

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2008.11.27	(73) Titular(es): CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED CITCO BUILDING, WICKHAMS CAY, P.O. BOX 662 ROAD TOWN, TORTOLA VG INTERNATIONAL PAPER COMPANY US
(30) Prioridade(s):	
(43) Data de publicação do pedido: 2010.06.02	
(45) Data e BPI da concessão: 2012.08.22 194/2012	(72) Inventor(es): ANDREW CLIVE JACKSON CH DAVID PUDDIPHATT CH KLEIN CÉDRIC FR BENNY SKAGGS US
	(74) Mandatário: ALBERTO HERMÍNIO MANIQUE CANELAS RUA VÍCTOR CORDON, 14 1249-103 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **COMPOSIÇÕES DE BRANQUEAMENTO ÓPTICO PARA IMPRESSÃO A JACTO DE TINTA DE ALTA QUALIDADE**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO REFERE-SE A COMPOSIÇÕES LÍQUIDAS QUE COMPREENDEM DERIVADOS DE DIAMINOESTILBENO, LIGANTES E AGENTES DE FIXAÇÃO DE TINTA TAIS COMO SAIS METÁLICOS BIVALENTES PARA O BRANQUEAMENTO ÓPTICO DE SUBSTRATOS APROPRIADOS PARA IMPRESSÃO A JACTO DE TINTA DE ALTA QUALIDADE.

RESUMO

**"COMPOSIÇÕES DE BRANQUEAMENTO ÓPTICO PARA IMPRESSÃO A JACTO
DE TINTA DE ALTA QUALIDADE"**

A presente invenção refere-se a composições líquidas que compreendem derivados de diaminoestilbeno, ligantes e agentes de fixação de tinta tais como sais metálicos bivalentes para o branqueamento óptico de substratos apropriados para impressão a jacto de tinta de alta qualidade.

DESCRIÇÃO

"COMPOSIÇÕES DE BRANQUEAMENTO ÓPTICO PARA IMPRESSÃO A JACTO DE TINTA DE ALTA QUALIDADE"

A presente invenção refere-se a composições líquidas que compreendem derivados de diaminoestilbeno, ligantes e sais metálicos bivalentes para o branqueamento óptico de substratos apropriados para impressão a jacto de tinta de alta qualidade.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

A impressão a jacto de tinta tornou-se nos últimos anos numa forma muito importante para registar dados e imagens numa folha de papel. Baixos custos, fácil produção de imagens multicolores e relativamente alta velocidade são algumas das vantagens desta tecnologia. A impressão a jacto de tinta no entanto coloca elevadas exigências no substrato de forma a ir ao encontro dos requisitos de curto tempo de secagem, alta densidade de impressão e nitidez, e reduzida mistura entre cores. Além disso o substrato deve ter um elevado brilho. Papéis vulgares, por exemplo, são fracos em absorver corantes ou pigmentos aniónicos de base aquosa utilizados na impressão a jacto de tinta; a tinta permanece por um tempo considerável na superfície do papel, o que permite que

ocorra a difusão da tinta levando a baixa nitidez de impressão. Um método para atingir um curto tempo de secagem, proporcionando ao mesmo tempo elevada densidade de impressão e nitidez, é utilizando papéis especiais revestidos por sílica. Tais papéis são no entanto caros de produzir.

A US 6.207.258 põe à disposição uma solução parcial para este problema ao divulgar que a qualidade de impressão a jacto de tinta pigmentada pode ser melhorada ao tratar a superfície do substrato com um meio de colagem aquoso contendo um sal metálico bivalente. Cloreto de cálcio e cloreto de magnésio são sais metálicos bivalentes preferidos. O meio de colagem pode também conter outros aditivos de papel convencionais utilizados no tratamento de papel não revestido. Incluído em aditivos de papel convencionais estão agentes de branqueamento óptico (OBAs), os quais são bem conhecidos por melhorarem consideravelmente a brancura do papel e assim o contraste entre a impressão a jacto de tinta e o fundo. A US 6.207.258 não oferece nenhum exemplo para o uso de agentes de branqueamento óptico com a invenção. A WO 2007/044228 reivindica composições que incluem um agente de colagem anidrido alquenil succínico e/ou um agente de colagem dímero de alquil ceteno, e que incorporam um sal metálico. Não é feita referência ao uso de agentes de branqueamento óptico nesta invenção.

WO 2008/048265 reivindica uma folha de registo para impressão que compreende um substrato formado por

fibras lingocelulósicas, do qual pelo menos uma superfície é tratada com um sal metálico bivalente hidrossolúvel. A folha de registo apresenta um tempo de secagem da imagem melhorado. Os branqueadores ópticos estão incluídos numa lista de componentes opcionais de um tratamento de superfície preferido que compreende cloreto de cálcio e um ou mais amidos. Não é dado nenhum exemplo sobre o uso de branqueadores ópticos nesta invenção.

