



(11) Número de Publicação: PT 904263 E

(51) Classificação Internacional: (Ed. 6)

C07C217/08 A C07C229/24 B
A01N037/36 B C01B015/037 B
C11D001/10 B D21C009/16 B

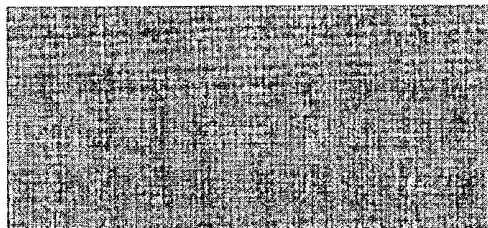
(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de depósito: 1997.05.30	(73) Titular(es): KEMIRA OYJ PORKKALANKATU 3 SF-00180 HELSÍNKI FI
(30) Prioridade: 1996.05.30 FI 962261	
(43) Data de publicação do pedido: 1999.03.31	(72) Inventor(es): REJO AKSELA ILKKA RENVALL AARTO PAREN FI FI FI
(45) Data e BPI da concessão: 2000.12.27	(74) Mandatário(s): ALBERTO HERMÍNIO MANIQUE CANELAS RUA VITOR CORDON, Nº 14 - 3º 1200 LISBOA PT

(54) Epígrafe: DERIVADOS DE N-BIS- OU N-TRIS-[(1,2-DICARBOXI-ETOXI)-ETIL]-AMINA E PREPARAÇÃO E UTILIZAÇÃO DOS MESMOS

(57) Resumo:

DERIVADOS DE N-BIS- OU N-TRIS-[(1,2-DICARBOXI-ETOXI)-ETIL]-AMINA E PREPARAÇÃO E UTILIZAÇÃO DOS MESMOS



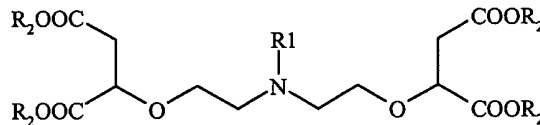
DESCRIÇÃO

"DERIVADOS DE N-BIS- OU N-TRIS-[(1,2-DICARBOXI-ETOXI)-ETIL]-AMINA E PREPARAÇÃO E UTILIZAÇÃO DOS MESMOS"

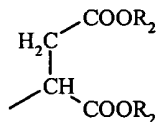
Este invento refere-se a novos derivados de N-bis ou N-tris-[(1,2-dicarboxi-etoxi-(etil)]-amina e da sua preparação e uso.

A fórmula dos novos compostos, de acordo com o invento é

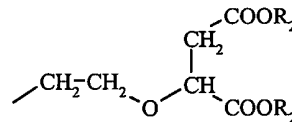
Fórmula I



em que R₁ é H,



ou



e R₂ é um hidrogénio, um metal alcalino ou um metal alcalino-terroso.

É muitas vezes necessário ligar iões de metais pesados ou iões alcalino-terrosos como quelatos soluveis em água, por exemplo, em vários processos de lavagem. Em produtos químicos fotográficos, os quelatos dos iões metálicos são utilizados no processo do desenvolvimento.

Quando compostos de oxigénio ou peróxido são utilizados em branqueamento da polpa, livre de cloro total (LCT), é importante remover os

metais pesados da fibra antes do branqueamento, visto que os sais de metais pesados catalizam a decomposição dos compostos de peróxido, formando assim radicais livres. Em consequência destas reacções, as propriedades de solidez da fibra são deterioradas.

Presentemente, os agentes complexantes mais usualmente utilizados nos pedidos mencionados acima, são o ácido etilenoaminotetracético (EDTA) e os seus sais e o ácido dietilenotriaminopentacético (DPTA) e os seus sais. Estes são agentes complexantes excelentes, mas a sua biodegradabilidade é pobre.

Os pedidos de Patente FI-960758, FI-960757, FI-960756 e FI-960755 divulgam a utilização de derivados do ácido aspártico como agentes quelantes no branqueamento da polpa. Tais agentes quelantes incluem o ácido etilendiaminossuccínico (EDDS) e os seus sais de metais alcalino-terrosos, assim como o ácido N,N'-iminodissuccínico (ISA) e sais de metais alcalino-terrosos. EDDS e ISA são agentes quelantes efectivos de metais pesados. Em adição, são biodegradáveis.

Dos pedidos de patente JP 7 261 355 e 6 282 044, são conhecidos derivados de ácido aspártico do tipo EDDS, em que a cadeia carbonada é maior que o EDDS. O ácido N,N'-(oxi-di-2,1-etanodi-il)-bis-L-aspártico é um exemplo de tais substâncias.

