



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 112019027836-2 A2



(22) Data do Depósito: 27/06/2018

(43) Data da Publicação Nacional: 07/07/2020

(54) **Título:** PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE MISTURA DE AGENTES QUELANTES, MISTURA DE AGENTES QUELANTES E MÉTODOS DE USO DOS MESMOS

(51) **Int. Cl.:** C07C 229/12; D21C 9/10; C07C 227/16.

(30) **Prioridade Unionista:** 30/06/2017 FI 20175632.

(71) **Depositante(es):** KEMIRA OYJ.

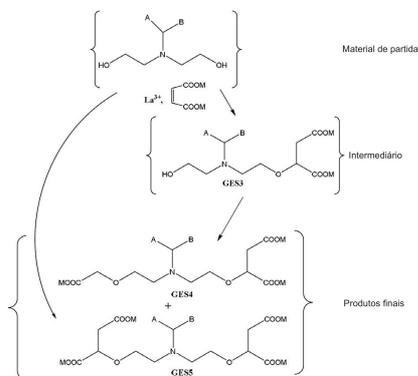
(72) **Inventor(es):** REIJO AKSELA; JONAS KONN; ANNA-MAIJA PERANDER; ANNA HAARALA; RIITTA ILMONIEMI; HANNA HOFFREN.

(86) **Pedido PCT:** PCT FI2018050505 de 27/06/2018

(87) **Publicação PCT:** WO 2019/002685 de 03/01/2019

(85) **Data da Fase Nacional:** 26/12/2019

(57) **Resumo:** A presente invenção refere-se a um processo para a preparação in situ de misturas de agentes quelantes por reações catalisadas de derivados de dietanol amina com ácido maleico e depois com ácido 2-halocarboxílico, a misturas de agentes quelantes e métodos usando esses agentes quelantes.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para  
**"PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE MISTURA DE AGENTES QUELANTES, MISTURA DE AGENTES QUELANTES E MÉTODOS DE USO DOS MESMOS".**

[001] A presente invenção refere-se a um processo para a preparação *in situ* de misturas de agentes quelantes por derivados de dietanol amina de reações catalisadas com ácido maleico e com ácido 2-halocarboxílico, a misturas de agentes quelantes e métodos utilizando esses agentes quelantes.

**Antecedentes**

[002] Nos licores de branqueamento de polpa, os íons de ferro e manganês devem ser presos por um agente quelante, inibindo assim esses íons de metal de catalisar a decomposição dos agentes de branqueamento, peróxido de hidrogênio ou ácidos peroxídicos. Como existe naturalmente uma alta concentração de íons de cálcio nos licores de branqueamento, um agente quelante que efetivamente quela cálcio seria consumido pelos íons de cálcio. Portanto, agentes quelantes para íons de ferro e manganês seletivamente complexos são desejados.

[003] WO 97/45396 divulga derivados de N-bis- e N-tris-[(1,2-dicarbóxi-etóxi)-etil]-amina incluindo ácido N-bis-[(1,2-dicarbóxi-etóxi)-etil]-aspártico (também chamado de dietóxi succinato de ácido aspártico ou AES) e o uso desses derivados como agentes quelantes de metais, especialmente em relação ao branqueamento de polpa. Estes derivados podem ser preparados reagindo di- ou trietanolamina com um sal de metal alcalino ou alcalinoterroso de ácido maleico na presença de um catalisador tal como compostos de lantanoides, um composto de níquel ou compostos de metais alcalinoterrosos, por exemplo, hidróxido de cálcio ou hidróxido de magnésio.

[004] Uma desvantagem com a síntese acima mencionada de,

por exemplo, AES é que a reação é relativamente lenta, o tempo de reação é de cerca de 12 a 16 horas, e que a reação não termina. Uma conversão típica que pode ser obtida de dietanol amina em produtos AES é de cerca de 60 a 70%. Também uma quantidade significativa de cerca de 40% em mol de dietanol amina (DEA) usada como material de partida é deixada sem reação.

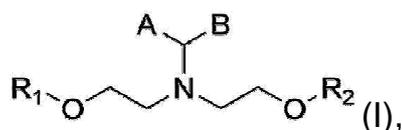
[005] Para complexar simultaneamente diferentes íons de metal em soluções aquosas, é essencial em muitas aplicações ter uma mistura de agentes quelantes com estrutura ligante diferente. Portanto, é necessário desenvolver um método para a preparação de misturas de agentes quelantes *in situ* na mesma mistura de reação. Além disso, há uma necessidade contínua de um processo em que os materiais de partida sejam eficientemente convertidos em agentes quelantes.