WO 2007/053681 descreve uma composição de colagem que quando aplicada num substrato de jacto de tinta, melhora a densidade de impressão, mistura entre cores, nitidez de impressão e/ou tempo de secagem da imagem. A composição de colagem compreende pelo menos um pigmento, preferencialmente ou carbonato de cálcio precipitado ou moído, pelo menos um ligante, um exemplo do qual é um sistema multicomponente incluindo amido e álcool polivinílico, pelo menos uma espécie orgânica contendo azoto, preferencialmente um polímero ou co-polímero de cloreto de dialildimetiloamónio (DADMAC), e pelo menos um sal inorgânico. A composição de colagem pode também conter pelo menos um agente de branqueamento óptico, exemplos dos quais são Leucophor BCW e Leucophor FTS de Clariant.

As vantagens de utilizar um sal metálico bivalente, tal como cloreto de cálcio, em substratos projectados para a impressão a jacto de tinta pigmentada só podem ser completamente alcançadas quando houver disponível um branqueador óptico hidrossolúvel compatível. É no entanto

bem conhecido que branqueadores ópticos hidrossolúveis têm propensão para precipitar em concentrações de cálcio elevadas. (Ver, por exemplo, página 50 em *Tracing Technique in Geohydrology* de Werner Käss e Horst Behrens, publicado por Taylor & Francis, 1998.)

Por conseguinte, existe a necessidade de branqueadores ópticos hidrossolúveis que tenham uma boa compatibilidade com composições de colagem contendo um sal metálico bivalente.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

Foi agora descoberto que branqueadores ópticos com a fórmula (1) têm surpreendentemente boa compatibilidade com composições de colagem que contêm um sal metálico bivalente.

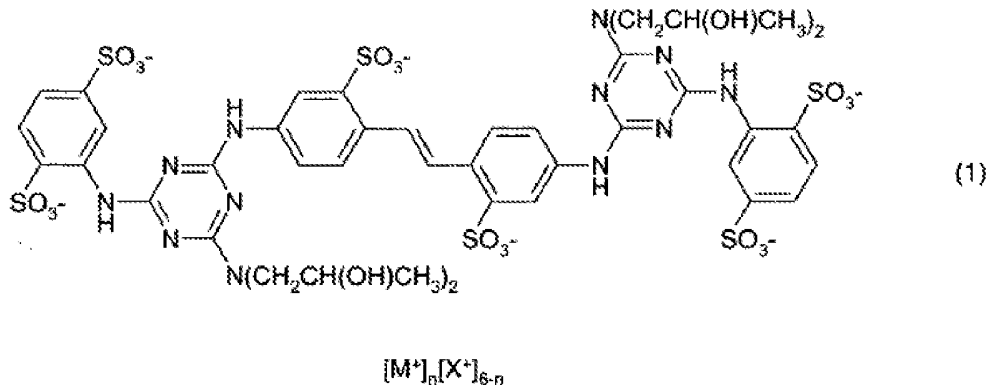
A presente invenção põe assim à disposição uma composição de colagem para branqueamento óptico de substratos, preferivelmente papel, que é especialmente apropriada para impressão a jacto de tinta pigmentada, compreendendo

(a) pelo menos um ligante;

(b) pelo menos um sal metálico bivalente como definido nas reivindicações;

(c) água, e

(d) pelo menos um branqueador óptico com a fórmula (1)



na qual

M e X são idênticos ou diferentes e selecionados independentemente um do outro do grupo constituído por hidrogénio, um catião de metálico alcalino, amónio, amónio que é mono-, di- ou trissubstituído por um radical alquil C1-C4 linear ou ramificado, amónio que é mono-, di- ou trissubstituído por um radical hidroxialquil C1-C4 linear ou ramificado, ou misturas dos ditos compostos e

n é um dígito entre 0 e 6.

Compostos preferidos com a fórmula (1) são aqueles em que

M e X são idênticos ou diferentes e selecionados independentemente um do outro do grupo constituído por um catião de metálico alcalino e um radical hidroxialquil C1-

C4 linear ou ramificado trissubstituído, ou misturas dos ditos compostos e

n é um dígito entre 0 e 6.

Compostos mais preferidos com a fórmula (1) são aqueles nos quais

M e X são idênticos ou diferentes e selecionados independentemente um do outro do grupo constituído por Li, Na, K e um radical hidroxialquil C1-C3 linear ou ramificado trissubstituído, ou misturas dos ditos compostos e

n é um dígito entre 0 e 6.

Compostos especialmente preferidos com a fórmula (1) são aqueles nos quais

M e X são idênticos ou diferentes e selecionados independentemente um do outro do grupo constituído por Na, K, e trietanolamina, ou misturas dos ditos compostos e

n é um dígito entre 0 e 6.