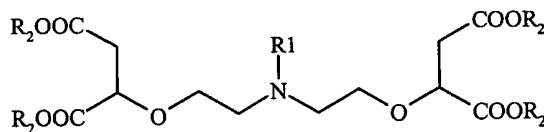
Os agentes quelantes devem conter uma quantidade tão pequena quanto possível de azoto, para que a concentração do azoto nas águas possa ser o mais baixo possível. Os agentes quelantes do tipo do EDDS, em que alguns dos átomos de azoto tenham sido substituídos por átomos de oxigénio, são divulgados

nos pedidos de patente JP 7 120 899 e 7 120 894. Os pedidos divulgam o uso de vários isómeros de ácido N-[2-(1,2-dicarboxietoxi)-etil]-aspártico (EDODS) em produtos químicos fotográficos. De acordo com as publicações, EDODS é biodegradável. Um método de preparação de EDODS através de O-alkilação de ácido maleico por catálise La^{3+} foi descrito na literatura (J. Van Vestrenen et al., Recl. Trav. Chem. Pays-Bas, vol. 109, 1990, p. 474-478). Contudo, nos testes de aplicação efectuados pelo requerente, o EDODS não provou ser um agente quelante suficientemente efectivo. Uma explicação possível para este resultado de fraca quelação é o comprimento da cadeia carbonada entre os grupos dicarboxietílicos. Se a cadeia carbonada não for suficientemente longa, são produzidas tensões na molécula durante a complexação, e o complexo metálico não fica suficientemente estável.

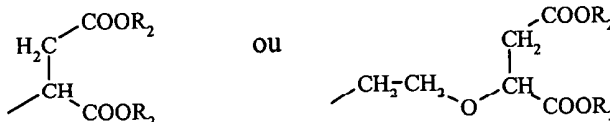
O objecto é o desenvolvimento de um agente quelante que seja biodegradável e contenha pouco azoto.

A fórmula dos novos compostos, de acordo com o invento, é

Fórmula I



em que R_1 é H,



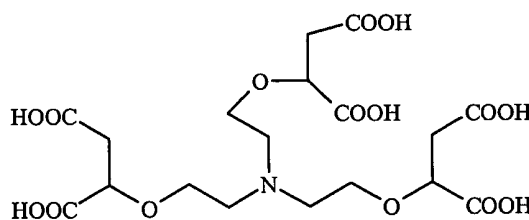
e R_2 é um hidrogénio, um metal alcalino ou um metal alcalino-terroso.

Na referida estrutura molecular, um átomo de azoto secundário ou

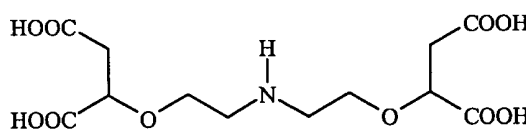
terciário faz de átomo central. Adicionalmente, a estrutura molecular contém quatro ou seis grupos ácido carboxílico, que coordenam efectivamente os metais pesados. As cadeias carbonadas são suficientemente longas para formar ângulos de ligações favoráveis.

Os novos compostos de acordo com este invento incluem o N-bis-[(1,2-dicarboxietoxi)-etil]-amina (BCEEA), N-tris-[(1,2-dicarboxietoxi)-etil]-amina (TCEEA), e Ácido N-bis-[(1,2-dicarboxietoxi)-etil]-aspártico (BCEEAA), assim como os sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos dos referidos compostos, de preferência os sais de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , e Mg^{2+} .

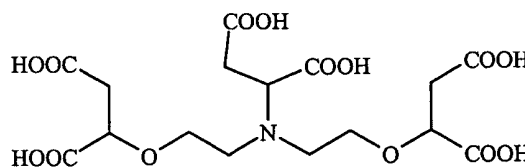
TCEEA



BCEEA

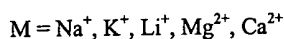
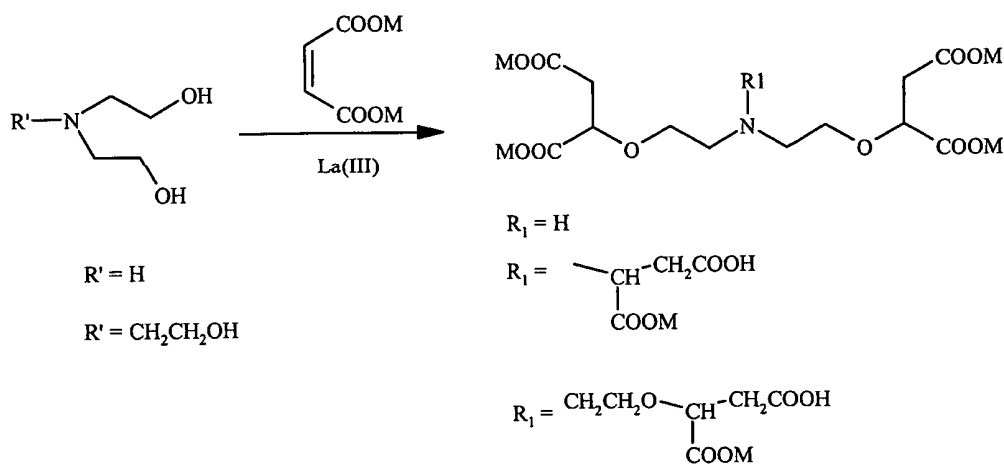


BCEEAA



As novas aminas, no âmbito deste invento, podem ser preparadas pela utilização dos sais dos metais alcalinos e alcalino-terrosos do ácido maleico e dietilamina ou trietilamina, na presença de um catalisador metálico, lantanídeo ou alcalino-terroso, de acordo com a Síntese da Fórmula I.

