol-N',N'-dimetiletilenodiamina, pentametildietilenotriamina y hexametiltrietilenotetramina, entre las cuales las aminas difuncionales, en particular las de más bajo peso molecular, se prefieren especialmente la dimetilamina y tetrametiletilenodiamina. En la fórmula (V) el índice w preferiblemente es 2 o 3. Las aminas de fórmula (V) representativas son N,N-dimetilaminopropilamina, N,N-di-etanolaminopropilamina, tetrametiletilenodiamina, tetrametilpropilenodiamina y N,N-dietanol-N',N'-dimetiletilenodiamina. Las aminas de fórmula (VI) representativas son trimetilamina, trietilamina y trietanolamina, entre las cuales se prefieren la trimetilamina y la trietilamina.

Los productos policuaternarios policationicos (P_A) o los blanqueadores ópticos (P_{AB}) son polímeros al menos a tal grado como, la reacción de (P_{PA}) con la amina conduce a un polímero o el producto inicial es polimérico (por ejemplo es un polialquilenglicol) o ambos.

La relación molar de la amina de cuaternización con el aducto de epiclorohidrina (P_{PA}) se selecciona convenientemente de manera que un producto de carácter polimérico se produce. La relación molar de la amina de cuaternización con el aducto de epiclorohidrina con un compuesto de fórmula (IIIa) preferiblemente se selecciona de manera que para cada equivalente-molar del aducto referido con el cloro se emplean 0.5 moles de amina de reticulación, preferiblemente de fórmula (IV), $\pm 30\%$, por ejemplo $\pm 10\%$. La relación molar de la amina de cuaternización con el aducto de epiclorohidrina de un compuesto de fórmula (IIIb) preferiblemente se selecciona de manera que para cada equivalente-molar de aducto refiriéndose al cloro se emplea 1 mol de amina de fórmula (IV) $\pm 40\%$, por ejemplo $\pm 20\%$. La relación molar de la amina de cuaternización con el aducto de epiclorohidrina de un compuesto de fórmula (IIIb) preferiblemente se selecciona de manera que para cada equivalente-molar del aducto refiriéndose al cloro se emplean 0.9 moles de la amina de fórmula (V) $\pm 40\%$, por ejemplo $\pm 20\%$ (si ambos R''' son hidrógeno) o 0.5 moles de la

amina de fórmula (V) $\pm 30\%$, por ejemplo $\pm 10\%$ (si ambas R''' son diferentes de hidrógeno) o 0.7 moles de la amina de fórmula (V) $\pm 35\%$, por ejemplo $\pm 15\%$ (si un R''' es un hidrógeno y el otro es diferente de hidrógeno).

La reacción de la amina de cuaternización con el aducto se lleva a cabo preferiblemente en medio acuoso y preferiblemente con calentamiento, por ejemplo a una temperatura en el rango de 50 a 100°C, preferiblemente de 60 a 90°C. Durante la reacción, al menos en el inicio, la alcalinidad de la amina es suficiente para la alquilación de la cuaternización de la amina con el aducto, i.e. con el cloruro utilizado como un agente de alquilación. El pH de la mezcla de reacción preferiblemente está en el rango de 4 a 9, estando en el inicio preferiblemente en el rango de 7 a 9. Como la reacción prosigue, la alcalinidad de la mezcla y la concentración de la amina de reticulación disminuyen. Si en el producto de reacción hay presente una proporción de cloro ligado covalentemente, el cual es mayor que el deseado, puede por ejemplo ser añadido otro reactivo, el cual es una amina terciaria monofuncional y/o, si el reactivo de reticulación inicial es una monoamina secundaria, se puede adicionar una base fuerte apropiada, tal como un hidróxido de metal alcalino, preferiblemente hidróxido de sodio, de manera que el pH se mantiene preferiblemente en el rango de 7 a 9. Cuando la reacción se ha completado o ha alcanzado el grado deseado, la mezcla de reacción se acidifica convenientemente por la adición de un ácido convencional, preferiblemente un ácido mineral (tal como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico) o un ácido carboxílico alifático de bajo peso molecular por ejemplo con 1 a 6 átomos de carbono (tal como ácido fórmico, ácido acético, ácido cítrico o ácido láctico), preferiblemente para alcanzar un pH inferior de 7, más preferiblemente en el rango de 4 a 7, más preferiblemente en el rango de 5 a 6.5. El progreso de la reacción se puede seguir, comprobando la viscosidad de la mezcla de reacción, la cual da una impresión empírica del grado de reticulación, i.e. cuaternización. Una viscosidad apropiada es por ejemplo en el rango de 200 a 3000 cP.

En la producción de (P_A) - en la ausencia de (B) - la concentración de los reactivos preferiblemente se seleccionan de tal manera la concentración de (P_A) en el producto acuoso resultante está en el rango de 10 a 75%, preferiblemente de 20 a 70% en peso.

Los polímeros preferidos (P_A) son:

Los polímeros (P_{A1}) obtenidos por reacción de la epiclorohidrina con oligohidroxialcanos, en particular de fórmula (IIIa) o preferiblemente (IIIa'), y otra reacción de cuaternización con aminas,

y los polímeros (P_{A2}) obtenidos por reacción de la epiclorohidrina con un poliaquilenglicol, en particular de fórmula (IIIb), preferiblemente un polietilenoglicol, y otra reacción con aminas de cuaternización.

Entre las mencionadas se prefieren (P_{A1}).