A concentração do branqueador óptico na composição de colagem pode ser entre 0,2 e 30 g/l, preferivelmente entre 1 e 15 g/l, mais preferivelmente entre 2 e 12 g/l.

O ligante é tipicamente um amido modificado enzimaticamente ou quimicamente, e.g. amido oxidado, amido hidroetilado ou amido acetilado. O amido pode também ser um amido nativo, amido aniónico, um amido catiónico, ou um anfipático dependendo da execução particular que é realizada. Embora a fonte de amido possa ser qualquer uma, exemplos de fonte de amido incluem milho, trigo, batata, arroz, tapioca, e sagu. Também podem ser utilizados um ou vários ligantes secundários e.g. álcool polivinílico.

A concentração de ligante na composição de colagem pode ser entre 1 e 30% em peso, preferivelmente entre 2 e 20% em peso, mais preferivelmente entre 5 e 15% em peso.

Sais metálicos bivalentes preferidos são selecionados do grupo constituído por cloreto de cálcio, cloreto de magnésio, brometo de cálcio, brometo de magnésio, iodeto de cálcio, iodeto de magnésio, nitrato de cálcio, nitrato de magnésio, formiato de cálcio, formiato de magnésio, acetato de cálcio, acetato de magnésio, sulfato de cálcio, sulfato de magnésio, tiosulfato de cálcio ou tiosulfato de magnésio ou misturas dos ditos compostos.

Sais metálicos bivalentes mais preferidos são selecionados do grupo constituído por cloreto de cálcio, cloreto de magnésio, brometo de cálcio, brometo de magnésio, sulfato de cálcio, sulfato de magnésio, tiosulfato de cálcio ou tiosulfato de magnésio ou misturas dos ditos compostos.

Sais metálicos bivalentes mais preferidos são selecionados do grupo constituído por cloreto de cálcio ou cloreto de magnésio ou misturas dos ditos compostos.

A concentração do sal metálico bivalente na composição de colagem pode ser entre 1 e 100 g/l, preferivelmente entre 2 e 75 g/l, mais preferivelmente entre 5 e 50 g/l.

Quando o sal metálico bivalente é uma mistura de um sal de cálcio e um sal de magnésio, a quantidade do sal de cálcio pode ser de 0,1 a 99,9%.

O valor de pH da composição de colagem é tipicamente entre 5 - 13, preferencialmente entre 6 - 11.

Além de um ou mais ligantes, um ou mais sais metálicos bivalentes, um ou mais branqueadores ópticos e água, a composição de colagem pode conter sub-produtos formados durante a produção do branqueador óptico assim como outros aditivos de papel convencionais. Exemplos de tais aditivos são agentes de transporte, agentes antiespuma, emulsões de cera, corantes, sais inorgânicos, agentes solubilizantes, conservantes, agentes complexantes, agentes tensioactivos de colagem, agentes de ligação cruzada, pigmentos, resinas especiais, etc.

Num aspecto adicional da invenção, o branqueador

óptico pode ser pré-misturado com álcool polivinílico de forma a aumentar o rendimento do branqueador óptico nas composições de colagem. O álcool polivinílico pode ter qualquer nível de hidrólise, incluindo de 60 a 99%. A mistura branqueador óptico/álcool polivinílico pode conter qualquer quantidade de branqueador óptico e álcool polivinílico. Exemplos de produção de misturas branqueador óptico/álcool polivinílico pode ser encontrado em WO 2008/017623.

A mistura branqueador óptico/álcool polivinílico pode ser uma mistura aquosa.

A mistura branqueador óptico/álcool polivinílico pode conter qualquer quantidade de branqueador óptico, incluindo de 10 a 50% em peso de pelo menos um branqueador óptico. Além disso a mistura branqueador óptico/álcool polivinílico pode conter qualquer quantidade de álcool polivinílico, incluindo de 0,1 a 10% em peso de álcool polivinílico.

A composição de colagem pode ser aplicada na superfície de um substrato de papel através de qualquer método de tratamento de superfície conhecido no estado da arte. Exemplos de métodos de aplicação incluem aplicações na prensa de colagem, aplicação na calandra, colagem em tubo, aplicações de revestimento e aplicações de pulverização. (Ver, por exemplo, páginas 283-286 em *Handbook for Pulp & Paper Technologists* de G. A. Smook, 2ª edição Angus

Wilde Publications, 1992 e US 2007/0277950.). O método preferido de aplicação é na prensa de colagem tal como a prensa de colagem por pudlagem ("puddle") ou prensa de colagem de medição por haste ("rod-metered"). Uma folha de papel pré-formada é passada entre dois rolos de laminagem que é inundada com a composição de colagem. O papel absorve alguma da composição, o remanescente sendo removido na laminagem ("nip").