Síntese da Fórmula I



O sal do ácido maleico que é o intermediário da síntese, pode ser preparado numa solução aquosa, utilizando de preferência como materiais de partida, substâncias disponíveis tais como o anidrido do ácido maleico e metais alcalinos ou alcalino-terrosos. Os metais alcalinos ou alcalino-terrosos adequados para esta reacção incluem o hidróxido de lítio, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, carbonato de sódio, carbonato de potássio, carbonato de lítio. Os compostos de metais alcalino-terrosos adequados para esta reacção incluem o hidróxido de magnésio, óxido de magnésio, carbonato de magnésio, óxido de cálcio, hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio.

A formação do maleato é uma reacção exotérmica. Quando o anidrido maleico é adicionado à água em primeiro lugar, forma-se o ácido maleico. Quando se adiciona base alcalina a esta solução a uma velocidade adequada, a temperatura da mistura da reacção deverá aumentar para 80-90 °C, que é a temperatura preferível para a formação da reacção de alquilação.

O aminoálcool, sendo a dietanolamina ou a trietanolamina de máxima preferência e o lantanídeo utilizado como catalisador, podem ser

adicionados rapidamente à mistura alcalina da reacção.

Os compostos lantanídeos ou suas misturas podem ser utilizados como o catalisador. Da mesma maneira, catalisadores adequados para a O-alquilação incluem metais alcalino-terrosos tais como o hidróxido de cálcio e hidróxido de magnésio. Para mais, compostos de níquel podem ser utilizados como catalisadores.

É preferível utilizar como catalisadores compostos de lantânio(III), tais como nitrato de lantânio(III), cloreto de lantânio(III), óxido de lantânio(III), sulfato de lantânio(III) e octanoato de lantânio(III). Da mesma forma, os compostos de lantânio que contêm ligandos opticamente activos podem ser utilizados como catalisadores nesta reacção.

A O-alquilação do sal do ácido maleico, catalizada por compostos de La^{3+} , por amino-alcoois é uma reacção útil, visto que a síntese é um processo de um passo só e o catalisador pode ser reciclado. O catalisador pode ser separado da mistura da reacção, depois da referida reacção se ter efectuado, por se tornar a acídica a mistura da reacção através de um ácido mineral e pela adição de ácido oxálico à mistura da reacção a quente. O pH da mistura da reacção pode ser ajustado pela utilização de ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ou ácido fosfórico, o mais preferivelmente de tudo o ácido clorídrico ou ácido sulfúrico. O precipitado de oxalato de lantânio pode ser separado da mistura da reacção por filtração. O sal de lantânio(III) utilizado como catalisador pode ser separado do precipitado do oxalato por tratamento do precipitado com ácido nítrico ou ácido clorídrico. Depois do tratamento, o catalisador pode ser re-utilizado.

Os compostos de acordo com este invento podem ser preparados por outros métodos.

Os compostos de acordo com este invento são especialmente adequados para serem utilizados em soluções alcalinas aquosas. Para além disso, os compostos de acordo com este invento são adequados para utilização em produtos químicos fotográficos.

Estes novos compostos são úteis como agentes quelantes em, por exemplo, soluções alcalinas aquosas que contenham peróxido de hidrogénio ou outros peróxidos. Estes novos compostos são particularmente úteis como agentes quelantes de metais pesados num pre-tratamento antes do branqueamento da celulose com ozono, peróxido de hidrogénio ou ácidos peróxidos tais como os ácidos perfórmico, peracético, perpropiónico ou ácido de Carey, e combinações dos mesmos.

Visto que os novos compostos não contém fósforo e contém muito pouco azoto, eles sobrecarregam o ambiente consideravelmente menos que os agentes quelantes utilizados correntemente.

Este invento será descrito daqui para a frente com a ajuda de exemplos, os quais não limitarão contudo o invento.

Exemplo 1

Uma solução de maleato disódico foi preparada pela dissolução de 29,4 g (0,3 mol) de anidrido maleico em 50 ml de água e pela adição de 50 g de uma solução caustica a 48% (0,6 mol de NaOH) à mistura da reacção. Durante a adição, a temperatura da mistura da reacção foi mantida a 70-90 °C. Foram adicionados à mistura da reacção 17 g (0,05 mol) de nitrato de lantânio(III), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$, juntamente com dietanolamina (10,5 g, 0,1 mol). A mistura da reacção foi agitada a 85 °C num condensdor de refluxo durante 48 horas. A

mistura da reacção foi arrefecida e tornada acídica (pH 1,8) através de ácido sulfúrico concentrado. E depois disso, a mistura da reacção foi re-aquecida a 60 °C e 10 g de ácido oxálico e 50 ml de água foram adicionados, sendo a mistura agitada a 60 °c durante 20 minutos e o precipitado de oxalato de La(III) formado foi removido da solução quente por filtração. O filtrado foi arrefecido e qualquer precipitado formado subsequentemente foi removido por filtração. Foram analisados como derivados de ésteres metílicos ou silílicos os compostos orgânicos da solução remanescente (40 ml), a qual continha 54% de água, por meio de espectros de ¹³C RMN e Espetrometria de Massa.