Para la producción de (P_{AB}), el polímero producido (P_A), si se desea, en mezcla con otro polímero catiónico, en especial con un almidón catiónico, por ejemplo en la relación de peso de los últimos con (P_A) de hasta el 20%, convenientemente en la forma de una solución acuosa, se puede combinar con una solución acuosa de (B). Preferiblemente sin embargo - para la producción de (P_{AB}) - (P_A) no se combina con ninguno de los otros polímeros catiónicos. De acuerdo con un aspecto de este proceso, la solución acuosa de (B) se adiciona a la solución acuosa de (P_A), preferiblemente etapa por etapa y con calentamiento, por ejemplo a temperaturas en el rango de 40°C a ebullición, preferiblemente de 40 a 90°C. De acuerdo con un aspecto preferido del proceso para la producción de (P_{AB}), la solución de (B) se adiciona a (P_{PA}) antes de que se haya completado la polimerización y/o la reticulación de (P_A). Para la producción de una composición (P_{AB}) a partir de (P_{A1}) o (P_{A2}) se prefiere adicionar al menos una parte del blanqueador óptico (B) antes de que la reacción de reticulación se ha completado y adicionar cualquier porción remanente de la solución de (B) durante la reacción de reticulación, de manera que haya obtenido una composición acuosa en la cual al menos una parte de los aniones del blanqueador óptico son los contra-iones para al menos una parte de los cationes de (P_{A1}) o (P_{A2}) y (B) también se haya ocluido por (o intrincado con) (P_{A1}) o (P_{A2}). El pH se selecciona convenientemente de tal manera que la formación de la sal de (P_A) con (B) se favorece, convenientemente en el rango ácido débilmente a claramente alcalino, preferiblemente a un pH en el rango de 5 a 10, más preferiblemente 5.5 a 9. La relación de (B) con (P_A) o con su precursor (P_{PA}) se selecciona de tal manera que el producto obtenido (P_{AB}) es de carácter aniónico, que significa que la carga aniónica completa o pK debido a los grupos aniónicos presentes en (B) (i.e. grupos sulfo y carboxi) prevalece sobre la completa carga catiónica o pK debido a los grupos de amonio cuaternario de (P_A). Preferiblemente el número de cationes, en particular de cationes cuaternarios, en (P_A) o respectivamente en (P_{AB}) es igual o inferior al número de aniones introducidos con (B). La relación de los grupos aniónicos totales introducidos con (B) con el total de grupos de amonio cuaternario en (P_A) o respectivamente (P_{AB}) es por ejemplo en el rango de 80/100 a 1000/100, preferiblemente 100/100 a 600/100, más preferiblemente > 100/100, en particular en el rango de 102/100 a 250/100, preferiblemente 105/100 a 180/100. La relación de peso de (B) con (P_A) se selecciona por consiguiente de una manera apropiada; la relación de peso de (B) con un precursor apropiado de (P_A) se selecciona por consiguiente. La anionicidad de (P_{AB}), i.e. la fuerza aniónica completa del total de los grupos sulfo y carboxi presentes, prevalece sobre la fuerza catiónica total de los grupos de amonio cuaternarios presentes. El número de grupos aniónicos de (B) no ocupados con (P_A), expresados en miliequivalentes por gramo de (P_{AB}), es preferiblemente igual a o superior, preferiblemente por al menos 0.1 meq/g, a uno de los grupos catiónicos de (P_A) no ocupados con (B). La diferencia es por ejemplo en el rango de 0 a 1.2 meq/g, preferiblemente 0 a 1 meq/g, más preferiblemente 0 a 0.85 meq/g. La anionicidad se puede evaluar por ejemplo por medio de un "Analizador de Carga" adaptado con una célula fotoeléctrica, por titulación de una -solución (PAB) 0.1% en peso- con una solución sulfato de polivinil potasio (por ejemplo 0.00052 N), utilizando Azul de Toluidina como un indicador (de azul = catiónico a rosado = aniónico), a pH 4, 7 y 9 (se ajusta por medio de solución de ácido clorhídrico o hidróxido de potasio).

La velocidad de adición y la concentración de los componentes se seleccionan convenientemente de tal manera que tiene lugar un incremento aparente de la viscosidad de la solución obtenida y la solución de producto combinado (P_{AB}) es aún fácilmente agitable, por ejemplo de una viscosidad debajo de 5000 cP, preferiblemente en el rango de 200 a 4000 cP, más preferiblemente 400 a 2000 cP. Una concentración apropiada para la solución de (B) está en el rango de 5 a 70, preferiblemente 10 a 50% en peso. Una concentración apropiada para la solución de (P_A) está en el rango de 10 a 80, preferiblemente de 20 a 70% en peso. Una concentración apropiada para la solución producida o dispersión de (P_{AB}) es en el rango de 10 a 90, preferiblemente de 20 a 80% en peso. Una viscosidad preferida particularmente para estas concentraciones está en el rango de 500 a 2000 cP. La composición acuosa obtenida (W) de (P_{AB}) es una solución acuosa, i.e. una solución verdadera o al menos coloidal, o una dispersión. El contenido de (P_{AB}) en (W) puede variar ampliamente, dependiendo en particular del uso pretendido y forma de transporte. En composiciones concentradas (W) el contenido de (P_{AB}) está por ejemplo en el rango de 5 a 70%, preferiblemente de 8 a 50%, más preferiblemente de 10 a 40% en peso. Puede ser utilizado directamente como se produce, o - si se desea - esto se puede modificar en concentración y/o contenido de sal (una solución por ejemplo por filtración de membrana) y/o se puede combinar con cualquier otro componente deseado, especialmente al menos un aditivo de formulación (F). Los aditivos apropiados de formulación son en general aquellos convencionales *per se*, en particular

(F_1) un aditivo antimicrobiano,

(F_2) un ácido, base o/y solución reguladora salina para ajustar el pH,

(F_3) un hidrótopo

y/o (F_4) un antiespumante.

Los aditivos (F_1) son en particular aditivos para combinar el efecto dañino de los microorganismos, por ejemplo un agente que detiene el crecimiento de micro-organismos perturbadores o un microbicida (preferiblemente un fungicida), por ejemplo en una concentración de 0.001 a 0.1% en peso refiriéndose a la composición líquida.

Como (F_2) son apropiados cualquier ácido, base o soluciones reguladoras convencionales en el blanqueador o la industria del papel (por ejemplo hidróxidos de metal alcalino, ácidos minerales o ácidos orgánicos alifáticos y soluciones reguladoras de fosfato, por ejemplo litio, sodio o hidróxido de potasio, ácido sulfúrico, fosfórico, acético, cítrico o oxálico, y/o fosfato mono- o di sódico) como son apropiados para ajustar el pH en el valor deseado, el cual para (W), especialmente (W) concentrada, es por ejemplo en el rango de 4 a 7, preferiblemente 4.5 a 6.5, más preferiblemente 5 a 6.

Un hidrótopo (F_3) se puede emplear si se desea, por ejemplo urea o un oligoetilenglicol, por ejemplo en una concentración de 1 a 20% en peso de (P_{AB}). Preferiblemente ningún (F_3) se emplea en (W).

Los antiespumantes apropiados como (F_4) también son aquellos convencionales, por ejemplo antiespumantes basados en parafina o silicona. Se pueden emplear en muy bajas concentraciones, por ejemplo en el rango de 0.001 a 0.1% en peso refiriéndose a la composición líquida.

La viscosidad de (W) es ventajosamente inferior de 5000 cP, para las composiciones concentradas (W) es preferiblemente en el rango de 200 a 4000 cP, más preferiblemente de 400 a 2000 cP.

