



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0612341-4 B1

(22) Data do Depósito: 26/04/2006

(45) Data de Concessão: 19/06/2018



(54) Título: POLÍMERO ESTRUTURADO SOLÚVEL EM ÁGUA, E MÉTODO PARA INCREMENTAR A RESISTÊNCIA A SECO DE PAPEL

(51) Int.Cl.: C08F 220/56; C08F 220/34; D21H 21/18; D21H 17/37; D21H 17/45

(30) Prioridade Unionista: 03/05/2005 US 11/120,878

(73) Titular(es): NALCO COMPANY

(72) Inventor(es): PIOUS KURIAN; PETER E. REED; MICHAEL R. ST. JOHN; WINSTON SU;
JEFFREY R. CRAMM

POLÍMERO ESTRUTURADO SOLÚVEL EM ÁGUA, E MÉTODO PARA INCREMENTAR A RESISTÊNCIA A SECO DE PAPEL

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção refere-se a materiais e métodos para a preparação de polímeros solúvel em água estruturados do peso molecular estejo compacto elevado. Estes polímeros são particularmente úteis na indústria fazendo de papel.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] Os polímeros e os copolímeros estruturados têm atraído um excesso atenção considerável nas últimas décadas devido às propriedades novas e melhoradas dos polímeros resultantes. O termo "estruturado", tal como aqui empregado com respeito aos polímeros sintéticos, presta-se a designar polímeros não-lineares.

[003] Polímeros tais como os polímeros de acrilamida são utilizados por todo o processo de fabricação de papel como agentes de resistência a seco, agentes de drenagem, auxiliares de retenção, coagulantes, dispersantes, etc. A resistência a seco é uma propriedade importante, a qual deve ser satisfeita em algum nível mínimo para satisfazer o uso final para produtos de papel e de papelão. Os polímeros que contêm acrilamida são bem conhecidos na indústria de papel para a obtenção de resistência a seco. Os polímeros lineares de acrilamida que têm uma faixa de peso molecular médio ponderal de aproximadamente 50.000 até um pouco mais do que 5.000.000 têm sido utilizados convencionalmente como agentes de resistência a seco. Os exemplos comerciais à base de acrilamida existentes incluem o copolímero de ácido acrílico (AA)/acrilamida (AcAm), o

cloreto de dialil dimetil amônio (DADMAC)/AcAm glioxilado, e um polímero anfotérico composto por AcAm/ácido itacônico/metacrilato de dimetil amônio metila (DMAEM)/cloreto de benzila de acrilato de dimetil amônio metila quaternário (DMAEA BCQ). Esses agentes de resistência a seco comerciais apresentam vários inconvenientes incluindo problemas na manipulação, problemas no processo da máquina de fabricação de papel, ou resistência a seco inadequado. As demandas na indústria de papel moderna resultaram na necessidade de agentes de resistência a seco incrementados. Além de permitir que os fabricantes de papel obtenham as suas especificações de resistência do produto, o aditivo de resistência a seco permite que os fabricantes de papel reduzam o peso base, substituam a fibra de baixo custo, aumentem o carregamento da carga, aumentem as velocidades da máquina e modifiquem as propriedades da folha.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

[004] É apresentado um polímero estruturado solúvel em água que tem um peso molecular médio ponderal de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 5.000.000. Este polímero é obtido através da polimerização de um ou mais monômeros ou polímeros insaturados que contêm amina. A reação de polimerização é uma mistura de reação de pelo menos um dos grupos que contêm amina que compreendem aminas primárias, secundárias ou terciárias etilenicamente insaturadas e as misturas destas, um polímero pré-formado que compreende uma amina secundária ou terciária; e, opcionalmente, pelo menos um dentre acrilamida ou metacrilamida. O polímero estruturado resultante tem um coeficiente de conformação aparente de aproximadamente 0,40 ou menos em uma solução de nitrato de

sódio, medido a um pH de aproximadamente 3 e uma solubilidade maior ou igual a aproximadamente 8 0% tal como determinado por técnicas de SEC/MALLS.