BCEEAA e BCEEA foram identificados através de espectros de ¹³C RMN. As substâncias de partida, que não reagiram, foram identificadas com base no espectro de referência: dietanolamina e ácido maleico, assim como ácido oxálico, utilizado para a precipitação do catalisador. O ácido maleico e o ácido fumárico formaram-se como produtos secundários da reacção e foram também identificados com base no espectro de referência.

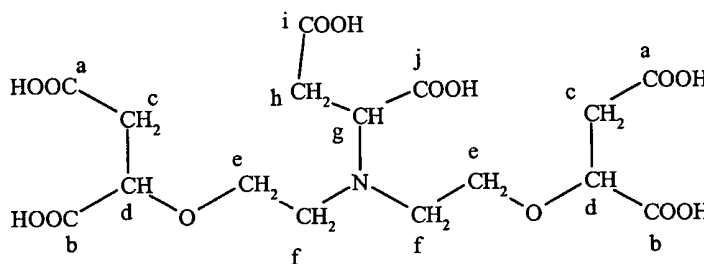
Com base na análise quantitativa de ¹³C RMN, a composição obtida da mistura da reacção contendo BCEEAA e BCEEA, mistura esta nomeada daqui para a frente como RS12, é a seguinte:

	% em peso
BCEEAA	18,5
BCEEA	7,9
dietanolamina	1,2
ácido maleico	2,2
ácido málico	2,5
ácido oxálico	0,3
ácido fumárico	2,1
água	54,3
Na ₂ SO ₄	11,0

Visto que o BCEEAA e BCEEA são pouco solúveis em solventes orgânicos, a técnica de ^1H -RMN não pode ser utilizada para a análise desta mistura da reacção. A espectroscopia de ^{13}C RMN é assim útil para a análise da mistura da reacção. Os espectros de ^{13}C RMN do BCEEAA e do BCEEA são mostrados na Tabela 1.

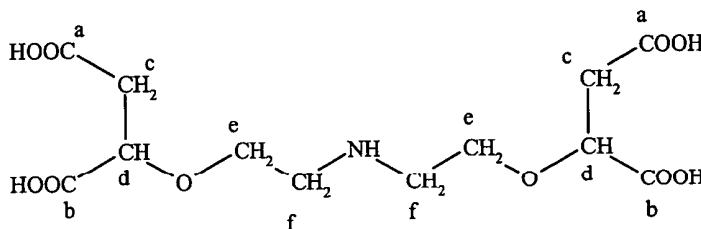
Visto que os desvios químicos dos átomos de carbono adjacentes ao azoto no BCEEAA e BCEEA são diferentes, as suas proporções molares podem ser determinadas do espectro de ^{13}C RMN da mistura da reacção. Uma comparação dos integrais do sinal de BCEEAA (48 ppm) e do sinal do BCEEA (53 ppm) mostrou que a razão molar BCEEAA : BCEEA foi de 2:1.

Tabela 1



BCEEAA

Sinal (ppm)	Explicação
175	a
176	b
37,9	c
75,8	d
65,5	e
54,4	f
62,0	g
32,6	h
170,3	i
173,9	j



BCEEAA

Sinal (ppm)	Explicação
175	a
176	b
37,9	c
75,8	d
66,4	e
47,8	f

Para cromatografia, os ácidos carboxílicos contidos na mistura da reacção foram silalados, por tratamento da mistura da reacção com um reagente silalante (BSTFA) utilizado usualmente em cromatografia de fase gasosa. A amostra foi analisada utilizando um aparelho de cromatografia de fase gasosa-espectrometria de massa.

Coluna: J&W DB5, 30 m, filme de 1,0 μm , d.i. de 0,32 mm.

Programa de Temperatura: 80 $^{\circ}\text{C}$ \rightarrow 320 $^{\circ}\text{C}$, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Temperatura do injector: 250 $^{\circ}\text{C}$

Com base no espectro de massa, as estruturas moleculares do BCEEA e BCEEAA puderam ser determinadas pelo seu padrão de fragmentação. As estruturas dos derivados silalados dos compostos acima mencionados e os seus espectros de massa são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2

Derivado silalado de

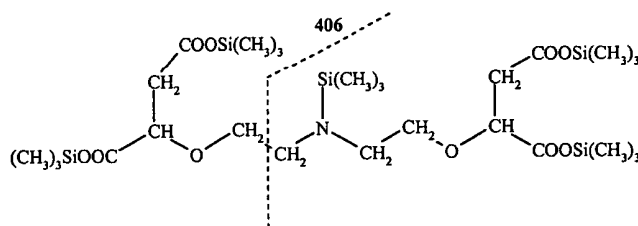
BCEEA

peso molecular: 697

m/z (int. Rel.): 406 (20),

333 (15), 245 (25), 147

(45), 73 (100)