### **Sumário da Invenção**

[006] De acordo com a presente invenção, verificou-se surpreendentemente que os grupos de hidroxila livres de bis-(2-hidroxietil)glicina ou bis-(2-hidroxietil)metil-glicina ou sais dos mesmos podem ser fácil e efetivamente convertidos em outros ingredientes pela adição de um maleato à reação contendo um catalisador de lantanoide para produzir um derivado de aminoácido substituído por grupos de ácido succínico.

[007] Verificou-se agora surpreendentemente que misturas de agentes quelantes com um esqueleto de dietanol amina podem ser efetivamente preparadas por reação catalisada por lantanoides de bis-(2-hidroxietil)glicina ou bis-(2-hidroxietil)metil glicina, ou sais dos mesmos com um maleato seguido de uma reação subsequente catalisada por lantanídeo com um ácido 2-halocarboxílico.

[008] O primeiro aspecto da invenção é um processo para a preparação de mistura de agentes quelantes compreendendo um composto de Fórmula (I)



[009] em que A é H ou metila, B é um ácido carboxílico ou um sal do mesmo, e R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> são H. De acordo com a invenção, o referido método compreende a reação dos grupos de hidroxila de um composto tendo uma fórmula geral (I) em que A é H ou metila, B é um ácido carboxílico ou um sal do mesmo e R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> são H com ácido maleico ou um sal do mesmo em condições alcalinas na presença de um catalisador de lantanoide para formar uma mistura compreendendo compostos

[0010] a. tendo uma fórmula geral (I) em que A é H ou metila, B é um grupo de ácido carboxílico ou um sal do mesmo e R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> são grupos de ácido succínico ou sais dos mesmos, e

[0011] b. tendo uma fórmula geral (I) em que A é H ou metila, B é um grupo de ácido carboxílico ou um sal do mesmo, e um de R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> é um grupo de ácido succínico ou um sal do mesmo, e o outro é um grupo de hidroxila não reagida

[0012] seguido pela adição de um ácido 2-halocarboxílico ou um sal do mesmo que reaja com intermediários contendo grupos de hidroxila não reagida para formar uma mistura compreendendo os compostos de fórmula geral (I)

[0013] a. tendo uma fórmula geral (I) em que A é H ou metila, B é um grupo de ácido carboxílico ou um sal do mesmo e R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> são grupos de ácido succínico ou sais dos mesmos (GES5), e

[0014] b. tendo uma fórmula geral (I) em que A é H ou metila, B é um grupo de ácido carboxílico ou um sal do mesmo, e um de R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> é um grupo de ácido succínico ou um sal do mesmo, e o outro é um grupo de carboximetila ou 1-carboxietila ou um sal dos mesmos (GES4).

[0015] O segundo aspecto desta invenção é uma mistura de

agentes quelantes obtidos como descrito aqui.

[0016] O terceiro aspecto desta invenção é uma mistura de agentes quelantes. De acordo com a invenção, a referida mistura compreende pelo menos 50% (p/p) de GES5 e pelo menos 3% (p/p) de GES3.

[0017] O quarto aspecto desta invenção é um método de quelar metais contactando a mistura aqui descrita com uma pasta fluida aquosa que compreende os metais.

[0018] O quinto aspecto desta invenção é um método de branqueamento de polpa que compreende o tratamento da polpa com a mistura aqui descrita ou a adição da mistura aqui descrita à fase de branqueamento.

### **Breve Descrição das Figuras**

[0019] A Figura 1 mostra um esquema de reação simplificado para uma possível modalidade da presente invenção. Na figura 1, A é H ou metila, B é um ácido carboxílico ou um sal do mesmo e M é H ou um íon de metal. O HA é um ácido 2-halocarboxílico.

### **Descrição Detalhada**

[0020] Como aqui utilizada, a expressão "uma mistura de agentes quelantes" significa uma mistura compreendendo pelo menos dois agentes quelantes diferentemente substituídos sintetizados a partir de bis-(2-hidroxietil)glicina ou bis-(2-hidroxietil)metil glicina.

[0021] Maleato como aqui utilizado significa ácido maleico ou um sal do mesmo.