Las composiciones (W) así producidas, combinan las propiedades del componente (B) como un blanqueador óptico y del componente (P_A) como un aditivo funcional interno o externo en la fabricación del papel, por ejemplo como un floculante, asistente de desagüe, adyuvante o/y fijador de retención, y son compatibles con los componentes de las composiciones de tamaño o de revestimiento, en particular con aglutinantes, pigmentos blancos y rellenos. Las composiciones (W) del blanqueador óptico (P_{AB}) de la invención proporcionan en particular la posibilidad de adicionar el blanqueador óptico aniónico a cualquier tiempo antes de, durante o después de la formación del tejido o la hoja de papel. Esto significa por ejemplo que la composición multi-funcional de la invención se puede adicionar también en la reserva acuosa, sin que sea necesario hacer inmediatamente la hoja de papel, o se pueden emplear junto con o en composiciones de tamaño - también composiciones de tamaño, que contienen un relleno inorgánico -, *per se* como convencionalmente se emplean para producir el tamaño del papel en la reserva o, después de la formación de la hoja o del tejido, mediante la aplicación de una composición de tamaño en la prensa de tamaño, o se puede combinar en una composición de revestimiento, en particular que contiene un pigmento blanco inorgánico. El término "papel" como se utiliza aquí comprende cualquier producto obtenible en la fabricación de la industria del papel incluyendo no solo el papel como tal, sino también calidades de papel, más pesado, en particular cartón (papel cartón, cartón carta, cartón cuero), y formas de papel de alto brillo.

Debido a la posibilidad de variar la relación de (B) con (P_A) en un rango muy amplio, las composiciones del blanqueador óptico (P_{AB}) o respectivamente (W) de la invención, ofrecen la posibilidad de incrementar la proporción de (B) con (P_A) en relaciones muy altas, como se necesite para lograr respectivamente altos grados de blancura y también una blancura máxima alta.

De acuerdo con un aspecto particular de la invención, también es posible mezclar los productos (P_{AB}) de diferentes anionicidades, con el fin de igualar una cierta deseada anionicidad blanco, mezclando por ejemplo un blanqueador

óptico aniónico superior (P_{AB1}) con un blanqueador óptico aniónico inferior (P_{AB2}) en la relación requerida. Para este propósito (P_{AB1}) puede por ejemplo ser un blanqueador óptico (P_{AB}) en el cual la relación de grupos aniónicos totales de su (B) con el total de los grupos de amonio cuaternario de su (P_A) es $> 150/100$, en particular en el rango de $180/100$ a $600/100$, preferiblemente $200/100$ a $400/100$, y (P_{AB2}) puede por ejemplo ser un blanqueador óptico (P_{AB}) en el cual la relación de los grupos aniónicos totales de su (B) con el total de los grupos de amonio cuaternario de su (P_A) es $\leq 150/100$, en particular en el rango de $80/100$ a $150/100$, preferiblemente $100/100$ a $120/100$, por ejemplo $100/100$ a $105/100$, el polímero (P_A) en (P_{AB1}) y en (P_{AB2}) que es igual y el blanqueador óptico (B) en (P_{AB1}) y en (P_{AB2}) que es igual. Cuando se desea utilizar una anionicidad un poco superior o inferior que corresponda a una cierta (P_{AB}) en la anionicidad preferida, por ejemplo con un blanqueador óptico (P_{AB3}) el cual es un blanqueador óptico (P_{AB}) en el cual la relación de los grupos aniónicos totales de su (B) con el total de los grupos de amonio cuaternario de su (P_A) es en el rango de $105/100$ a $180/100$, este puede ser mezclado con una cantidad adecuada correspondiente de (P_{AB1}) o (P_{AB2}) respectivamente, el polímero (P_A) en (P_{AB3}) y en (P_{AB1}) o (P_{AB2}) mezclados que es igual y el blanqueador óptico (B) en (P_{AB3}) y en (P_{AB1}) o (P_{AB2}) mezclados que es igual. Para este propósito los pares de los productos (P_{AB1}) y (P_{AB2}) o de los productos (P_{AB3}) y tanto (P_{AB1}) como (P_{AB2}) se emplean preferiblemente en la forma de composiciones acuosas (W), i.e. (W_1) y (W_2) o (W_3) y (W_1) o (W_2) de igual concentración refiriéndose a (B).

De acuerdo con un aspecto de la invención, las composiciones (W) del blanqueador óptico (P_{AB}) son apropiadas para la producción de papel con blanqueo óptico, adicionándolas en la reserva antes de formación del tejido u hoja o forma de papel.

Las (P_{AB})-composiciones de la invención, convenientemente en la forma de composición acuosa como se produce por el método descrito anteriormente, se diluyen fácilmente con agua en cualquier proporción. Ellos sirven simultáneamente como asistente en la producción de papel, en particular como fijadores, para reducir la cantidad de los componentes del agua estancada, por ejemplo turbidez, en aguas estancadas (aguas blancas) a partir de la producción de papel, y como blanqueadores ópticos para producir papel con blanqueo óptico. La composición (P_{AB}) de la invención es, sin embargo, también compatible con otros aditivos catiónicos o componentes que podrían estar presentes o adicionarse en la reserva por ejemplo ayudantes de retención y/o agentes tensoactivos catiónicos, y también otros aditivos aniónicos.

Un aspecto particular de la invención se representa, de tal manera también por el proceso para la producción de papel con blanqueo óptico en donde una (P_{AB})-solución acuosa o dispersión (W) como se define anteriormente se emplea como un aditivo funcional interno o externo, opcionalmente en la presencia de otros aditivos catiónicos.

De tal manera, la invención también proporciona un método para producir papel, en particular un tejido u hoja de papel, a partir de la reserva acuosa, en donde (P_{AB}) o respectivamente (W) se emplea como un adyuvante multifuncional, especialmente como un agente de blanqueo óptico y como un fijador. Como una reserva acuosa se pretende cualquier reserva, en particular reserva celulósica, como se emplea para la fabricación del papel y en donde la suspensión de pulpa se puede derivar de cualquier origen como convencionalmente se emplea para la fabricación del papel, por ejemplo fibra virgen (pulpa química o mecánica), pelado de máquina (en particular pelado de revestimiento) y el papel reivindicado (especialmente papel reivindicado destinado y opcionalmente con blanqueo). La pulpa de papel o reserva acuosa también pueden contener otras adiciones como se puede desear para una cierta calidad, tal como productos para encolar, rellenos, agentes aglutinantes, auxiliares de drenaje y/o retención, que preferiblemente se adicionan en cualquier secuencia deseada antes de, simultáneamente con o después de la adición de (P_{AB}). La concentración de la reserva puede variar en cualquier rango convencional, según sea apropiado para la pulpa empleada, máquina, proceso y calidad del papel deseada, por ejemplo en el rango de 0.4 a 10% , preferiblemente 0.8 a 6% , en peso de pulpa seca. De acuerdo con un aspecto particular de la invención se emplea una pulpa a partir de pelado de revestimiento y/o papel reivindicado con blanqueo, destinado opcionalmente mezclado con otra pulpa.