O substrato papel contém uma teia de fibras de celulose que podem ser sintéticas ou de origem de qualquer planta fibrosa incluindo de fontes lenhosas e não lenhosas. Preferivelmente as fibras de celulose têm origem em madeira de folhosas e/ou madeira de resinosas. As fibras podem ser ou fibras virgens ou fibras recicladas, ou qualquer combinação de fibras virgens e recicladas.

As fibras de celulose contidas no substrato de papel podem ser modificadas através de métodos físicos e/ou químicos como descrito, por exemplo, nos capítulos 13 e 15 respectivamente do *Handbook for Pulp & Paper Technologists* de G. A. Smook, 2ª edição Angus Wilde Publications, 1992. Um exemplo de uma modificação química da fibra de celulose é a adição de um branqueador óptico como descrito, por exemplo, em EP 884.312, EP 899.373, WO 02/055646, WO 2006/061399, WO 2007/017336, WO 2007/143182, US 2006-0185808, e US 2007-0193707.

A composição de colagem é produzida adicionando o

branqueador óptico (ou mistura branqueador óptico/álcool polivinílico) e o sal metálico bivalente a uma solução aquosa pré-formada do ligante a uma temperatura entre 20°C e 90°C. Preferivelmente o sal metálico bivalente é adicionado antes do branqueador óptico (ou mistura branqueador óptico/álcool polivinílico), e a uma temperatura entre 50°C e 70°C.

O substrato de papel contendo a composição de colagem e da presente invenção pode ter qualquer índice de brancura ISO, incluindo um índice de brancura ISO que é pelo menos 80, pelo menos 90 e pelo menos 95.

O substrato de papel da presente invenção pode ter qualquer grau de brancura CIE, incluindo pelo menos 130, pelo menos 146, pelo menos 150, e pelo menos 156. A composição de colagem tem uma tendência de aumentar o grau de brancura CIE de uma folha comparativamente a composições de colagem convencionais contendo níveis similares de branqueadores ópticos.

A composição de colagem da presente invenção tem uma menor tendência de *green* uma folha à qual foi aplicada comparativamente à da das composições de colagem contendo quantidades comparáveis de branqueadores ópticos. *Greening* é um fenômeno relacionado com a saturação de uma folha, de tal forma que a folha não aumenta em brancura, mesmo que a quantidade de branqueador óptico seja aumentada. A tendência para verde é medida como indicado pelo diagrama a^*-b^* ,

sendo a^* e b^* as coordenadas de cor no sistema CIE Lab. Por consequência, a composição de colagem da presente invenção permite ao utilizador a capacidade de aumentar eficientemente concentrações do branqueador óptico no papel na presença de um ião metálico bivalente sem atingir a saturação, enquanto ao mesmo tempo mantendo ou aumentando o grau de brancura CIE e o índice de brancura ISO do papel.

Embora os substratos de papel da presente invenção mostrem propriedades melhoradas apropriadas para impressão a jacto de tinta, os substratos também podem ser utilizados para múltiplos propósitos assim como impressão a laser. Estas aplicações podem incluir aquelas que requerem substratos de papel cortado por medida, assim como substratos em rolo de papel.

O substrato de papel da presente invenção pode conter uma imagem. A imagem pode ser formada no substrato com qualquer substância, incluindo corante, pigmento e tóner.

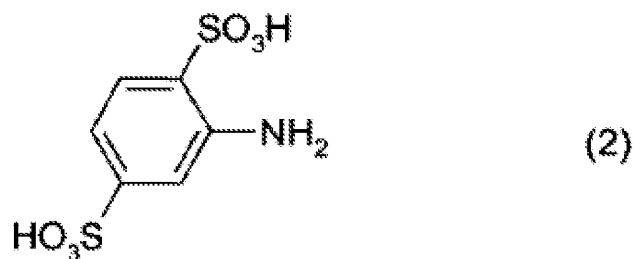
Uma vez formada a imagem no substrato, a densidade de impressão pode ser qualquer densidade de impressão óptica, incluindo uma densidade de impressão óptica que é pelo menos 1,0, pelo menos 1,2, pelo menos 1,4, pelo menos 1,6. Métodos para medir a densidade de impressão óptica podem ser encontrados na EP 1775141.

A produção de um composto com a fórmula (1) na

qual $M=Na$ e $n=6$ foi descrita anteriormente na WO 02/060883 e WO 02/077106. Não foram indicados exemplos de produção de um composto com a fórmula (1) na qual $M \neq X$ e $n < 6$.