[005] Uma série de polímeros estruturados solúveis em água é derivada da reação de polimerização de monômeros que compreendem um ou mais grupos que contêm amina. Um polímero estruturado solúvel em água de elevado peso molecular é obtido da polimerização de um ou mais monômeros de amina etilenicamente insaturados.. Um terpolímero não baseado em acrilamida foi obtido a partir de componentes do copolímero de monoalilamina (MAA), dialilamina (DAA) e trialilamina (TAA) e misturas destas.

[006] Um polímero estruturado solúvel em água de elevado peso molecular à base de acrilamida é obtido da polimerização de acrilamida e um ou mais monômeros de amina etilenicamente insaturados. Por exemplo, uma mistura de reação pode conter acrilamida (AcAm) e metacrilato de dimetil aminoetila (DMAEM), resultando em copolímeros estruturados de AcAm/DMAEM.

[007] Os componentes de polímero que compreendem um polímero pré-formado ao qual a acrilamida foi enxertada resultam em um outro tipo de polímero estruturado. Os polímeros pré-formados incluem, mas sem ficar a eles limitados, poli(amidoamina) ou copolímero de cloreto de dimetil amônio (DADMAC)/dimetil aminopropil metacrilamida (DMAPMA).

[008] Os polímeros estruturados são úteis como aditivo de resistência a seco incrementado para o processo de fabricação de papel. As características dos polímeros de resistência a seco estruturados são identificadas por:

- a) um peso molecular médio ponderal de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 5.000.000;
- b) um coeficiente de conformação aparente de aproximadamente 0,40 ou menos em uma solução de nitrato de sódio que tem um pH de aproximadamente 3; e
- c) uma solubilidade igual ou maior do que aproximadamente 80% tal como determinado pela técnica de SEC/MALLS.

[009] Os agentes de resistência a seco incluem, mas sem ficar a eles limitados, comonômeros de (a) acrilamida; e (b) um ou mais monômeros etilenicamente insaturados. Os monômeros incluem, mas sem ficar a eles limitados, metacrilato de dimetil aminoetila (DMAEM), acrilato de dimetil aminoetila (DMAEA), dimetil aminopropil metacrilamida (DMAPMA), e dimetil aminopropil acrilamida (DMAPAA), e os sais dos mesmos.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A. Definições

[010] Conforme aqui empregado, os termos indicados abaixo se prestam a designar o que segue:

[011] "Aproximadamente" é igual a, maior ou menor do que duas unidades digitais em um ou outro lado do número de referência.

[012] O "polímero estruturado" refere-se a um polímero não-linear compacto com ramificação controlada tal como preparado pelo processo de polimerização aqui descrito, cuja estrutura inclui qualquer desvio da linearidade na cadeia do polímero da cadeia principal.

[013] "Uma amina primária, secundária ou terciária etilenicamente insaturada" refere-se aos compostos

que contêm amina que têm ligações duplas de carbono-carbono que são reativas para a polimerização de radical livre.

[014] "Monômero" refere-se a um composto alílico, vinílico ou acrílico polimerizável.

[015] "Um polímero pré-formado que compreende uma amina secundária ou terciária" é uma cadeia principal do polímero que contém grupos amina.

[016] O "peso molecular médio ponderal" refere-se à média do peso molecular do polímero determinada pela medição de dispersão de luz estática, especificamente pela técnica de Cromatografia de Exclusão de Tamanho/Dispersão de Luz Laser Multiangular (SEC/MALLS). O presente polímero estruturado tem um peso molecular médio ponderal de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 5.000.000.

[017] O "coeficiente de conformação aparente" é definido pela inclinação da curva logarítmica dupla (o raio da raiz quadrada médio versus o peso molecular do polímero) obtido do software de ASTRA (Wyatt Technology), especificamente são calculados os 20% superiores da distribuição do peso molecular do polímero resultante das colunas de SEC.

[018] "SEC" refere-se à Cromatografia de Exclusão de Tamanho, que é uma técnica de cromatografia para a separação de polímero baseada no volume hidrodinâmico do polímero.

[019] "MALLS" refere-se ao instrumento de Dispersão de Luz Laser Multiangular (DAWN DSP-F) fornecido pela Wyatt Technology.