[0022] Como aqui utilizado, a expressão intermediário(s) significa compostos tendo um esqueleto de dietanol amina e uma fórmula geral (I) em que pelo menos um de  $R_1$  ou  $R_2$  é um grupo de ácido succínico, A é H ou metila, B é um ácido carboxílico ou um sal do mesmo e o composto contém pelo menos um grupo de hidroxila não reagida / livre.

[0023] Como aqui utilizado, a expressão grupo de ácido succínico significa um substituinte formado na adição de Michael de um maleato a um grupo de hidroxila incluindo ácidos carboxílicos e sais dos mesmos.

[0024] Como aqui utilizado, o termo ácido 2-halocarboxílico significa ácidos carboxílicos saturados substituídos por um átomo de halogênio na posição 2. O ácido carboxílico é preferivelmente ácido acético ou ácido propiônico. O halogênio é preferivelmente bromo ou cloro.

[0025] Como aqui utilizado, o termo equilíbrio significa um equilíbrio químico comum de uma reação.

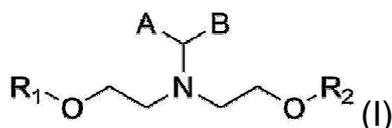
[0026] Um método para a preparação de misturas de agentes quelantes *in situ* é descrito aqui. Este método realiza a conversão da maioria dos materiais de partida em agentes quelantes. Uma mistura compreendendo agentes quelantes com capacidade diferente para cátions metálicos complexos é muitas vezes vantajosa para uma desativação completa dos íons de metal em, por exemplo, aplicações de branqueamento de polpa. Além disso, é economicamente e ambientalmente vantajoso ter os materiais de partida da síntese do agente quelante reagidos o mais completamente possível para formar produtos de reação úteis. Além disso, a mistura compreendendo produtos obtidos usando o método aqui descrito é essencialmente livre de dietanol amina que pode formar nitrosaminas prejudiciais ou tóxicas. A composição das moléculas do complexo de metal pode ser facilmente ajustada variando as proporções dos reagentes utilizados na síntese das misturas de agentes quelantes.

[0027] A capacidade de complexação de metais de misturas de agentes quelantes é geralmente melhor do que a capacidade de complexação de agentes quelantes individuais. Isso é notado especialmente nas aplicações de branqueamento de celulose, onde os

íons de ferro, manganês, cálcio e magnésio estão presentes no licor de branqueamento.

[0028] Em comparação com os agentes quelantes tradicionalmente utilizados, como o ácido de etilenodiamina tetra-acético (EDTA) e o ácido de dietilenotriamina penta-acético (DTPA), os agentes quelantes preparados pelo método descrito aqui são mais biodegradáveis. Alguns dos compostos obtidos por este método são facilmente biodegradáveis (por exemplo, EDDS de ácido de etilenodiamina dissuccínico e IDS de ácido iminodissuccínico) e geralmente os ácidos policarboxílicos originados pela dietanol amina são pelo menos inerentemente biodegradáveis.

[0029] Um aspecto da presente invenção é um processo para a preparação de mistura de agentes quelantes compreendendo um composto de Fórmula (I)



[0030] O referido processo compreende a reação dos grupos de hidroxila de um composto tendo uma fórmula geral (I) em que A é H ou metila, B é um ácido carboxílico ou um sal do mesmo e R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> são H com ácido maleico ou um sal do mesmo em condições alcalinas na presença de um catalisador de lantanoide para formar uma mistura compreendendo compostos

[0031] a. tendo uma fórmula geral (I) em que A é H ou metila, B é um grupo de ácido carboxílico ou um sal do mesmo, e R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> são grupos de ácido succínico ou sais dos mesmos (GES5 ou MGES5), e

[0032] b. tendo uma fórmula geral (I) em que A é H ou metila, B é um grupo de ácido carboxílico ou um sal do mesmo, e um de R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> é um grupo de ácido succínico ou um sal do mesmo, e o outro é um grupo de hidroxila não reagida (GES3 ou MGES3)

[0033] seguido pela adição de um ácido 2-halocarboxílico ou um

sal do mesmo que reaja com intermediários contendo grupos de hidroxila não reagida para formar uma mistura compreendendo os compostos de fórmula geral (I)

[0034] a. tendo uma fórmula geral (I) em que A é H ou metila, B é um grupo de ácido carboxílico ou um sal do mesmo, e  $R_1$  e  $R_2$  são grupos de ácido succínico ou sais dos mesmos (GES5 ou MGES5), e

[0035] b. tendo uma fórmula geral (I) em que A é H ou metila, B é um grupo de ácido carboxílico ou um sal do mesmo, e um de  $R_1$  e  $R_2$  é um grupo de ácido succínico ou um sal do mesmo, e o outro é um grupo de carboximetila ou 1-carboxietila ou um sal dos mesmos (GES4 ou MGES4).