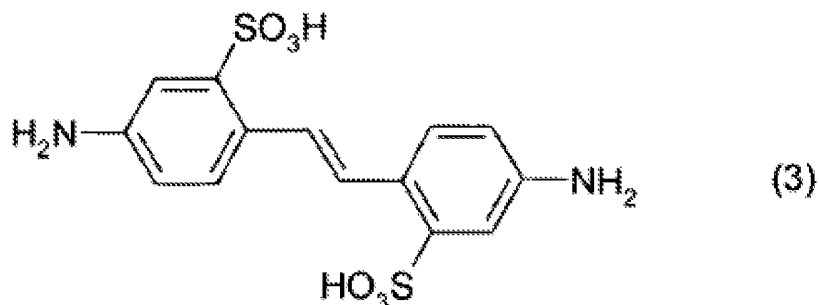
Os compostos com a fórmula (1) são produzidos através de reacção por etapas de um halogeneto cianúrico com

a) uma amina com a fórmula



na forma ácido livre, sal parcial ou total,

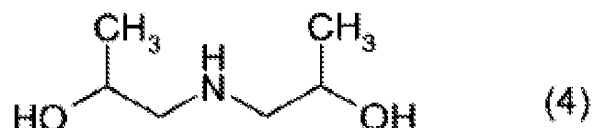
b) uma diamina com a fórmula



na forma ácido livre, sal parcial ou total,

e

c) diisopropanolamina com a fórmula



Como halogeneto cianúrico pode ser empregue o floreto, cloreto ou brometo. É preferido cloreto cianúrico.

Cada reacção pode ser realizada em meio aquoso, sendo o halogeneto cianúrico suspenso em água, ou num meio aquoso/orgânico, sendo o halogeneto cianúrico dissolvido num solvente tal como acetona. Cada amina pode ser introduzida sem diluição, ou sob a forma de uma solução ou suspensão aquosa. As aminas podem reagir por qualquer ordem, embora seja preferível reagir as aminas aromáticas primeiro. Cada amina pode reagir estequiometricamente, ou em excesso. Tipicamente as aminas aromáticas reagem estequiometricamente, ou em ligeiro excesso; diisopropanolamina é geralmente empregue num excesso de 5-30% acima de estequiometria.

Para substituição do primeiro halogéneo do halogeneto cianúrico, é preferível trabalhar a temperaturas entre 0 e 20°C, e sob condições de pH ácidas a neutrais, preferivelmente num pH de 2 a 7. Para substituição do

segundo halogéneo do halogeneto cianúrico, é preferível trabalhar a temperaturas entre 20 e 60°C, e sob condições fracamente ácidas a fracamente básicas, preferivelmente num pH de 4 a 8. Para substituição do terceiro halogéneo do halogeneto cianúrico, é preferível trabalhar a temperaturas entre 60 e 102°C, e sob condições fracamente ácidas a alcalinas, preferivelmente num pH de 7 a 10.

O pH de cada reacção é geralmente controlado pela adição de uma base apropriada, a escolha da base sendo ditada pela composição do produto desejado. Bases preferidas são, por exemplo, hidróxidos de metais alcalinos (e.g. lítio, sódio ou potássio), carbonatos ou bicarbonatos, ou aminas terciárias alifáticas e.g. trietanolamina ou triisopropanolamina. Quando é utilizada uma combinação de duas ou mais bases diferentes, as bases podem ser adicionadas numa ordem qualquer, ou ao mesmo tempo.

Quando é necessário ajustar o pH da reacção utilizando ácido, exemplos de ácidos que podem ser usados incluem ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido fórmico e ácido acético.

Soluções aquosas que contêm um ou mais compostos com a fórmula geral (1) podem ser dessalinizadas opcionalmente ou por filtração por membrana ou por uma sequência de precipitações seguida por dissolução utilizando uma base apropriada.

O processo de filtração por membrana preferido é o da ultrafiltração utilizando p.e. polissulfonas, flureto de polivinilideno, acetato de celulose ou membranas de filme fino.

EXEMPLOS

Os seguintes exemplos irão mostrar a presente invenção em mais detalhe. Se não indicado em contrário, "partes" significa "partes em peso" e "%" significa "% em peso".

Exemplo 1

Fase 1: 31,4 partes de sal monossódico do ácido anilina-2,5-dissulfónico são adicionadas a 150 partes de água e dissolvidas com a ajuda de uma solução de hidróxido de sódio a aproximadamente 30% a aproximadamente 25°C e um valor de pH de aproximadamente 8-9. A solução obtida é adicionada durante um período de tempo de aproximadamente 30 minutos a 18,8 partes de cloreto cianúrico disperso em 30 partes de água, 70 partes de gelo e 0,1 parte de um agente antiespuma. A temperatura é mantida abaixo de 5°C usando um banho de gelo/água e se necessário adicionando gelo à mistura reaccional. O pH é mantido a aproximadamente 4-5 usando uma solução de carbonato de sódio a aproximadamente 20%. No final da adição, o pH é aumentado para aproximadamente 6 utilizando uma solução de carbonato de sódio a aproximadamente 20% e continua-se a agitar a aproximadamente 0-5°C até finalização da reacção (3-4 horas).