[020] "Aditivo de resistência a seco incrementado" refere-se ao polímero de acrilamida estruturado

compacto que contém de preferência acrilamida e/ou metacrilamida em uma proporção de 50% molar ou mais, de preferência de 75 a 99% molar, e especialmente de 85 a 95% molar que, quando adicionado ao processo de fabricação de papel, aumenta a resistência a seco em aproximadamente 5%.

[021] "Adição descontínua" refere-se a um processo de adição química em que todos os componentes da reação são adicionados ao reator antes da reação começar e então são mantidos sob condições controladas até ser atingido o ponto final desejado.

[022] "Semidescontínuo" refere-se a um processo químico em que um ou mais dos componentes da reação são adicionados (em parte ou completamente) depois que a reação começa. Uma "adição semidescontínua" refere-se ao componente da reação que é adicionado durante o curso da reação.

[023] "Oxidante" refere-se aos iniciadores de polimerização que incluem, mas sem ficar a eles limitados, os tipos persulfato e peróxido, persulfato de amônio, persulfato de potássio, persulfato de sódio, peróxido de hidrogênio, peróxido de benzoíla de hidroperóxido de terc-butila, e peróxido de terc-butila.

B. Caracterização dos monômeros

[024] Um ou mais monômeros que contêm amina primária, secundária ou terciária resultam nos polímeros estruturados da invenção. Os exemplos específicos dos monômeros que resultam em polímeros estruturados incluem aminas tais como o metacrilato de N,N-dimetil aminoetila, metacrilato de N,N- dietil aminoetila, acrilato de N,N-dimetil aminoetila, N,N- dimetil aminopropil metacrilamida, e N,N-dimetil aminopropil acrilamida, vinilamina,

monoalilamina, (MAA) dialilamina e trialilamina, e os sais dos mesmos.

[025] Os monômeros etilenicamente insaturados empregados na presente invenção também podem incluir os tipos aniônico, não-iônico, catiônico, hidrofóbico e hidrofílico.

[026] Os monômeros aniônicos exemplificadores incluem ácidos carboxílicos insaturados tais como o ácido acrílico, o ácido metacrílico, o ácido itacônico, o ácido maléico e o ácido fumárico, e os sais dos mesmos; e o ácido vinil sulfônico, o ácido estireno sulfônico e o ácido acrilamido metil propano sulfônico, e os sais dos mesmos.

[027] Os exemplos de monômeros não-iônicos incluem, mas sem ficar a eles limitados, acrilamida, metacrilamida, N- vinil metil acetamida, N-vinil metil formamida, vinil formamida, acetato de vinila, vinil pirrolidona, metacrilato de metila, ésteres metacrílicos, outros ésteres acrílicos ou etilenicamente insaturados, estireno, e acrilonitrilo.

[028] Os exemplos ilustrativos de monômeros catiônicos incluem sais de aminas quaternárias, tais como o metacrilato de N,N-dimetil aminoetila, o metacrilato de N,N-dietil aminoetila, o acrilato de N,N-dimetil aminoetila, a N-N- dimetil aminopropil metacrilamida, e a N,N-dimetil aminopropil acrilamida; e os sais dos mesmos (incluindo os sais quaternários). Os exemplos de sais quaternários incluem

[029] o cloreto de dimetil dialil amônio e do cloreto de metila de acrilato de dimetil aminoetila quaternário.

[030] Os monômeros hidrofóbicos exemplificadores incluem os derivados de N,N-

alquil(met)acrilamida, tais como N,N-di-n-propilacrilamida, N-n-butilacrilamida, N-n-hexilacrilamida, N-n-hexilmetacrilamida, N-n-octilacrilamida, N-n-octilmetacrilamida, N-dodecilacrilamida, e N-n-dodecilmetacrilamida; os derivados de N-(.omega.-glicidoxialquil) (met)acrilamida, tais como N,N-diglicidilacrilamida, N,N-diglicidilmetacrilamida, N-(4-glicidoxibutil)acrilamida, N-(4-glicidoxipentil)metacrilamida, N-(5-glicidoxipentil)acrilamida, e N-(6-glicidoxihexil)acrilamida; os derivados de (met)acrilato, tais como (met)acrilato de metila, (met)-acrilato de etila, (met)acrilato de butila, (met)acrilato de laurila, (met)acrilato de 2-etilhexila, e (met) acrilato de glicidila; olefinas, tais como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acetato de vinila, cloreto de vinila, cloreto de vinilideno, etileno, propileno, e buteno; estireno; alfa.-.- metilestireno; butadieno; e isopreno.