[0036] Neste contexto, a expressão "grupo de carboximetila ou 1-carboxietila ou um sal dos mesmos" significa grupo de ácido monocarboxílico (ou um sal do mesmo) derivado da reação de um grupo de hidroxila ou grupo de amina secundária com um ácido 2-haloalquilcarboxílico ou um sal do mesmo.

[0037] Em uma modalidade, a bis-(2-hidroxiethyl)glicina ou a bis-(2-hidroxiethyl)metil glicina é formada por reação da dietanol amina com um ácido 2-halocarboxílico ou um sal do mesmo.

[0038] Em uma modalidade, a reação continua até que a mistura de reação contenha ainda compostos tendo uma fórmula geral (I) em que A é H ou metila, B é um grupo de ácido carboxílico ou um sal do mesmo,  $R_1$  é um grupo de ácido succínico ou um sal do mesmo e  $R_2$  é um grupo de hidroxila (GES 3 ou MGES3).

[0039] Em uma modalidade, o ácido 2-halocarboxílico usado na reação é ácido bromo ou cloroacético, preferivelmente ácido 2-cloroacético. Em outra modalidade, o ácido 2-halocarboxílico é ácido 2-cloro ou 2-bromopropiônico, preferivelmente ácido 2-cloropropiônico.

[0040] Os materiais de partida contendo cloro são preferidos devido às dificuldades na reciclagem do ácido bromídrico formado na

reação. Além disso, produtos secundários contendo bromo colorido são formados os quais são indesejáveis em aplicações de polpa.

[0041] A reação não catalisada de ácidos 2-halocarboxílicos com um grupo de amino é conhecida na literatura. Esta reação é geralmente realizada em uma solução aquosa alcalina. Reações secundárias, por exemplo, hidrólise de ácido 2-halocarboxílico aos respectivos ácidos 2-hidróxi carboxílicos também são bem conhecidas. Uma conversão dos grupos de hidroxila não reagida dos intermediários de agente quelante por alquilação não catalisada após a reação incompleta resulta em uma reação lenta e incompleta. A alquilação de grupos de hidroxila com ácidos 2-halocarboxílicos geralmente requerem bases fortes e, novamente, as reações ocorrem incompletamente.

[0042] As adições de Michael catalisadas por lantanoides de grupos de hidroxila a maleato são conhecidas na literatura passada. Foi agora surpreendentemente descoberto que é possível converter os grupos de hidroxila livres em uma mistura complexa de ácidos policarboxílicos nos respectivos derivados de ácido succínico por uma adição catalisada por lantanoides do grupo de hidroxila com ácido 2-halocarboxílico. Os esforços anteriores dos inventores para converter derivados de dietanol amina nos correspondentes derivados de carboximetila O-alquilados falharam quando ácidos 2-haloalquilcarboxílicos foram utilizados na ausência de um catalisador de lantanoide.

[0043] A série de lantanoides (anteriormente denominada lantanídeo) compreende os quinze elementos com números atômicos de 57 a 71. Os catalisadores de lantanoides preferidos são lantânio (La), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), európio (Eu), disprósio (Dy), Érbio (Er) e itérbio (Yb). Os elementos da série de lantanoides podem ser utilizados na forma de óxidos ou sais, incluindo carbonatos,

nitratos, cloretos, maleatos e octanoatos.

[0044] Os íons / sais residuais de lantanídeo são removidos da mistura de reação por métodos conhecidos na literatura. Tais métodos podem ser precipitação como carbonatos ou oxalatos seguidos pela remoção do precipitado por filtração ou centrifugação.

[0045] Em uma modalidade, o catalisador é um catalisador de lantanoide incluindo óxido de lantânio (III) e sais de lantânio (III), como carbonato de lantânio, maleato de lantânio, nitrato de lantânio, cloreto de lantânio ou octanoato de lantânio. As adições de Michael de grupos de amino a maleato prosseguem até certo ponto sem um catalisador. Os lantanoides também catalisam a hidroaminação de maleatos. O tempo de reação da adição de maleato, por exemplo, à etilenodiamina, foi reduzido de 16 horas para uma hora usando lantanoides como catalisadores.