Fase 2: 8,8 partes de bicarbonato de sódio são adicionadas à mistura reaccional. Uma solução aquosa, obtida dissolvendo sob azoto 18,5 partes de ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-dissulfónico em 80 partes de água com a ajuda de uma solução de hidróxido de sódio a aproximadamente 30% a aproximadamente 45-50°C e um valor de pH de aproximadamente 8-9, é adicionada em gotas à mistura reaccional. A mistura resultante é aquecida a aproximadamente 45-50°C até finalização da reacção (3-4 horas).

Fase 3: São então adicionadas 17,7 partes de diisopropanolamina e a temperatura é gradualmente aumentada até aproximadamente 85-90°C e mantida a esta temperatura até finalização da reacção (2-3 horas) enquanto o pH é mantido a aproximadamente 8-9 usando uma solução de hidróxido de sódio a aproximadamente 30%. A temperatura é então diminuída para 50°C e a mistura reaccional é filtrada e arrefecida a temperatura ambiente. É ajustado o título da solução para se obter uma solução aquosa de um composto com a fórmula (1) na qual $M = X = Na$ e $n = 6$ (0,125 mol/kg, 17,8%).

Exemplo 2

Uma solução aquosa de um composto com a fórmula (1) na qual $M = Na$, $X = K$ e $4,5 \leq n \leq 5,5$ (0,125 mol/kg, aproximadamente 18,0%) é obtida seguindo o mesmo procedimento que no exemplo 1 com a única diferença que é usada

uma solução de hidróxido de potássio a aproximadamente 30% em vez de uma solução de hidróxido de sódio a aproximadamente 30% na fase 3.

Exemplo 3

Uma solução aquosa de um composto com a fórmula (1) na qual $M = \text{Na}$, $X = \text{K}$ e $2,5 \leq n \leq 4,5$ (0,125 mol/kg, aproximadamente 18,3%) é obtida seguindo o mesmo procedimento que no exemplo 1 com a única diferença que é usado 10 partes de bicarbonato de potássio em vez de 8,8 partes de bicarbonato de sódio na fase 2 e é usado uma solução de hidróxido de potássio a aproximadamente 30% em vez de uma solução de hidróxido de sódio a aproximadamente 30% nas fases 2 e 3.

Exemplo 4

Uma solução aquosa de um composto com a fórmula (1) na qual $M = \text{Na}$, $X = \text{K}$ e $0 \leq n \leq 2,5$ (0,125 mol/kg, aproximadamente 18,8%) é obtida seguindo o mesmo procedimento que no exemplo 1 com a única diferença que é usado uma solução de hidróxido de potássio a aproximadamente 30% em vez de uma solução de hidróxido de sódio a aproximadamente 30% nas fases 1, 2 e 3, é usado uma solução de carbonato de potássio a aproximadamente 20% em vez de uma solução de carbonato de sódio a aproximadamente 20% na fase 1, e é usado 10 partes de bicarbonato de potássio em vez de 8,8 partes de bicarbonato de sódio na fase 2.

Exemplo 5

Uma solução aquosa de um composto com a fórmula (1) na qual $M = \text{Na}$, $X = \text{Li}$ e $4,5 \leq n \leq 5,9$ (0,125 mol/kg, aproximadamente 17,7%) é obtida seguindo o mesmo procedimento que no exemplo 1 com a única diferença que é usado uma solução de hidróxido de lítio a aproximadamente 10% em vez de uma solução de hidróxido de sódio a aproximadamente 30% na fase 3.

Exemplo 6

Uma solução aquosa de um composto com a fórmula (1) na qual $M = \text{Na}$, $X = \text{Li}$ e $2,5 \leq n \leq 4,5$ (0,125 mol/kg, aproximadamente 17,3%) é obtida seguindo o mesmo procedimento que no exemplo 1 com a única diferença que é usado 3,7 partes de carbonato de lítio em vez de 8,8 partes de bicarbonato de sódio na fase 2 e é usado uma solução de hidróxido de lítio a aproximadamente 10% em vez de uma solução de hidróxido de sódio a aproximadamente 30% nas fases 2 e 3.

Exemplo 7

Um composto com a fórmula (1), na qual $M = \text{H}$, é isolado por precipitação com ácido clorídrico concentrado da solução concentrada do composto com a fórmula (1) obtida no exemplo 1, seguido por filtração. O bolo de filtração é depois dissolvido numa solução aquosa de 7 equivalentes de

trietanolamina para se obter uma solução aquosa de um composto com a fórmula (1) na qual $M = \text{Na}$, $X = \text{trietanolamónio}$ e $1 \leq n \leq 3$ (0,125 mol/kg, aproximadamente 24,2%).