Los blanqueadores ópticos (P_{AB}) se emplean preferiblemente en una concentración en el rango de 0.05 a 0.5% en peso, más preferiblemente de 0.1 a 0.4% en peso refiriéndose a la pulpa seca. El pH puede estar en el rango débilmente básico a claramente ácido, preferiblemente en el rango de pH 4 a pH 8 , más preferiblemente de pH 5 a pH 7 . El papel se puede producir utilizando cualquier máquina convencional para la fabricación del papel y de una manera convencional *per se*. El agua estancada resultante tiene un contenido de contaminantes reducido, en particular de turbidez reducida, y por consiguiente los valores de BOD y/o COD respectivos también se reducen.

De acuerdo con otro aspecto de la invención las composiciones (P_{AB}) son apropiados para la producción de papel tamaño o/y revestido con blanqueo óptico, adicionándolas en las composiciones de tamaño o/y revestimiento que se aplican al sustrato del papel después de formación del tejido u hoja de papel u otra forma.

Las composiciones de tamaño pueden contener componentes convencionales, en particular aglutinantes y opcionalmente co-aglutinantes, rellenos, pigmentos, dispersantes y/o otros adyuvantes convencionales *per se*.

Cualquiera de los aglutinantes y co-aglutinantes, convencionales en las composiciones de tamaño se pueden emplear, por ejemplo opcionalmente productos naturales modificados, por ejemplo almidones (por ejemplo almidones o almidón derivados, en particular almidones neutros, almidones catiónicos o almidones aniónicos), caseína, proteína de grano soja o celulosa modificada (carboximetilcelulosa, metilcelulosa, hidroximetilcelulosa), o látex sintéticos, por ejemplo polímeros de estireno/butadieno, polímeros acrílicos, polímeros de vinilacetato, polivinilalcohol, polivinilpirrolidona y opcionalmente poliuretanos. Se pueden emplear en concentraciones convencionales *per se* en composi-

ciones de tamaño, preferiblemente en el rango de 1 a 20%, más preferiblemente 2 a 12% en peso de la composición de tamaño acuosa.

Si se desea las composiciones de tamaño pueden contener rellenos o pigmentos inorgánicos. Como rellenos o pigmentos, se pueden emplear aquellos convencionales. Preferiblemente, sin embargo, no contienen ningún relleno y, más preferiblemente, también sin pigmentos.

Los blanqueadores ópticos (P_{AB}) se emplean preferiblemente en una concentración en el rango de 0.02 a 0.5% en peso, más preferiblemente 0.05 a 0.2% en peso refiriéndose al papel seco. El pH puede estar en el rango débilmente básico a claramente ácido, preferiblemente en el rango de pH 4 a pH 8, más preferiblemente de pH 5 a pH 7. El tejido u hoja de papel u otra forma se pueden producir utilizando cualquier máquina convencional de fabricación del papel.

Las composiciones de revestimiento pueden contener componentes convencionales, en particular pigmentos inorgánicos, aglutinantes (por ejemplo seleccionados a partir de aquellos mencionados anteriormente), dispersantes (por ejemplo poliacrilatos o polifosfatos) y opcionalmente otros adyuvantes convencionales *per se*.

Los pigmentos inorgánicos comprenden en general sustancias inorgánicas conocidas, que generalmente se emplean, como pigmentos blancos o rellenos (o agentes de carga), y los cuales más particularmente se emplean convencionalmente en la fabricación del papel en forma no-coloreada.

Los pigmentos inorgánicos o rellenos pueden estar cualquiera de esas sustancias, de origen natural y opcionalmente modificados físicamente, o producidos sintéticamente, y de preferencia como se emplean, en particular, en los revestimientos de papel o como rellenos o agentes de carga en la hoja de papel, como se adicionan, por ejemplo en el tamaño o también en la suspensión de pulpa de papel. Pueden incluir sustancias minerales y sustancias inorgánicas producidas sintéticamente, tal como silica, alúmina, dióxido de titanio, óxido de zinc y sulfuro, y sales inorgánicas, por ejemplo silicatos, aluminatos, titanatos, sulfatos y carbonatos, de iones metálicos de baja valencia, sobre todo de iones de metal alcalino, iones metálicos alcalinotérreos o iones metálicos de tierras raras, especialmente de sodio, potasio, magnesio, calcio, bario y/o aluminio. Los siguientes se pueden mencionar como ejemplos: dióxido de titanio (rutilo, anatasa), titanatos de potasio, óxido de zinc, sulfuro de zinc, litopón, sulfatos de calcio (yeso o anhidrita), formas diversas de silica (por ejemplo silica amorfa tal como diatomita), trihidrato de alúmina, silico-aluminato de sodio, talco ($MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$), sulfato de bario (barito, blanco de bario), sulfoaluminato de calcio (blanco satinado), crísotilo, caolín en diversos grados de blancura (sobre todo que comprende $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ y opcionalmente otros óxidos metálicos tal como óxido de hierro, dióxido de titanio, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de sodio y/o óxido de potasio) y carbonato de calcio en diversas formas (forma de mineral natural o precipitado sintético y/o formas cristalizados). Se pueden emplear en la formas disponibles comercialmente, en particular de diversos grados de blancura, por ejemplo de una blancura > 80 , en su mayoría > 82 (medida de acuerdo con métodos ISO), pero también productos menos blancos, se pueden utilizar, por ejemplo de una blancura ≤ 82 , o incluso ≤ 80 , por ejemplo en el rango de 70 a 80 (por ejemplo blancura-CIE, la cual se mide por espectrofotometría).

El tamaño de partícula del pigmento o el relleno pueden variar en campos habituales, por ejemplo en el rango de 0.1 a $40 \mu m$, según se obtengan por métodos convencionales, por ejemplo por pulverización y/o molienda y/o - si se requiere - tamizado y cribado, o mediante métodos apropiados de precipitación y/o (micro)cristalización. Los productos disponibles comercialmente en su mayoría contienen, en general una cierta proporción de la partículas más pequeñas de $0.1 \mu m$ (polvo) y/o algunos gránulos más grandes de $40 \mu m$; preferiblemente estos componentes de tamaño más grande son $\leq 20\%$ en peso, más preferiblemente $\leq 10\%$ en peso. Preferiblemente el tamaño de partícula promedio de tales pigmentos inorgánicos se encuentra dentro del rango de 0.1 a $20 \mu m$, más preferiblemente 0.2 a $10 \mu m$, más preferiblemente 0.2 a $5 \mu m$, preferiblemente al menos 75%, más preferiblemente $\geq 80\%$ de las partículas están dentro de estos rangos. Los pigmentos inorgánicos y rellenos preferidos tienen por ejemplo un área superficial preferida en el rango de 5 a $24 m^2/g$, preferiblemente 7 a $18 m^2/g$. Entre los pigmentos y rellenos mencionados se prefieren aquellos que comprenden carbonatos, en particular carbonatos de calcio.