Derivado silalado de

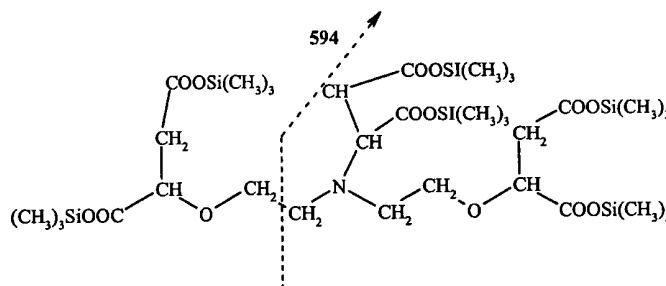
BCEEAA

peso molecular: 885

m/z (int. Rel.): 678 (3),

594 (20), 309 (10), 245

(35), 147 (45), 73 (100)



Além disso, os derivados trimetilsilalados dos materiais de partida e produtos secundários da reacção acima mencionada, foram identificados por espectrometria de massa.

Os grupos ácido carboxílico na mistura da reacção foram esterificados em ésteres metílicos pela utilização de metanol numa reacção catalizada com trifluoreto de boro. Os ésteres metílicos dos produtos secundários da reacção e o derivado ester metílico do BCEEAA foram identificados de um espectro de GC-MS (Tabela 3).

Tabela 3

Derivado silalado de

BCEEAA

peso molecular: 393

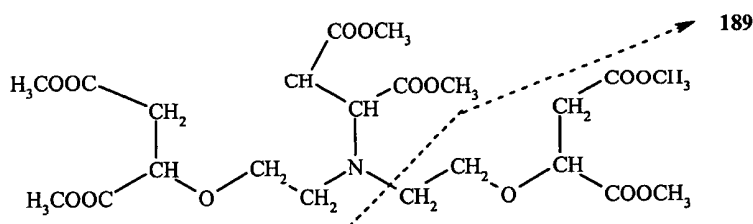
m/z (intensidade

Relativa):

362 (30, M-31), 302

(10), 189 (10), 113

(100), 85 (55), 59 (60)



As estruturas dos compostos de BCEEA e BCEEAA obtidas por este processo sintético foram confirmadas pelo seu isolamento da mistura da reacção, através da cromatografia de troca iónica, seguida da análise dos produtos da reacção purificados.

Uma amostra (13,25 g) da mistura da reacção, obtida de acordo com os procedimentos expostos acima, foi pre-tratada pela adição de 1,16 g de carbonato de cálcio. Deste modo, os iões sulfato presentes na amostra precipitaram na forma de sulfato de cálcio.

A resina de troca iónica utilizada é uma resina de troca iónica aniónica forte (Bio-Rad AG1 - X8, malha de 200-400) na forma de formiato. A amostra foi eluída através de uma coluna de troca iónica pela utilização de um eluente (1000 ml); a concentração do ácido fórmico do eluente foi aumentada gradualmente de modo a que a concentração de ácido fórmico no eluente variasse entre 0 - 2 mol/l. Durante o processo, foram recolhidas cem amostras de 10 - 20 ml e depois foram analisadas por cromatografia líquida. BCEEA e BCEEAA

foram isoladas das amostras. Os espectros de ^{13}C RMN e espectros de GC-MS dos produtos da reacção foram avaliados pela comparação dos dados dos espectros dos produtos da reacção purificados com os espectros dos produtos da reacção identificados na mistura da reacção. Verificou-se que os espectros de BCEEA e BCEEAA eram idênticos aos dados espectrais apresentados nas Tabelas 1-3.

Exemplo 2

O TCEEA foi preparado pelo método descrito no Exemplo 1 pela utilização de trietanolamina (1,0 ml) e anidrido maleico (3,4 mol) como substâncias de partida.

O TCEEA foi identificado pelo seu espectro de ^{13}C RMN. Os materiais de partida por reagir foram identificados com base nos espectros de referência: trietanolamina e ácido maleico, assim como o do ácido oxálico, utilizado para precipitação do catalisador. Ácido málico e ácido fumárico foram formados como produtos secundários da reacção; estes foram também identificados com base nos espectros de referência.

Com base na análise quantitativa de ^{13}C RMN, a composição do produto foi a seguinte:

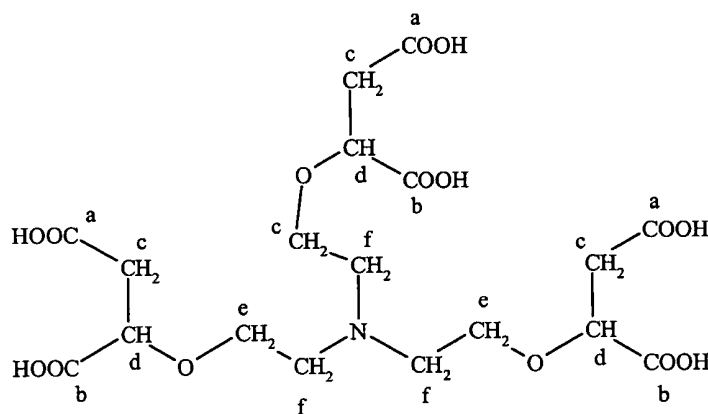
	% molar
TCEEA	46,3
Trietanolamina	18,5
Ácido maleico	11,5
Ácido fumárico	3,2
Ácido málico	13,5
Ácido oxálico	6,6

Os dados espectrais de ^{13}C RMN para o TCEEA são mostrados na

Tabela 4.