[0046] As reações descritas aqui são catalisadas por um catalisador de lantanoide. Portanto, não há necessidade de remover ou alterar o catalisador durante o processo. No entanto, na modalidade, o catalisador de lantanoide é gradualmente adicionado à mistura durante o processo (reações), a fim de aumentar ainda mais o rendimento.

[0047] Em uma modalidade, a razão molar inicial do catalisador de lantanoide para bis-(2-hidroxi)etil)glicina ou bis-(2-hidroxi)etil)metil glicina está entre 0,5:1 e 1,5:1. A quantidade relativamente grande de catalisador é necessária, pois parte do lantanídeo é quelada pelos produtos formados.

[0048] Em uma modalidade, a razão de ácido maleico adicionado ou um sal do mesmo para bis-(2-hidroxi)etil)glicina ou bis-(2-hidroxi)etil)metil glicina é de 1,5:1 a 2,5:1, preferivelmente 2:1. Tais proporções permitem a conversão completa de grupos de hidroxila não reagida e aminas secundárias em grupos de ácido carboxílico.

[0049] Em uma modalidade da invenção, a bis-(2-hidroxi)etil)glicina ou a bis-(2-hidroxi)etil)metil glicina é sintetizada a partir de dietanol amina e um ácido 2-halocarboxílico, preferivelmente ácido 2-cloroacético ou ácido 2-cloropropiônico.

[0050] Um possível esquema de reação simplificado é ilustrado na figura 1. Na figura 1, A é H ou metila, B é um ácido carboxílico ou um sal do mesmo e M é H ou um íon de metal. O HA é um ácido 2-halocarboxílico.

[0051] Em uma modalidade possível, a dietanol amina é reagida primeiro com ácido 2-clorocarboxílico em uma reação catalisada por lantanídeo para formar bicina, seguida de uma adição catalisada por lantanídeo de maleato à bicina para formar uma mistura de dietóxi succinato de glicina (GES5) e ácido 2-(2-((carboximetil)(2-hidroxi)etil)-amino)etóxi)succínico (GES3), seguido de uma adição catalisada por lantânio de O-alkilação de (GES3) para ácido 2-(2-((2-(carboximetóxi)etil)(carboximetil)-amino)etóxi)succínico (GES 4).

[0052] A razão molar inicial do catalisador de lantanoide para maleato é preferivelmente entre 1:1,5 a 1:5, mais preferivelmente entre 1:3 e 1:4. A expressão "razão molar inicial" neste documento significa a razão quando a reação entre intermediários que não reagidos contendo grupos de hidroxila e é iniciada, isto é, quando o referido maleato é adicionado à mistura de reação.

[0053] Após a conclusão da reação, o catalisador é separado usando métodos conhecidos dentro do campo. O catalisador pode ser separado da mistura de reação por precipitação como um carbonato pela adição de um sal de carbonato ou dióxido de carbono, ou como precipitação como um oxalato pela adição de ácido oxálico. A precipitação formada pode ser separada por filtração ou centrifugação seguida pela coleta do sobrenadante.

[0054] Os componentes individuais (intermediários ou produtos de

reação final) da mistura são preferivelmente obtidos como sais de metais alcalinos ou sais de metais alcalinoterrosos, mas os componentes também podem ser obtidos na forma de ácido ou podem ser convertidos de sais em ácidos.

[0055] A presente divulgação se refere também a uma mistura de agentes quelantes obtidos pelo processo descrito aqui.

[0056] Além disso, a presente divulgação refere-se a uma mistura de agentes quelantes compreendendo pelo menos GES5 e GES4. Em uma modalidade, a mistura compreende pelo menos 50% (p/p) de GES5 e pelo menos 2% (p/p) de GES4. Em uma modalidade, a mistura compreende ainda GES3. Em uma modalidade, a quantidade de GES3 é de pelo menos 2% (p/p).

[0057] A tabela abaixo mostra uma composição ilustrativa da mistura descrita aqui.

Tabela 1.