[031] Os exemplos ilustrativos de monômeros hidrofílicos incluem a acetona acrilamida, a N,N-dimetil acrilamida, a N,N-dimetil metacrilamida, a N-etil metacrilamida, a N-etil acrilamida, a N,N-di-etil acrilamida, a N-propil acrilamida, a N-acriloil pirrolidina, a N-acriloil piperidina, a N- acriloil morfolina, o metacrilato de hidróxi etila, o acrilato de hidróxi etila, o metacrilato de hidróxi propila, o acrilato de hidróxi propila, vários (met)acrilatos de metóxi polietileno glicol, e a N-vinil-2-pirrolidona.

[032] Um ou mais dos monômeros acima podem ser utilizados no processo de preparação do polímero da presente invenção. Por exemplo, um monômero à base de acrilamida é utilizado como monômero na preparação de um polímero

estruturado solúvel em água. Por exemplo, uma mistura de reação de monômero catiônico pode conter acrilamida e acrilato de dialquil aminoalquila (como sal de ácido ou sal quaternário) com acrilato de dialquil aminoalquila. Um monômero aniônico que contém o sistema pode incluir acrilamida e monômero de ácido acrílico conjuntamente com o monômero de amina necessário para formar a estrutura.

C. Características dos Polímeros Estruturados

[033] Os polímeros estruturados da presente invenção apresentam um elevado peso molecular, uma estrutura de solução compacta, e uma elevada solubilidade em água devido à introdução de ramificações obtidas pelo processo de polimerização singular.

[034] As vantagens do presente polímero estruturado da presente invenção são refletidas no coeficiente de conformação aparente, na solubilidade e no peso molecular elevado tal como determinado pela técnica de SEC/MALLS. Um valor baixo do coeficiente de conformação aparente é indicativo de estruturação tridimensional, ao passo que a boa recuperação do polímero indica que a estruturação não resultou em estruturas parecidas com gel, as quais são menos ativas. O coeficiente de conformação aparente é determinado a partir das medições de SEC/MALLS utilizando os 20% superiores da distribuição do peso molecular. A inclinação da curva de conformação define o coeficiente de conformação aparente e diferencia os polímeros estruturados dos polímeros lineares. A capacidade dos polímeros de eluir da coluna de SEC é indicativa da solubilidade do polímero na solução diluída. Os polímeros

estruturados através de uma reticulação demasiadamente grande ou ramificação têm uma tendência de formar frações insolúveis, e essas frações não passam através da coluna de SEC sob as condições. As condições de polimerização especializada empregadas não introduzem um agente de reticulação para produzir os polímeros da presente invenção, e acredita-se que isto permite que os polímeros apresentem uma elevada solubilidade em água conjuntamente com uma estrutura compacta de elevado peso molecular. Os polímeros estruturados presentemente reivindicados são caracterizados por um coeficiente de conformação aparente de aproximadamente 0,4 ou menos e uma solubilidade simultânea maior ou igual a aproximadamente 80% tal como medido pela técnica de SEC/MALLS. Os coeficientes de conformação aparente exemplificadores de menos de aproximadamente 0,4 ou menos com aproximadamente mais de 90% são exibidos pela maior parte dos polímeros resultantes. Por exemplo, um copolímero de AcAm/DMAEM (razão molar de 90/10) estruturado exibe um coeficiente de conformação aparente de aproximadamente 0,3, 100% de recuperação, e um peso molecular médio ponderal de 1.000.000 tal como determinado pela técnica de SEC/MALLS.

[035] Os copolímeros de acrilamida foram polimerizados com DMAEM e DMAPMA sob as condições esperadas para obter a ramificação do grupo alquila unido à amina. Os copolímeros catiônicos estruturados ilustrativos AcAm/DMAEM (90/10), AcAm/DMAPMA (90/10), DMAPAA/AcAm/MAA(monoalil amina) e DMAPMA/DMAPAA/AcAm/MAA exibiram coeficientes de conformação aparente de menos de aproximadamente 0,4 e mais de 90% de recuperação SEC.