Tabela 4

TCEEA



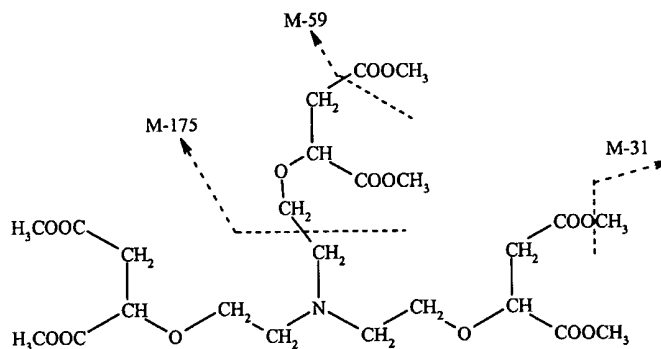
Sinal (ppm)	Explicação
175	a
176	b
39	c
75,8	d
65,0	e
59,9	f

Os grupos ácido carboxílico da mistura da reacção foram esterificados em ésteres metílicos pela utilização de metanol numa reacção catalizada com trifluoreto de boro. Os ésteres metílicos dos produtos secundários e os derivados dos ésteres metílicos do TCEEA foram identificados dos espectros de GC-MS (Tabela 5).

Tabela 5

Ester hexametílico de
TCEEA
peso molecular: 581

m/z (int. Rel.): 550 (10,
M-31), 552 (5, M-59),
406 (100, M-175), 189
(15), 172 (10), 113 (30),
59 (40).



Exemplo 3

A mistura da reacção RS12, cuja composição foi descrita no Exemplo 1, foi preparada no laboratório. A mistura da reacção alcalina RS12, tendo um pH de 9,0, foi utilizada em testes de lavagens de polpa de madeira macia em que a lignina foi removida por oxigénio, sendo os resultados mostrados na Tabela 4.

De modo a investigar a quelação de metais pesados e metais alcalino-terrosos, a polpa foi lavada com soluções aquosas descritas acima. A concentração de metais na solução de lavagem foi analisada depois da lavagem. A passagem do ferro (Fe), manganês (Mn), cálcio (Ca) e magnésio (Mg) nas águas de lavagem foi assim determinada. A passagem do ferro e manganês nas soluções de lavagem é vantajoso em termos de branqueamento. Em contraste, a passagem de cálcio e magnésio nas soluções de lavagem é desvantajoso em termos de branqueamento. Nos testes de referência, a polpa foi lavada com uma solução de DTPA. A concentração dos agentes quelantes e o pH durante a lavagem são indicadas na Tabela 6. A um pH de 5,2, o RS12 removeu da polpa o manganês tão efectivamente (100%) como o DTPA, o ferro quase tão efectivamente como (83%) o DTPA, magnésio quase tão efectivamente (83%) como DTPA e o cálcio mais efectivamente que o DTPA.

Alberto Cuelas

Tabela 6

Polpa sulfato de madeira macia em que a lignina foi removida por oxigénio

Viscosidade: 10 dm³/kg

Luminosidade de 79,9% ISO

Kapa 6,7

Tempo (min.)	T, (°C)	Consis tência %	PH Inicial	PH Final	Agente Quelante Kg/tp	Análises dos filtrados					DTPA normal = 100%				
						Fe, Mg/l	Mn, Mg/l	Mg, %	Ca, Mg/l	Fe %	Mn %	Mg %	Ca %		
60	70	12	Não ajustado	1,3	1% de HNO ₃	1,8	0,4	80	25	100	133	276	403		
60	70	12	5	5,4	DTPA 2 kg	1,8	0,3	29	6,2	100	100	100	100		
60	70	12	5-6	5,9	Lavagem de água	0,61	0	17	3,2	34	0	59	52		
60	70	12	5	5,2	RS12 1,5 kg	1,5	0,3	25	7,2	83	100	86	116		
60	70	12	6,5	7,1	RS12 1,5 kg	0,8	0,3	15	6,5	44	100	52	105		

Exemplo 4

A decomposição do peróxido de hidrogénio constitui um problema em soluções aquosas alcalinas que contém peróxido de hidrogénio. Deste modo o efeito estabilizador de uma solução RS12 contendo BCEEAA, descrita no Exemplo 1, em peróxido de hidrogénio alcalino foi testada na presença de metais pesados (Fe, Mn) (Table 7).