Los pigmentos inorgánicos y rellenos se pueden emplear en formas disponibles comercialmente, que también pueden comprender un dispersante convencional o agente de humectación, en su superficie, por ejemplo polifosfatos, en una concentración baja apropiada según se usa, por ejemplo $< 0.5\%$ en peso, preferiblemente $< 0.3\%$ en peso. Para los propósitos de la invención la presencia de este tipo de agente tensoactivo no es esencial y el pigmento también puede ser exento de un agente dispersante o de humectación. Como se mencionó anteriormente, el pigmento se puede emplear en la formas disponibles comercialmente, en particular, se puede emplear en forma seca o en la forma de una suspensión acuosa concentrada, por ejemplo con un contenido de sólidos en el rango de 40 a 70% en peso.

Para la producción de una composición de revestimiento la composición (W) del blanqueador óptico (P_{AB}) se puede mezclar con una composición convencional de componentes de revestimiento exentos de blanqueadores ópticos, en particular pigmentos, dispersantes, adhesivos y agua y opcionalmente otros adyuvantes tal como agentes antiespumantes o antiespumantes, modificadores de flujo, lubricantes y opcionalmente agentes o adyuvantes de acabado superficial.

Si se desea, un pigmento blanco o relleno pretratado con (P_{AB}) se puede producir en la forma de una suspensión acuosa o incluso en forma seca. Para este propósito el pigmento blanco o relleno inorgánico, se puede mezclar por ejemplo con (P_{AB}) o respectivamente (W) en medio acuoso o una solución o dispersión (W) de (P_{AB}) se puede rociar sobre un polvo seco de pigmento blanco o relleno inorgánico con mezclado. La suspensión acuosa producida se

puede, si se desea, filtrar y secar con un pigmento blanco o relleno que contiene (P_{AB}) en seco, forma las partículas del tamaño de partícula correspondiente. Si se desea, se puede aglomerar a unas partículas aglomeradas más grandes, por ejemplo por compactación, por ejemplo a gránulos, pellets o tabletas. Este proceso preferiblemente se lleva a cabo considerablemente en la ausencia de otros aditivos funcionales, que podrían interferir de un perturbante con la reacción, en particular en la ausencia de otros aditivos y componentes funcionales de la fabricación del papel (tal como resinas, fibras y/o componente de tamaño del papel). La relación de peso de (P_{AB}) con el pigmento o relleno inorgánico - refiriéndose a las formas secas respectivas - puede fluctuar ampliamente, dependiendo del uso y efecto deseado; puede por ejemplo variar en el propósito de 0.01:100 a 10:100, preferiblemente 0.2:100 a 5:100, más preferiblemente de 0.3:100 a 4:100. Para formas secas compactas esta relación de peso es preferiblemente en el rango de 0.01:100 a 3:100, más preferiblemente de 0.2:100 a 2:100.

La composición del blanqueador óptico (P_{AB}) se puede aplicar en la forma de una solución acuosa o dispersión (W) por ejemplo en una concentración en el rango de 0.1 a 700 g/l, con el pigmento inorgánico por cualquier método apropiado. Si el pigmento inorgánico se utiliza en la forma de una suspensión acuosa, la composición (W)-(P_{AB}) preferiblemente es una solución o dispersión concentrada - por ejemplo de una concentración en el rango de 20 g/l a 700 g/l, preferiblemente en el rango de 50 g/l a 600 g/l - y se puede mezclar con esta, en la proporción deseada por ejemplo por agitación simple y opcionalmente con calentamiento o enfriamiento, por ejemplo a una temperatura en el rango de 5 a 60°C, preferiblemente 10 a 40°C, más preferiblemente con ligero calentamiento por ejemplo en el rango de temperatura de 25 a 40°C o a condiciones ambientales desprovisto de cualquier calentamiento o enfriamiento. Si el pigmento inorgánico es en la forma seca, una solución acuosa o dispersión de (P_{AB}) - pulverizable, preferiblemente más diluida por ejemplo de una concentración en el rango de 0.1 a 40 g/l, preferiblemente de 0.5 a 20 g/l - se puede aplicar, por ejemplo mediante rociado y combinado, opcionalmente con calentamiento o enfriamiento, por ejemplo a una temperatura en el rango de 5 a 60°C, preferiblemente de 10 a 40°C, más preferiblemente con ligero calentamiento por ejemplo en el rango de temperatura de 25 a 40°C, o a condiciones ambientales desprovisto de cualquier calentamiento o enfriamiento. El pH de la composición acuosa (W) de (P_{AB}) puede fluctuar ampliamente, por ejemplo desde un rango débilmente ácido a débilmente básico, en particular de pH 5 a pH 8, preferiblemente de pH 5.5 a pH 7.5.

Los pigmentos blancos o rellenos modificados así, los cuales son los productos de la aplicación de (P_{AB}) o respectivamente (W) con el pigmento blanco o relleno inorgánico, combinan las propiedades físicas del pigmento blanco o relleno inorgánico con las propiedades químicas de (P_{AB}); i.e. se pueden utilizar como pigmentos o rellenos en diversas etapas de la producción de papel y, debido a la posibilidad de incrementar la proporción de (B) con (P_A) en (P_{AB}) a un alto grado, ofrecen la posibilidad de lograr grados de blancura muy altos y también una blancura máxima muy alta, adicionalmente, favorecen el drenaje, retención y fijación, y las formas compactas fácilmente se dispersan en agua para dar una suspensión regular, que se puede utilizar para producir un blanqueador y relleno o masas de revestimiento que contienen pigmento-blanco, licores de tamaño o suspensiones de pulpa de papel. Estos pigmentos blancos tratados con blanqueador, también son fácilmente compatibles con otros productos catiónicos que podrían ser utilizados en la producción de papel, tales como auxiliares de drenaje, ayudantes de retención y fijadores, por ejemplo con almidones catiónicos.