	% p/p a partir da matéria seca
GES3	3 a 12
GES4	2 a 6
GES5	50 a 95

[0058] Quando compostos de oxigênio ou peróxido são usados no branqueamento de polpa, é importante remover os metais de transição da fibra antes do branqueamento, pois os íons dos metais de transição catalisam a decomposição dos compostos de peróxidos, formando compostos radicais. Como consequência dessas reações, as propriedades de resistência e brilho da fibra são deteriorados. A decomposição do peróxido de hidrogênio é catalisada por metais de transição; ferro, manganês e cobre são de particular importância no branqueamento de polpa. O uso de agentes quelantes para remover alguns desses íons de metal da polpa antes da adição de peróxido permite que o peróxido seja usado com mais eficiência. Um agente

quelante pode ser usado diretamente no branqueamento para desativar os íons de metal ou como pré-tratamento antes do branqueamento. Este é especialmente o caso quando é utilizado um branqueamento com peróxido de vários estágios.

[0059] A presente divulgação se refere também a um método de quelar metais contactando uma mistura de agentes quelantes aqui descritos com uma pasta fluida aquosa que compreende os metais.

[0060] A presente divulgação se refere também a um método de branqueamento de polpa compreendendo o tratamento da polpa por uma mistura de agentes quelantes aqui descritos ou adicionando a mistura aqui descrita ao estado de branqueamento.

[0061] Deve ser entendido que as modalidades fornecidas na descrição acima são apenas para fins ilustrativos e que várias alterações e modificações são possíveis dentro do escopo da divulgação. Também deve ser entendido que a terminologia empregada aqui é para fins de descrição e não deve ser considerada como limitativa. As características descritas aqui como modalidades separadas também podem ser fornecidas em combinação em uma única modalidade. Também várias características descritas aqui no contexto de uma única modalidade, também podem ser fornecidas separadamente ou em qualquer subcombinação adequada.

[0062] A invenção é descrita abaixo com a ajuda de exemplos. Os exemplos são dados apenas para fins ilustrativos e não limitam o escopo da invenção.

## **Exemplos**

### **Exemplo 1**

[0063] A solução de ácido maleico foi preparada dissolvendo anidrido maleico (16,77 g, 0,17 mol) em 80 g de água e permitindo que a temperatura da mistura de reação aumentasse até 50 °C, óxido de lantânio (9,12 g, 0,028 mol) foi dissolvido para a solução de ácido

maleico a 50 °C. Bicina (13,87 g, 0,085 mol) foi adicionada à mistura de reação e hidróxido de sódio (0,285 mol, 22,80 g) foi adicionado à mistura de reação.

[0064] A mistura de reação foi agitada por 3 horas a 90-95 °C, resfriada a 50 °C e dividida em duas porções iguais A e B.

[0065] O catalisador de lantânio foi precipitado a partir da porção do produto de reação A. O produto da reação foi analisado por cromatografia em fase gasosa como derivados de silila. As concentrações finais dos ingredientes efetivos foram (% p/p da matéria seca):

Tabela 2.

	% p/p a partir da matéria seca
GES3	12,22
GES4	0
GES5	79,69

### Exemplo 2

[0066] O produto da reação, porção A, após precipitação do catalisador, foi tratado com ácido 2-cloroacético (1,03 g, 0,011 mol) e a mistura de reação foi aquecida a 80 °C por 1 hora. O produto da reação foi analisado por cromatografia em fase gasosa como derivados de silila. As concentrações finais dos ingredientes efetivos foram (% p/p da matéria seca):

Tabela 3

	% p/p a partir da matéria seca
GES3	12,31
GES4	0
GES5	79,59

### Exemplo 3

[0067] O produto de reação, porção B, ainda contendo o catalisador de lantânio, foi tratado com ácido 2-cloroacético (1,03 g,

0,011 mol) e a mistura de reação foi aquecida a 80 °C por 1 hora. O produto da reação foi analisado por cromatografia gasosa como derivados de silila. As concentrações finais dos ingredientes efetivos foram (% p/p da matéria seca):

Tabela 4

	% p/p a partir da matéria seca
GES3	7,32 %
GES4	4,53 %
GES5	78,64 %

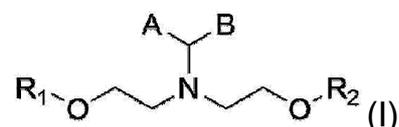
[0068] Exemplo 1 mostra claramente que a adição de Michael catalisada por lantânio pode não estar completa para produzir apenas o agente quelante eficaz GES5. O produto da reação ainda contém GES3, um produto da reação de uma bicina parcialmente reagida.