Tabela 7

Testes de estabilização do peróxido de hidrogénio
Condições: pH 10, 50 °C, H₂O₂, inicialmente de 5,3 g/l

Teste N°	RS12 ppm	DTPA ppm	EDDS ppm	Fe ppm	Mn ppm	Período de semi-vida do H ₂ O ₂
1	0	0	0	0	0	530
2	0	273	0	2	4	236
3	0	0	140	2	2	4
4	0	0	280	4	4	2
5	140	0	0	4	2	338
6	140	0	140	0	4	363
7	140	0	280	2	0	226
8	280	0	0	2	4	452
9	280	0	140	4	0	197
10	280	0	280	0	2	1462

O agente de referência utilizado foi o DTPA, que é um agente quelante de ferro e manganésio, utilizado usualmente em, por exemplo, produção de polpa. Foi utilizado como agente de referência adicional o EDDS, um agente quelante que revelou ser adequado nas experiências prévias do requerente.

Pode ser observado nos resultados do teste que o RS12 estabiliza o peróxido de hidrogénio alcalino significativamente melhor que o DTPA ou EDDS. As soluções que contém BCEEAA e BCEEAA podem assim ser utilizadas como agentes estabilizadores, por exemplo, em soluções detergentes alcalinas que contém peróxido de hidrogénio.

Exemplo 5

Um teste correspondente foi realizado em soluções de ácido peroxiacético (PAA) (Tabela 8). Foi observado que o RS12 estabiliza soluções de PAA pelo menos tão bem como o DTPA. A solução em causa é, neste contexto, bem adequada para utilização como agente estabilizante em desinfetantes acídicos que contém compostos de peróxido.

Tabela 8

Exemplo de estabilização da solução de PAA.
Temperatura da Reacção: 50 °C.

Agente quelante	ppm	Mn ppm	Fe ppm	pH	Tempo de semi-vida do PAA min
Nenhum agente quelante		0	4,8	4,5	240
DTPA	140	0	4,8	4,5	1339
Nenhum agente quelante		0,4	0	4,5	390
DTPA	140	0,4	0	4,5	4
EDTA	140	0,4	0	4,5	7,5
RS12	140	0,4	0	4,5	1005
RS12	140	0	4,8	4,5	647
Nenhum agente quelante		0	4,8	7	87
Nenhum agente quelante		0,4	0	7	174
DTPA	140	0	4,8	7	201
DTPA	140	0,4	0	7	25
RS12	140	0	4,8	7	146
RS12	140	0,4	0	7	229

Exemplo 6

No branqueamento da polpa com uma solução alcalina de peróxido de hidrogénio, a estabilidade da solução de peróxido por si só, não garante o sucesso do branqueamento.

Deste modo uma solução de RS12 que continha BCEEAA e BCEEA foi utilizada no branqueamento da polpa. sulfato de madeira macia. Nos testes de branqueamento (Tabela 9), o RS12 foi comparado com o DTPA. Os resultados mostram que, quando o RS12 é utilizado como o agente quelante, a viscosidade da polpa depois do branqueamento final é melhor que quando o DTPA é utilizado. O número kapa e a luminosidade estão nos mesmos níveis. Deve notar-se que o peróxido residual na solução deste teste foi o dobro quando o RS12 foi utilizado (quando comparado com o DTPA). Isto mostra que o RS12 é adequado para utilização como quelante no passo precedendo o peróxido alcalino.

Tabela 9

Um exemplo de branqueamento

Ordem dos tratamentos: lignina removida por oxigénio, lignina removida por ácido peroxiacético, quelação, branqueamento por peróxido.

Polpa Sulfato de madeira macia

lignina removida por oxigénio: Kapa 9,7, viscosidade 775 dm³/kg.

lignina removida por PAA: Kapa 5,3, viscosidade 709 dm³/kg.

Passo de Quelação

t, min	60	60	60	60
T, °C	75	75	75	75
pH, inicial	5	6,5	5	6,4
PH, final	5,1	6,5	5	6,2
Agente Quelante	DTPA	DTPA	RS12	RS12
Dose, kg/tp	2	2	1,5	1,5

Branqueamento final (peróxido de hidrogénio alcalino)

					Nenhuma quelação
t, min	180	180	180	180	180
T, °C	90	90	90	90	90
pH, inicial	10,4	10,4	10,4	10,4	10,4
pH, final	9,7	9,8	9,8	9,8	9,5
Dose de H ₂ O ₂ , kg/tp	20	20	20	20	20
H ₂ O ₂ residual, kg/t	4,1	4,1	8,9	10	3
H ₂ O ₂ residual, %	20,5	20,5	44,5	50	15
Kapa	2,2	2,3	2,4	2,3	2,2
Viscosidade, dm ³ /kg	553	556	633	644	530
Luminosidade, % ISO	85	85	84,7	85,2	84,6