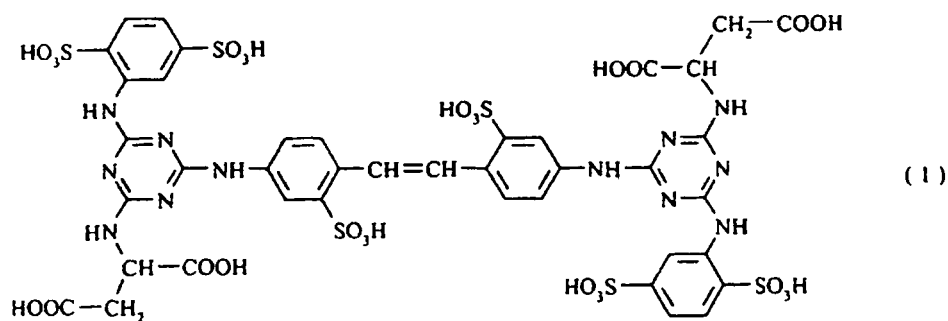
La invención de tal manera proporciona también un método para producir papel, en particular un tejido u hoja de papel, a partir de una reserva acuosa, en donde se emplea un pigmento blanco o relleno tratado con (P_{AB}), como un pigmento blanco o relleno.

Mediante el uso de (P_{AB}) o (W) respectivamente, también se puede haber logrado una mejora de la eficiencia de otros aditivos de acabado húmedo, en especial catiónicos, tal como floculantes, ayudantes de retención o auxiliares de drenaje, y se puede obtener papel de óptima calidad, pese a la presencia de quebramientos del papel debido a que los contaminantes aniónicos alterantes, se reducen respectivamente, y la eficiencia del blanqueador óptico (B) es óptima y se obtiene papel de blancura muy regular de alto rendimiento. El papel así producido, es apropiado como papel gráfico y en particular se puede emplear como un sustrato para impresión por chorro de tinta.

En los siguientes Ejemplos las partes y porcentajes son en peso, sino se indica de otra manera; las partes en peso se refieren a las partes en volumen como gramos por mililitros; las temperaturas se indican en grados Celsius; en la Aplicación de los Ejemplos D y E °SR significa grados Schopper-Riegler y el%p y porcentajes de tamaño se refieren al peso de la suspensión de pulpa acuosa inicial.

Ejemplo 1

En un recipiente cerrado, el cual se adapta con un agitador elevado, un condensador, un embudo de goteo y un termómetro calibrado, 70.2 partes de sorbitol se mezclan con 35.5 partes de glicerol y se calienta a 90°C para formar una solución. La solución se enfría a 80°C y se adicionan 0.5 partes del complejo trifluoruro de boro ácido acético (M_w 187.91) y la agitación se mantiene, hasta que el catalizador se dispersa completamente por toda la mezcla de reacción. 10 partes de epiclorohidrina se adicionan a 80°C, de manera que resulta una reacción exotérmica. Adicionalmente 202.1 partes de epiclorohidrina, luego se adicionan durante 1 hora a 80-85°C, con enfriamiento. La mezcla de reacción luego se enfría a 30°C, el aire en el recipiente se evacua, 86.8 partes de una solución acuosa de dimetilamina al 60% se extraen y la mezcla de reacción se calienta lentamente a 90°C y se mantiene por una hora a 80-90°C. El vacío entonces se libera y la mezcla de reacción se enfría a 60°C. A esta temperatura 971.0 partes de una solución acuosa al 18% de la sal sódica del blanqueador óptico de la fórmula



15 (producido utilizando ácido L-aspartico) y 90.4 partes de hidróxido de sodio, en la forma de una solución acuosa al 30%, se adicionan a 65-70°C. La mezcla se mantiene a 65-70°C y lentamente se espesa, ya que se polimeriza. Cuando la mezcla de reacción alcanza la viscosidad de 1000 cP la reacción se detiene, por la adición de 20 partes de ácido fórmico para dar un pH de 5.5.

20 Ejemplo 2

El procedimiento descrito en el Ejemplo 1 se repite, con la diferencia que en lugar de 971.0 partes de la solución del blanqueador óptico, se han empleado 1294.8 partes de este.

25 Ejemplo 3

El procedimiento descrito en el Ejemplo I se repite, con la diferencia que en lugar de 971.0 partes de la solución del blanqueador óptico se han empleado 1553.6 partes de este.

30 Ejemplo 4

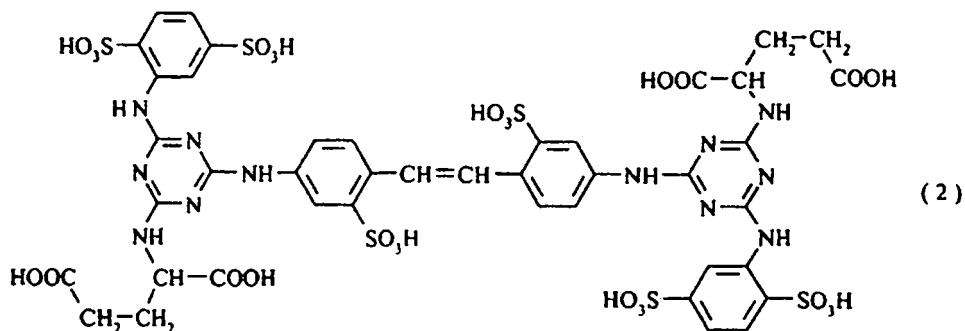
El procedimiento descrito en el Ejemplo I se repite, con la diferencia que en lugar de 971.0 partes de la solución del blanqueador óptico se han empleado 1942.0 partes de este.

35 Ejemplos 5-8

Los procedimientos descritos en cada uno de los Ejemplos 1-4 se repiten, con la diferencia que en lugar del blanqueador óptico de fórmula (1) producido con ácido L-aspartico se emplea el blanqueador óptico de fórmula (1) producido con ácido aspártico racémico.

40 Ejemplo 9

45 El procedimiento descrito en el Ejemplo 1 se repite, con la diferencia que en lugar de las 971.0 partes de la solución al 18% de la sal sódica del blanqueador óptico de fórmula (1) se han empleado 989.0 partes de una solución al 18% de la sal sódica del blanqueador óptico de fórmula



(producido utilizando el ácido L-glutámico).

Ejemplos 10-12

65 El procedimiento descrito en los Ejemplos 2-4 se repite, con la diferencia que en lugar de la cantidad indicada de la solución al 18% del blanqueador óptico de fórmula (1) se emplea la cantidad equivalente de la solución al 18% del blanqueador óptico de fórmula (2).