Exemplo 8

A solução de branqueamento óptico 8 é produzida misturando:

- uma solução aquosa que contém o composto com a fórmula (1) na qual $M = \text{Na}$, $X = \text{K}$ e $0 \leq n \leq 2,5$ produzida de acordo com o exemplo 4,

um álcool polivinílico com um grau de hidrólise de 85% e uma viscosidade de Brookfield de 3,4-4,0 mPa•s e

água

enquanto se aquece a 90-95°C, até se obter uma solução clara que permanece estável após arrefecimento a temperatura ambiente.

As partes de cada componente são selecionadas de forma a obter uma solução aquosa final 8 que compreende um composto com a fórmula (1) na qual $M = \text{Na}$, $X = \text{K}$ e $0 \leq n \leq 2,5$ produzida de acordo com o exemplo 4 numa concentração de 0,125 mol/kg e 2,5% de um álcool polivinílico com um grau de hidrólise de 85% e uma viscosidade de Brookfield de 3,4-4,0 mPa•s. O pH da solução 8 é de 8-9.

Aplicação dos exemplos 1 a 8

São preparadas composições de colagem adicionando uma solução aquosa de um composto com a fórmula (1) preparada de acordo com os exemplos 1 a 8 num intervalo de concentrações de 0 a 50 g/l (de 0 a aproximadamente 12,5 g/l de branqueador óptico) a uma solução aquosa, agitada, de cloreto de cálcio (35 g/l) e um amido iónico (50 g/l) (Penford Starch 260) a 60°C. A solução de colagem é arrefecida, depois vertida entre os rolos em movimento de uma prensa de colagem laboratorial e aplicada a uma folha base de papel comercial 75 g/m² AKD (dímero de alquil ceteno), cortada, branqueada. O papel tratado é seco durante 5 minutos a 70°C num secador de leito liso.

É permitido ao papel seco ser acondicionado, e depois é determinada a brancura CIE num espectrofotómetro Auto Elrepho calibrado. Os resultados estão listados na tabela 1.

Exemplo de comparação 1

São preparadas composições de colagem adicionando uma solução aquosa de Leucophor BCW de Clariant num intervalo de concentrações de 0 a 50 g/l (de 0 a aproximadamente 12,5 g/l de branqueador óptico) a uma solução aquosa, agitada, de cloreto de cálcio (35 g/l) e um amido iónico (50 g/l) (Penford Starch 260) a 60°C. A solução de colagem é arrefecida, depois vertida entre os rolos em

movimento de uma prensa de colagem laboratorial e aplicada a uma folha base de papel comercial 75 g/m² AKD (dímero de alquil ceteno), cortada, branqueada. O papel tratado é seco durante 5 minutos a 70°C num secador de leito liso.

É permitido ao papel seco ser acondicionado, e depois é determinada a brancura CIE num espectrofotómetro Auto Elrepho calibrado. Os resultados estão listados na tabela 1.

Tabela 1

Brancura CIE									
Conc. g/l	Exemplo de aplicação								Exemplo de comparação
	1	2	3	4	5	6	7	8	1
0	103,7	103,7	103,7	103,7	103,7	103,7	103,7	103,7	103,7
20	130,3	131,4	131,7	131,9	131,4	131,7	132,0	132,2	129,0
30	134,7	135,0	135,4	135,8	134,7	135,1	135,9	136,5	132,5
40	137,3	137,8	138,0	138,3	137,1	137,2	138,5	139,8	134,6
50	140,3	140,7	141,2	141,7	139,8	140,4	142,0	143,0	138,0

Os resultados na tabela 1 demonstram claramente o excelente efeito de branqueamento das composições da invenção.

A avaliação da imprimibilidade foi realizada com uma tinta de pigmento preto aplicada no papel utilizando uma vareta de estiragem e permitido secar.

A densidade óptica foi determinada utilizando um densitómetro óptico Ihara R710. Os resultados estão listados na tabela 2.

Tabela 2

		Densidade óptica
Folha de papel tratada de acordo com o exemplo de aplicação	2	1,02
	4	1,12
	7	1,06
Folha de papel tratada de acordo com o exemplo de comparação	1	1,02

Densidade óptica = $\log_{10} 1/R$ em que R = reflectância

Os resultados na tabela 2 mostram que a composição da invenção não tem efeito adverso na densidade de impressão da tinta.

Lisboa, 1 de Outubro de 2012

REIVINDICAÇÕES

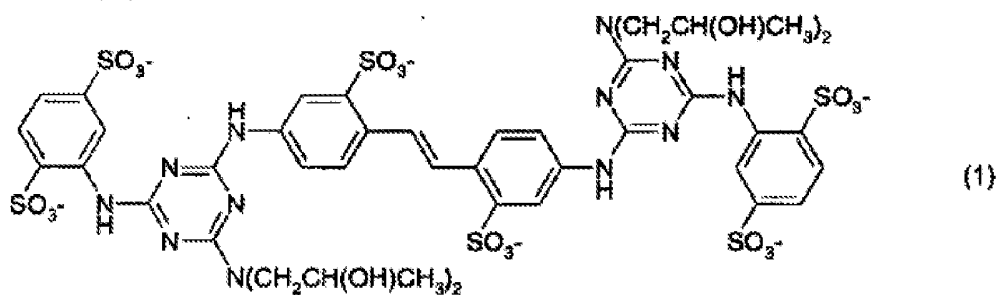
1. Composição de colagem para branqueamento óptico de substratos para impressão a jacto de tinta compreendendo