[0069] Exemplo 2 mostra que a alquilação de GES3 a GES 4 não ocorre por adição de ácido 2-halocarboxílico na ausência de um catalisador de lantânio.

[0070] Exemplo 3 mostra que quando o ácido 2-halocarboxílico é adicionado na presença de catalisador de lantânio, ocorre a alquilação do grupo de hidroxila livre de GES3 e é produzido GES4. Portanto, a porcentagem dos agentes quelantes efetivos GES 4 e GES5 é 83,16% aumentada em quase 5 por cento. Deve-se notar que essa reação não é otimizada. Ao otimizar as condições da reação, a reação de alquilação com O-alquilação deve prosseguir até a conclusão.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de mistura de agentes quelantes caracterizado pelo fato de que compreende um composto de Fórmula (I)



que compreende a reação dos grupos de hidroxila de um composto tendo uma fórmula geral (I) em que A é H ou metila, B é um ácido carboxílico ou um sal do mesmo, e R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> são H com ácido maleico ou um sal do mesmo em condições alcalinas na presença de um catalisador de lantanoide para formar uma mistura que compreende compostos

a. tendo uma fórmula geral (I) em que A é H ou metila, B é um grupo de ácido carboxílico ou um sal do mesmo, e R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> são grupos de ácido succínico ou sais dos mesmos, e

b. tendo uma fórmula geral (I) em que A é H ou metila, B é um grupo de ácido carboxílico ou um sal do mesmo, e um de R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> é um grupo de ácido succínico ou um sal do mesmo, e o outro é um grupo de hidroxila não reagida

seguido pela adição de um ácido 2-halocarboxílico ou um sal do mesmo que reaja com intermediários contendo grupos de hidroxila não reagida para formar uma mistura compreendendo os compostos de fórmula geral (I)

a. tendo uma fórmula geral (I) em que A é H ou metila, B é um grupo de ácido carboxílico ou um sal do mesmo, e R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> são grupos de ácido succínico ou sais dos mesmos (GES5), e

b. tendo uma fórmula geral (I) em que A é H ou metila, B é um grupo de ácido carboxílico ou um sal do mesmo, e um de R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> é um grupo de ácido succínico ou um sal do mesmo, e o outro é um grupo de carboximetila ou 1-carboxietila ou um sal dos mesmos

(GES4).

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a referida mistura contém ainda compostos tendo uma fórmula geral (I) em que A é H ou metila, B é um grupo de ácido carboxílico ou um sal do mesmo, R<sub>1</sub> é um grupo de ácido succínico ou um sal do mesmo e R<sub>2</sub> é um grupo de hidroxila (GES 3).

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o ácido 2-halocarboxílico é ácido bromo ou cloroacético, preferivelmente ácido 2-cloroacético.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o ácido 2-halocarboxílico é um ácido 2-cloro ou 2-bromopropiônico, preferivelmente ácido 2-cloropropiônico.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o referido catalisador é um catalisador de lantanoide incluindo óxido de lantânio (III) e sais de lantânio (III), tais como carbonato de lantânio, maleato de lantânio, nitrato de lantânio, cloreto de lantânio ou octanoato de lantânio.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a razão molar inicial do catalisador de lantanoide para bis-(2-hidroxietil)glicina ou bis-(2-hidroxietil)metil glicina está entre 0,5:1 e 1,5:1

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a razão de ácido maleico adicionado ou um sal do mesmo para bis-(2-hidroxietil)glicina ou bis-(2-hidroxietil)metil glicina é de 1,5:1 a 2,5:1, de preferência 2:1.

8. Mistura de agentes quelantes caracterizada pelo fato de

que é obtida pelo processo como definido nas reivindicações 1 a 7.

9. Mistura de agentes quelantes caracterizada pelo fato de que compreende pelo menos 50% (p/p) de GES5 e pelo menos 3% (p/p) de GES3.

10. Método de quelar metais caracterizado pelo fato de que contata uma mistura de agentes quelantes obtida pelo processo como definido nas reivindicações 1 a 7 ou a mistura como definida na reivindicação 9 com pasta aquosa compreendendo os metais.

11. Método de branqueamento de polpa, caracterizado pelo fato de que compreende tratar a polpa pela mistura de agentes quelantes obtida pelo processo como definido nas reivindicações 1 a 7 ou pela mistura como definida na reivindicação 9 ou pela adição da mistura de agentes quelantes obtida pelo processo como definido nas reivindicações 1 a 7 ou pela mistura como definida na reivindicação 9 ao estado de branqueamento.