D. Determinação da Estrutura

[036] A estrutura tridimensional original dos polímeros tal como descrito nos "Exemplos" foi determinada por uma técnica de cromatografia de exclusão de tamanho/dispersão de luz laser multiangular (ou SEC/MALLS). A cromatografia de exclusão de tamanho (SEC) foi executada utilizando uma série de colunas TSK-GEL PW da TOSOH BIOSCIENCE, um detector de dispersão de luz laser multiangular (MALLS, modelo: DAWN DSP-F) e um refratômetro interferométrico (OPTILAP DSP) da Wyatt Technology. A fase móvel aquosa continha nitrato de sódio 0,1 molar, solução de tampão de fosfato (pH 3) e uma quantidade pequena de azida sódica. A coleta de dados e a análise foram executadas com o software ASTRA da Wyatt Technology. Um modelo de Debye e um método de ajuste de detector de 3ª ordem foram empregados na análise de dados.

[037] A capacidade da técnica de SEC/MALLS de determinar o peso molecular e o tamanho do polímero em cada fatia do volume de eluição é de grande importância para a determinação da conformação do polímero. Um coeficiente de conformação aparente é definido pela inclinação da curva logarítmica dupla do raio de raiz quadrada média versus o peso molecular do polímero. Um polímero aleatório-helicoidal linear típico em um bom solvente tem um valor entre 0,5 e 0,6 (referência: P. J. Wyatt, "Review: Light scattering and the absolute characterization of macromolecules", Analytica Chimica Acta, 272 (1993)). Um polímero estruturado tridimensional é obtido quando o coeficiente de conformação aparente desvia daquele medido para um polímero linear. Por exemplo, o valor de um polímero ramificado é mais baixo do

que 0,5 por causa da estrutura compacta. O coeficiente de conformação aparente dos polímeros tal como descrito nos "Exemplos" foi determinado a partir dos 20% superiores da distribuição do peso molecular. Todas as amostras para a análise de SEC/MALLS foram previamente filtradas com um filtro de seringa (Acrodisc® da PALL, tamanho de poro: 1,2 µm, diâmetro: 25 mm) para proteger as colunas. A solubilidade do polímero é determinada a partir da recuperação do polímero, que é a porcentagem do polímero eluído das colunas de SEC.

E. Caracterizado do Processo de Polimerização

[038] Os polímeros estruturados são preparados por uma reação de polimerização aquosa que emprega uma reação de óxido-redução entre a amina do monômero que contém amina e um iniciador de oxidação. Como um processo de polimerização para o polímero de acrilamida na presente invenção, a polimerização de radical é a preferida. Como um solvente de polimerização, um solvente polar tal como a água, um álcool ou a dimetil formamida, é o preferido. A polimerização da solução aquosa é a preferida, no entanto, quando o polímero de acrilamida é utilizado como um agente de resistência do papel. No caso da polimerização de água aquosa, um solvente orgânico tal como um álcool pode ser utilizado em combinação até uma extensão tal que a dispersibilidade não deve ser prejudicada pela deposição ou pela precipitação do polímero.

[039] A polimerização do polímero de acrilamida na presente invenção pode ser executada por um processo descontínuo tal que todos os monômeros são carregados de uma vez em um vaso de reação e são então polimerizados. Para obter uma solução aquosa que tem uma concentração elevada de

22% ou mais, é, no entanto, mais desejável executar a polimerização por tal processo semicontínuo em que a polimerização é executada ao adicionar por meio de gotejamento uma porção ou a porção inteira dos monômeros. Esse processo de polimerização semidescontínuo torna possível não apenas facilitar a remoção de calor da polimerização de uma solução que contem monômeros a concentrações elevadas, mas também controlar a estrutura molecular, por exemplo, para facilitar a formação do polímero como uma estrutura ramificada uniforme e compacta.