ES 2 297 005 T3

Aplicación del Ejemplo A

Las soluciones de agarre se preparan, adicionando una cantidad predeterminada del producto del Ejemplo 1 (0, 1.25, 2.5, 5, 7.5 y 10 mmol/kg refiriéndose al blanqueador óptico) a una solución acuosa mezclada de un almidón prensado de tamaño típico (usualmente un almidón catiónico, tal como CATO-SIZE 470 de National Starch, o un almidón aniónico, tal como Perfectamyl de Tunnel Avebe) a 60°C. La solución se diluye con agua hasta una concentración del contenido de almidón del 10%. La solución de tamaño se vierte entre los rodillos en movimiento de una prensa de laboratorio de tamaño y se aplica a un tamaño-neutro comercial de 75 g/m² (con el dímero de alquil ceteno convencional), hoja base de papel blanqueado, hasta una absorción del 30% en peso refiriéndose al sustrato en peso seco. El papel tratado se seca por 5 minutos a 70°C en un secador de lecho horizontal. El papel seco se deja acondicionar, luego se mide para la blancura CIE en un espectrofotómetro Datacolor ELREPHO 2000 calibrado. Los valores de medición mostraron un asombroso grado alto de blancura y un rendimiento para las hojas tratadas con el producto del Ejemplo 1.

Aplicación del Ejemplo B

Una composición de revestimiento se prepara incluyendo 3000 partes de yeso (carbonato de calcio, fino, blanco, de alta pureza con una densidad por ISO 787/10 de 2.7, disponibles comercialmente bajo la marca comercial HYDRO-CARB OG de Plüss-Stauffer AG, Oftringen, Switzerland), 1932 partes de agua, 18 partes de agente de dispersión aniónico (poliacrilato de sodio), y 600 partes de látex (un copolímero de n-butil acrilato y látex de estireno de pH 7.5-8.5, comercialmente disponible bajo la marca comercial ACRONAL S320D). Una cantidad predeterminada del producto del Ejemplo 1 (0, 0.313, 0.625, 0.938, 1.25 y 1.875 mmol/kg refiriéndose al blanqueador óptico) se adiciona con agitación a la composición de revestimiento, y el contenido de sólidos se ajusta a 55% mediante la adición de agua. La composición de revestimiento así preparada, luego se aplica a un tamaño-neutro comercial 75 g/m² (con dímero de alquil ceteno convencional), la hoja base de papel blanqueado, utilizando un aplicador en barra de alambre blindado automático con una configuración de velocidad estándar y una carga estándar en la barra. El papel revestido se seca por 5 minutos a 70°C en un flujo de aire caliente. El papel seco se deja acondicionar, luego se mide para la blancura CIE en un espectrofotómetro Datacolor ELREPHO 2000 calibrado. Los valores medidos mostraron un asombroso grado alto de blancura y un rendimiento para las hojas tratadas con el producto del Ejemplo I.

Aplicación del Ejemplo C

El procedimiento descrito en la Aplicación del Ejemplo B se repite, con la diferencia que en lugar de 3000 partes del yeso HYDROCARB OG se han empleado 3000 partes del yeso HYDROCARB 90 (de Omya UK), y se adicionan 150 partes de almidón aniónico (Perfectamyl A4692, de Tunnel Avebe).

Aplicación del Ejemplo D

200 g de una suspensión de pulpa (2.5% de suspensión acuosa de una mezcla al 50% de pulpas blanqueadas de madera suave y madera dura batida a una libertad de aproximadamente 20°SR) se mide en un vaso de precipitados y se agita. La suspensión se agita por un minuto y se adiciona %p del producto del Ejemplo 1 (p = 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1, 1.4, 1.8 y 2; p = 0 representando el blanco). Después de la adición de la mezcla, se agita por otros 0.5 minutos y luego se adiciona 1.7% (3.4 g) de tamaño neutro (usualmente una dispersión de 2.5 g de Aquapel 360X en agua - Aquapel 360X es un dímero de alquilceteno suspensión de tamaño de Hercules Ltd.). Después de la adición del tamaño un auxiliar de retención se puede adicionar - usualmente Cartaretin PC. La mezcla luego se diluye a un litro y la hoja de papel se forma en un formador de laboratorio de hoja (básicamente, este es un cilindro con una gasa alámbrica en el fondo - el cilindro se llena en parte con agua, la suspensión de pulpa se adiciona, luego el aire se sopla completamente para asegurar, que la pulpa este bien dispersa, luego se aplica un vacío y la suspensión de la pulpa se desliza a través del alambre para que salga una hoja de papel, esta hoja se retira del alambre y se comprime y seca). La blancura de la hoja se mide utilizando un espectrofotómetro Datacolor ELREPHO 2000. Los valores medidos mostraron un asombroso grado alto de blancura y un rendimiento para las hojas tratadas con el producto del Ejemplo 1.

Aplicación del Ejemplo E

200 g de una suspensión de pulpa (2.5% de la suspensión acuosa de una mezcla al 50% de pulpas blanqueadas de madera suave y madera dura batida a una libertad de aproximadamente 20°SR) se mide en un vaso de precipitados y se agita. La suspensión se agita por un minuto y se adiciona %p del producto del Ejemplo 1 (p = 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1, 1.4, 1.8 y 2; p = 0 representando el blanco). Después de la adición de la mezcla se agita por otros 5 minutos y luego se adiciona el 2% de solución de tamaño de resina (usualmente "tamaño T 22/30" de Hercules), la mezcla se agita por otros 2 minutos y luego se adicionan 3 ml de solución de alumbre (50 g de alumbre en 1 litro de agua) y la mezcla se agita por otros 2 minutos. La mezcla luego se diluye a un litro y se forma la hoja de papel en un formador de hoja de laboratorio. La blancura de la hoja se mide utilizando un espectrofotómetro Datacolor ELREPHO 2000. Los valores medidos muestran un asombroso grado alto de blancura y rendimiento para las hojas tratadas con el producto del Ejemplo 1.

De manera análoga como el producto del Ejemplo I, los productos de los Ejemplos 2 a 12 se emplean en la mencionada Aplicación de los Ejemplos A, B, C, D y E.

Referencias citadas en la descripción

5 *Esta lista de referencias citadas por el aspirante es solamente para conveniencia del lector. No forma parte del documento de patente Europea. Aún cuando se ha tenido gran cuidado en recopilar las referencias, los errores u omisiones no se pueden excluir y la EPO desconoce toda responsabilidad a este respecto.*

Documentos Patentes citados en la descripción

- JP 62106965 A [002]
- WO 9967317 A [003]
- WO O146323 A [003].