(a) pelo menos um ligante,

(b) pelo menos um sal metálico bivalente,

(c) água, e

(d) pelo menos um branqueador óptico com a fórmula (1)



na qual

M e X são idênticos ou diferentes e selecionados independentemente um do outro do grupo constituído por hidrogénio, um catião de metálico alcalino, amónio, amónio que é mono-, di- ou trissubstituído por um radical alquil C1-C4 linear ou ramificado, amónio que é mono-, di- ou

trissubstituído por um radical hidroxialquil C1-C4 linear ou ramificado, ou misturas dos ditos compostos e

n é um dígito entre 0 e 6, caracterizado por o dito sal metálico bivalente ser selecionado do grupo constituído por cloreto de cálcio, cloreto de magnésio, brometo de cálcio, brometo de magnésio, iodeto de cálcio, iodeto de magnésio, nitrato de cálcio, nitrato de magnésio, formiato de cálcio, formiato de magnésio, acetato de cálcio, acetato de magnésio, sulfato de cálcio, sulfato de magnésio, tiosulfato de cálcio ou tiosulfato de magnésio ou misturas dos ditos compostos.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, em que

M e X são idênticos ou diferentes e selecionados independentemente um do outro do grupo constituído por Na, K e trietanolamina, ou misturas dos ditos compostos e

n é um dígito entre 0 e 6.

3. Composição de acordo com a reivindicação 1, em que os sais metálicos bivalentes são cloreto de cálcio ou cloreto de magnésio ou misturas dos ditos compostos.

4. Composição de acordo com a reivindicação 1, em que a concentração do sal metálico bivalente na composição de colagem é entre 5 e 50 g/l.

5. Composição de acordo com a reivindicação 1, em que a concentração do branqueador óptico na composição de colagem é entre 2 e 12 g/l.

6. Composição de acordo com a reivindicação 1, em que a composição de colagem adicionalmente contém subprodutos formados durante a produção do branqueador óptico assim como outros aditivos de papel convencionais que são agentes de transporte, agentes antiespuma, emulsões de cera, corantes, sais inorgânicos, agentes solubilizantes, conservantes, agentes complexantes, agentes tensioactivos de colagem, agentes de ligação cruzada, pigmentos ou resinas especiais.

7. Composição de acordo com a reivindicação 1, em que a composição de colagem contém adicionalmente álcool polivinílico.

8. Processo de produção de uma composição de colagem de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, em que a solução do branqueador óptico e o sal metálico bivalente são adicionados a uma solução aquosa pré-formada do ligante a uma temperatura entre 20°C e 90°C.

9. Um substrato de papel que compreende

uma teia de fibras de celulose; e

uma composição de colagem de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7.

10. Processo para produzir um papel branqueado caracterizado por a superfície do papel ser tratada com a composição de colagem de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7.

11. Um processo para pôr à disposição uma imagem num substrato de papel, que compreende imprimir a imagem com uma tinta, pigmento ou tóner num substrato de papel que compreende uma teia de fibras de celulose e uma composição de colagem de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7.

Lisboa, 1 de Outubro de 2012

REFERÊNCIAS CITADAS NA DESCRIÇÃO

Esta lista de referências citadas pelo requerente é apenas para conveniência do leitor. A mesma não faz parte do documento da patente Europeia. Ainda que tenha sido tomado o devido cuidado ao compilar as referências, podem não estar excluídos erros ou omissões e o IEP declina quaisquer responsabilidades a esse respeito.

Documentos de patentes citadas na Descrição

- * US 6207256 B
- * WO 2007044228 A
- * WO 2008048265 A
- * WO 2007053681 A
- * WO 2008017623 A
- * US 20070277950 A
- * EP 884312 A
- * EP 899373 A
- * WO 02055646 A
- * WO 2006061399 A
- * WO 2007017336 A
- * WO 2007143182 A
- * US 20060185808 A
- * US 20070193707 A
- * EP 1775141 A
- * WO 02060883 A
- * WO 02077108 A

Literatura que não é de patentes citada na Descrição

- * **WERNER KÄSS; HORST BEHRENS.** Tracing Technique in Geohydrology. Taylor & Francis, 1988, 50
- * **G. A. SMOOK.** Handbook for Pulp & Paper Technologists. Angus Wilde Publications, 1992, 283-286
- * **G. A. SMOOK.** Handbook for Pulp & Paper Technologists. Angus Wilde Publications, 1992