[040] Nenhuma limitação particular é imposta no iniciador de polimerização, contanto que ele seja um oxidante. Um iniciador de polimerização solúvel em água é o preferido. O iniciador de polimerização pode ser adicionado tanto imediatamente quanto por meio de gotejamento à solução aquosa dos monômeros. Os exemplos específicos do iniciador de polimerização incluem, como tipos de persulfato e peróxido, o persulfato de amônio, o persulfato de potássio, o persulfato de sódio, o peróxido de hidrogênio, o peróxido de benzoíla e o peróxido de ter-butila.

[041] Para obter a estrutura compacta desejada dos polímeros reivindicados, o processo de polimerização compreende a iniciação de uma solução aquosa de um mínimo de aproximadamente 1% molar do monômero de amina e quaisquer outros comonômeros com um mínimo de aproximadamente 1% molar (com base no total de moles do(s) monômero (s)) de oxidante, tal como o persulfato. Durante a polimerização, a temperatura da reação abaixo de aproximadamente 60°C com um pH de aproximadamente 4 ou mais acarreta ótimos resultados.

[042] Opcionalmente, a reticulação é controlada mediante a adição de um agente de transferência de cadeia apropriado (durante ou após a polimerização), ou mediante a redução do pH abaixo de aproximadamente 3 depois da maior parte dos monômeros terem sido polimerizados.

[043] Um polímero útil como um agente de resistência a seco é preparado com o processo geral descrito acima, exceto pelo fato que a acrilamida é o comonômero predominante. Além disso, o peso molecular médio ponderal do polímero deve ser > 100.000 g/mol. Efeitos de resistência a seco incrementados foram obtidos dos polímeros preparados a partir da adição semicontínua do monômero de amina durante a polimerização. Os outros fatores que incrementam o desempenho do polímero resultante podem incluir o uso do monômero, o que pode ditar a necessidade da adição semicontínua versus a adição contínua durante o curso da polimerização.

F. Caracterização da Atividade

[044] Os polímeros e as soluções aquosas obtidos dessa maneira podem exibir vários efeitos excelentes como agentes de reforço de papel. O uso dos polímeros de acrilamida de acordo com a presente invenção como agentes de reforço de papel é descrito em maiores detalhes.

[045] A resistência a seco foi avaliada utilizando procedimentos padrão para a manufatura e testes de folhas para as mãos. O material de partida de papel utilizado consistiu em 80/20% em peso de fibra seca Kraft de madeira dura alvejada não-refinada e fibra seca Kraft de madeira mole alvejada não-refinada. O material de fibra seca foi diluído com água de torneira a um pH = 7,9, e uma condutividade = 267 microS/cm. O tratamento do material de partida antes da

preparação da folha incluiu a adição do agente de resistência a seco por dois minutos seguida pela adição de um auxiliar de retenção catiônico.

[046] A preparação das folhas para as mãos foi executada com um formador de folhas para as mãos Noble & Woods utilizando uma prensa de feltro de estreitamento simples secado em tambor até condições secas. A resistência da folha foi avaliada como o índice de tensão, o índice de STFI, e a relação de estouro utilizando métodos padrão TAPPI. Os pesos da folha (base) e as densidades aparentes da folha (calculados a partir do calibre e do peso base) foram avaliados como verificação no procedimento de preparação da folha e para assegurar que as comparações da resistência fossem feitas a densidades aparentes de folha iguais.

EXEMPLOS

[047] O acima exposto pode ser mais bem compreendido mediante referência aos seguintes exemplos, os quais são apresentados para finalidades de ilustração e não se prestam a limitar o âmbito da presente invenção.

Exemplo 1

Síntese de AcAm/DMAEM estruturado com adição semicontínua de monômero de amina

[048] A síntese foi realizada em um reator de laboratório de 1.500 ml padrão equipado com um conjunto de agitação de aço inoxidável (uma pá de Teflon em meia-lua e uma hélice sem passos). O reator também foi equipado com capacidade de aquecimento e resfriamento. 243 g de uma solução de AcAm (49,5%) foram adicionados a um frasco de 1.000 ml, seguidos por 0,20 g de EDTA, 16,36 g de DMAEM, e 647,84 g de água destilada. 4,70 g de ácido sulfúrico foram