10

15

20

25

30

35

40

45

50

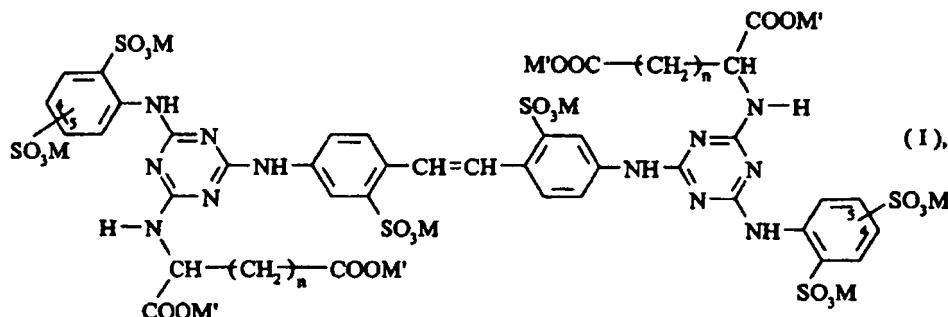
55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un blanqueador óptico (P_{AB}) de fórmula



en donde

cada n independientemente significa 1 o 2,

el grupo SO_3M enseñado con el enlace flotante se une en la posición 4 o 5,

cada M independientemente significa un equivalente de un catión no-cromóforo

y cada M' independientemente significa un hidrógeno o M ,

al menos una parte de los cationes M de (P_{AB}) son grupos catiónicos de un polímero policationico poliol/epicloro-hidrina/amina (P_A), el cual contiene grupos de amonio cuaternario en forma de sal como miembros de anillo heteroatómico o miembros de cadena, cualesquiera otros que sean cationes seleccionados de cationes de metal alcalino, amonio no sustituido y amonio sustituido con un alquilo C_{1-3} o/y hidroxialquilo C_{2-3} ,

el polímero policationico (P_A) es un polímero que es al menos en parte reticulado sobre uno o más de sus grupos de amonio cuaternario,

cualesquiera otros contraiones con los grupos catiónicos de (P_A) que son no-cromóforo aniones de ácidos de peso molecular bajo,

y la relación de los grupos aniónicos totales en la porción del blanqueador óptico aniónico de (P_{AB}) con el total de grupos de amonio catiónico en la porción polímero policationico (P_A) de (P_{AB}) es $\geq 80/100$.

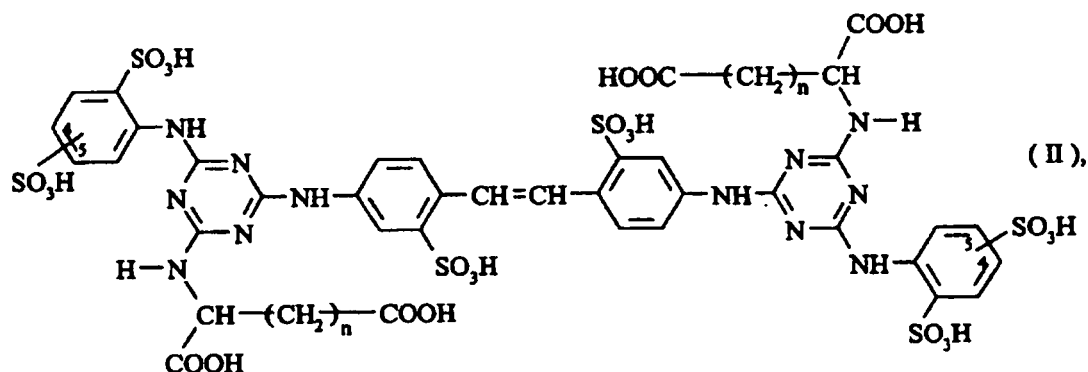
2. Una composición líquida acuosa del blanqueador óptico (W) que comprende un blanqueador óptico (P_{AB}) de acuerdo con la Reivindicación 1.

3. Una composición líquida acuosa (W) de acuerdo con la Reivindicación 2, que además contiene al menos un aditivo de formulación (F).

4. Un blanqueador óptico (P_{AB}) de acuerdo con la Reivindicación 1 o una composición acuosa (W) de acuerdo con la Reivindicación 2 o 3, en donde la relación de los grupos aniónicos totales en la porción del blanqueador óptico aniónico de (P_{AB}) con el total de los grupos de amonio catiónico en la porción del polímero policationico (P_A) de (P_{AB}) está en el rango de 100/100 a 600/100.

5. Proceso para la producción de (P_{AB}) de acuerdo con la Reivindicación 1 en la forma de una composición acuosa (W) de acuerdo con la Reivindicación 2, en donde una solución acuosa de

(B) un blanqueador óptico aniónico de la fórmula



en donde

cada n independientemente significa 1 o 2,

y el grupo SO_3H enseñado con el enlace flotante se une en la posición 4 o 5, en la forma de sal libre de ácido o metal alcalino o/y amonio, en donde el amonio es no sustituido o sustituido con un alquilo C_{1-3} y/o hidroxialquilo C_{2-3} , se adiciona a una solución acuosa de

(P_A) un polímero policationico poliol/epiclorohidrina/amina que contiene grupos de amonio cuaternario en forma de sal como miembros de cadena o miembros de anillo heteroatómico del polímero, el cual es al menos en parte reticulado sobre uno o más de estos grupos de amonio cuaternario y en los cuales los contra-iones con los grupos de amonio cuaternario catiónicos son aniones de ácidos minerales, aniones de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular o aniones derivados a partir de un agente de cuaternización, o una solución acuosa de (B) en la forma de la sal libre del metal ácido o alcalino, se adiciona a un precursor (P_{PA}) de (P_A) antes de finalizar la polimerización y/o reticulación, y la reacción de polimerización y/o reticulación se completa en la presencia de (B), para dar una solución o dispersión de un producto (P_{AB}) que es un polímero ($\text{P}_{AB'}$) que contiene (B) al menos en parte en forma de sal ocluida o intrincada. En tal relación de equivalentes que los grupos aniónicos totales en el blanqueador óptico aniónico (B) con el total de los grupos de amonio catiónico en el polímero policationico (P_A) es $\geq 80/100$, y el producto obtenido (P_{AB}) está en la forma de una composición líquida acuosa (W).

6. Proceso de acuerdo con la Reivindicación 5, en donde uno o más aditivos de formulación (F) de acuerdo con la Reivindicación 3 se adicionan después de completar la producción de (P_{AB}).

7. Uso de (P_{AB}) o (W) de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, para el blanqueo de sustratos blanqueados ópticamente con blanqueadores ópticos aniónicos.

8. Uso de acuerdo con la Reivindicación 7, para el blanqueo óptico de papel o cartón.

9. Pigmento blanco o relleno que contiene un blanqueador, que comprende un blanqueador óptico (PAB) de acuerdo con la Reivindicación 1 o 4, en la forma de una suspensión acuosa o en una forma seca.

10. Uso de acuerdo con la Reivindicación 7 o 8 para el blanqueo óptico de papel mediante la aplicación de (P_{AB}) o (W) en un relleno o pigmento blanco que contiene la composición de tamaño o revestimiento, en el cual (P_{AB}) y el relleno o pigmento blanco opcionalmente están en la forma de acuerdo con la Reivindicación 9.