Exemplo 7

Uma solução de maleato de magnésio foi preparada por dissolução

de 29,4 g (0,3 mol) de anidrido maleico em 50 ml de água e pela adição à mistura da reacção de 35,0 g de hidróxido de magnésio (0,3 mol de $Mg(OH)_2$) agitados em 70 ml de água. Durante a adição, a temperatura da mistura da reacção foi mantida a 70-90 °C. 17 g (0,05 mol) de nitrato de lantânio(III), $La(NO_3)_3 \times 6 H_2O$ foram adicionados à mistura da reacção juntamente com dietanolamina (10,5 g, 0,1 mol). O pH da mistura da reacção foi ajustado a um valor de pH de 11 pela adição de uma solução de hidróxido de sódio. A mistura da reacção foi agitada a 85 °C num condensador de refluxo durante 10 horas. A mistura da reacção foi arrefecida e tornada acídica (pH 1,8) pela utilização de ácido sulfúrico concentrado. Depois disto a mistura foi re-aquecida a 60 °C durante 20 minutos, 10 g de ácido oxálico e 50 ml de água foram adicionados, a mistura foi agitada a 60 °C durante 20 min e o precipitado formado foi removido da solução quente por filtração. O filtrado foi arrefecido e qualquer precipitado que se formou subsequentemente foi removido por filtração. Da solução remanescente (42 ml), que continha água a 54%, os compostos orgânicos foram analisados como derivados de ésteres metílicos, pela utilização de espectros de ^{13}C RMN e um espectrómetro de massa.

BCEEAA e BCEEAA foram identificados do espectro de ^{13}C RMN. Os materiais de partida por reagir foram identificados com base nos espectros de referência: dietanolamina e ácido maleico. Ácido malico e ácido fumárico foram formados como produtos secundários da reacção; também estes foram identificados com base nos espectros de referência.

Com base na análise de ^{13}C RMN, a composição dos compostos orgânicos do produto da reacção foi como se segue:

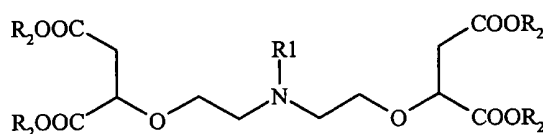
	% em peso
BCEEAA	13,8
BCEEA	4,5
dietanolamina	7,5
Ácido maleico	2,3
Ácido málico	1,3
Ácido fumárico	0,3

Lisboa, 19 de Janeiro de 2001

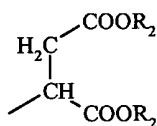
ALBERTO CANELAS
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 14
1200 LISBOA

REIVINDICAÇÕES

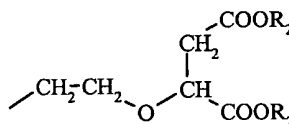
1. Derivados de N-bis ou N-tris-[(1,2-dicarboxi-etoxi-(etil))-amina, contendo a fórmula (I)



em que R₁ é H,



ou



e R₂ é hidrogénio, um metal alcalino ou um metal alcalino-terroso.

2. Um composto de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por, de acordo com a Formula (I), o composto ser N-bis-[(1,2-dicarboxi-etoxi)-etil]-amina ou um seu sal de Na⁺, K⁺, Ca⁺ ou Mg⁺.
3. Um composto de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por o composto ser ácido N-bis-[(1,2-dicarboxi-etoxi)-etil]-aspartico ou um seu sal de Na⁺, K⁺, Ca⁺ ou Mg⁺.
4. Um composto de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por o composto ser N-bis-[(1,2-dicarboxi-etoxi)-etil]-amina ou um seu sal de Na⁺, K⁺, Ca⁺ ou Mg⁺.
5. Um método para a preparação de compostos de acordo com a Reivindicação 1, tendo a fórmula I, **caracterizado** por a di- ou trietanolamina

ser feita reagir com um sal de metal alcalino ou de metal alcalino-terroso do ácido maleico para formar um composto da Formula I por utilização, como catalisadores, de compostos de lantânio, misturas de compostos de lantânio ou compostos de metais alcalino-terrosos.

6. Um método para a preparação de compostos de acordo com a Reivindicação 5, **caracterizado** por a di- ou trietanolamina ser feita reagir com um sal de metal alcalino ou de metal alcalino-terroso do ácido maleico para formar um composto da Formula I

7. Um método de acordo com a Reivindicação 5, **caracterizado** por o sal de metal alcalino ou de metal alcalino-terroso do ácido maleico ser preparado pela reacção entre o anidrido maleico e o hidróxido ou carbonato de um metal alcalino ou de metal alcalino-terroso.

8. Um método de acordo com a Reivindicação 5, **caracterizado** por a reacção ser efectuada a temperaturas de 75-95 °C.

9. A utilização de compostos de acordo com a fórmula I da Reivindicação 1, como agentes quelantes de metais.

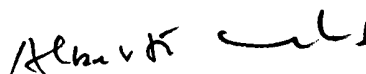
10. A utilização de compostos de acordo com a fórmula I da Reivindicação 1, como agentes quelantes de metais relacionados com o branqueamento da polpa.

11. A utilização de compostos de acordo com a fórmula I da Reivindicação 1, em soluções aquosas alcalinas que contém peróxido de hidrogénio ou outros peróxidos.

12. A utilização de compostos de acordo com a fórmula I da Reivindicação 1, como agentes quelantes em detergentes, agentes de limpeza e desinfetantes.

13. A utilização de compostos de acordo com a fórmula I da Reivindicação 1, como agentes quelantes em produtos químicos fotográficos.

Lisboa, 19 de Janeiro de 2001



ALBERTO CANELAS
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 14
1200 LISBOA