adicionados para ajustar o pH em ~ 7,0. Essa solução foi transferida ao reator e resfriada até 15°C. 7,50 g de persulfato de sódio foram dissolvidos em um bequer com 38 g de água e mantidos de lado. 3,0 g de hipofosfito de sódio foram dissolvidos em 12 g de água e colocados em uma seringa unida a uma bomba de seringa. 14 g de DMAEM foram colocados em uma seringa separada unida a uma bomba de seringa. 2,40 g de ácido sulfúrico foram dissolvidos em 11 g de água destilada e mantidos em um béquer. A reação foi iniciada com a adição da solução de SPS imediatamente e ao mesmo tempo começou a adição de 2 ml/min de DMAEM e hipofosfito de sódio das bombas de seringa. Ao final da reação (aproximadamente seis minutos) a solução de ácido foi adicionada para matar a reação e para estabilizar o produto.

Exemplo 2

Síntese de AcAm/DMAEM: Processo descontínuo

[049] A síntese foi realizada em um reator de laboratório de 1.500 ml padrão equipado com um conjunto de agitação de aço inoxidável (uma pá de Teflon em meia-lua e uma hélice sem passos). O reator também foi equipado com capacidade de aquecimento e resfriamento. 243 g de uma solução de AcAm (49,5%) foram adicionados a um frasco de 1.000 ml, seguidos por 0,20 g de EDTA, 30,36 g de DMAEM, e 644,84 g de água destilada. 6,70 g de ácido sulfúrico foram adicionados para ajustar o pH em ~ 7,0. Essa solução foi transferida ao reator e resfriada até 15°C. 7,50 g de persulfato de sódio (SPS) foram dissolvidos em um bequer com 38 g de água e mantidos de lado. 5,0 g de hipofosfito de sódio foram dissolvidos em 12 g de água e colocados em uma seringa unida a uma bomba de seringa. 1,40 g de ácido

sulfúrico foram dissolvidos em 11 g de água destilada e mantidos em um béquer. A reação foi iniciada com a adição da solução de SPS imediatamente e ao mesmo tempo começou a adição de 2 ml/min de DMAEM e hipofosfito de sódio das bombas de seringa. Ao final da reação (aproximadamente seis minutos) a solução de ácido foi adicionada para matar a reação e para estabilizar o produto.

[050] Um ou outro processo pode ser utilizado na polimerização de comonômeros tais como DMAPMA, DMAPAA, DMAEA com AcAm sob o processo contínuo ou semicontínuo similar.

Exemplo 3

Síntese do copolímero de AcAm/DMAPMA pela adição semicontínua

[051] Um frasco de resina de 250 ml equipado com um agitador mecânico e uma entrada de nitrogênio foi carregado com 78 gramas de água de ionizada contendo 128 ppm de EDTA. Em um bequer separado, uma solução de monômero que compreende 30 partes de acrilamida aquosa a 50% em peso e 4 partes de DMAPMA foram combinadas, e a solução resultante foi purgada com nitrogênio por trinta minutos e então carregada em uma seringa. De uma forma similar, uma solução de iniciador foi preparada, ao combinar quatro partes de água, 0,75 parte de hidróxido de sódio a 50% em peso, e 1,12 parte de persulfato de sódio, e colocada em uma seringa. Uma solução pós-tratamento que compreendia 0,5 parte de hipofosfito de sódio monoidratado dissolvida em duas partes de água também foi preparada.

[052] A água no reator foi agitada e purgada com nitrogênio por vinte minutos. Uma alimentação

contínua da solução de monômero no reator foi então iniciada, seguida pelo início de uma alimentação contínua da solução de iniciador. A solução de monômero foi alimentada a uma razão de aproximadamente 7 ml/h, e a solução de iniciador foi alimentada em uma razão de aproximadamente 0,5 ml/h. A viscosidade da reação foi monitorada com cuidado até atingir um ponto, depois de aproximadamente 58 minutos, onde a misturação era difícil e o conteúdo do reator começou a se afastar das paredes do reator. Neste momento, a solução pós- tratamento previamente preparada foi adicionada imediatamente à reação. A viscosidade diminuiu e o conteúdo do reator foi resfriado e dispensado, resultando uma solução de copolímero de AcAm/DMAPMA (90/10) estruturada.