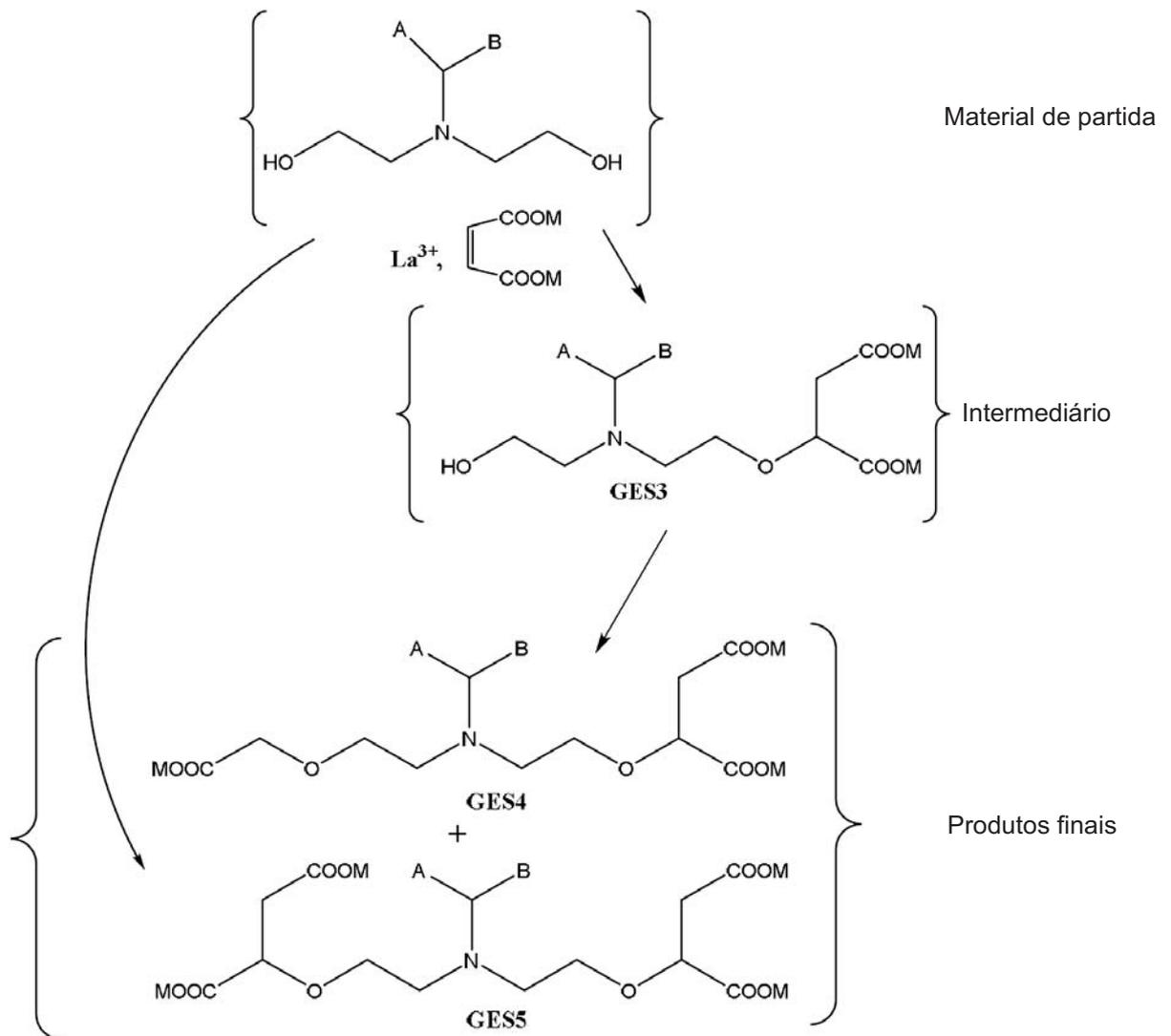


Fig. 1

## RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE MISTURA DE AGENTES QUELANTES, MISTURA DE AGENTES QUELANTES E MÉTODOS DE USO DOS MESMOS"**.

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação *in situ* de misturas de agentes quelantes por reações catalisadas de derivados de dietanol amina com ácido maleico e depois com ácido 2-halocarboxílico, a misturas de agentes quelantes e métodos usando esses agentes quelantes.