Exemplo 4

Síntese de homopolímero de poli(DMAPAA) estruturado

[053] A um frasco de resina de 100 ml, foram adicionados 33 g de água. Separadamente, as soluções de monômero e de iniciador foram preparadas. A solução de monômero compreendia 10 g de DMAPAA dissolvidos em 31,7 g de água e foi ajustada a um pH 9 com 4,83 g de HCl concentrado. A solução de iniciador compreendia 0,2 g de persulfato de sódio dissolvido em uma mistura de 0,13 g de NaOH a 50% e 7 g de água. Ambas as soluções foram adicionadas por duas horas ao conteúdo do frasco de resina purgado com nitrogênio sob agitação. O conteúdo do reator ainda ficou sendo misturado por mais uma hora e tratado então com 1,5 g de HCl concentrado e 0,05 h de persulfato de sódio. O produto compreendia uma solução a 11,3% e, peso de homopolímero de poli(DMAPAA) estruturado.

Exemplo 5Síntese utilizando polímero pré-formado:AcAm/DADMAC/DMAPMA

[054] Em um reator de vidro de 200 ml equipado com um agitador de pás, um tubo de purga de nitrogênio e um condensador, foram misturados 16,5 g de uma solução aquosa a 30,1% de um polímero de cadeia principal de DADMAC/DMAPMA e 70,2 g de água destilada. A razão molar entre DADMAC e DMAPMA era de 80:20. O monômero de acrilamida, 10,3 g de uma solução aquosa a 49%, e o sal pentassódico de ácido dietileno triamina pentaacético, 0,2 g de uma solução aquosa a 2%, foram adicionados à solução de polímero de cadeia principal. O pH da mistura resultante foi elevado até 11 com NaOH. A solução foi agitada a 200 rpm e purgada com nitrogênio por trinta minutos para remover todo o oxigênio.

[055] O persulfato de sódio, 2,4 g de uma solução aquosa a 5%, foi adicionado à solução a 24°C. A temperatura da reação foi elevada gradualmente até 38°C em sessenta minutos enquanto a polimerização progrediu, e a solução se tornou viscosa. Um banho de água morna foi utilizado para manter a temperatura entre 40 e 45°C por três horas. A polimerização da acrilamida atingiu 97% de conversão.

Exemplo 6Exemplo utilizando polímero de poli(amidoamina) pré-formado

[056] Em um reator de vidro de 200 ml equipado com um agitador de pá, um tubo de purga de nitrogênio e um condensador, foi misturada uma cadeia principal de poli(amidoamina), 6,9 g de uma solução aquosa a 50%, e água

destilada (Dl), 58,6 g. A poli(amidoamina) foi produzida a partir de ácido adípico e dietileno triamina. O monômero de acrilamida, 23,6 g de uma solução aquosa a 49%, e o sal pentassódico de ácido dietileno triamina pentaacético, 0,3 g de uma solução aquosa a 2%, foram adicionados à solução de polímero de cadeia principal. O pH da mistura resultante foi elevado até 11 com Na_2CO_3 . A solução foi agitada a 200 rpm e purgada com nitrogênio por trinta minutos para remover todo o oxigênio. O persulfato de sódio, 9,66 g de uma solução aquosa a 20%, foi adicionado à solução a 25°C. A temperatura da reação se elevou até 55°C em cinco minutos enquanto a polimerização progrediu, e a solução tornou-se viscosa. Um banho em água morna foi utilizado para manter a temperatura em aproximadamente 50°C por cinco horas. A polimerização de acrilamida atingiu 99,8% de conversão. Depois de um resfriamento até 25°C, o pH foi reduzido até 7,1 com H_2SO_4 .

Exemplo 7

Síntese de Poli(alilaminas) livres de AcAm

[057] Nenhuma acrilamida foi utilizada para a síntese deste polímero. O polímero foi produzido a partir de uma mistura a uma razão molar de 72:23:5 entre monoalilamina, dialilamina e trialilamina utilizando um iniciador azo termicamente ativado à alta temperatura em água.

[058] Em um reator de vidro de 500 ml equipado com um agitador de pá, um tubo de purga de nitrogênio e um condensador, foram misturados a água destilada, 76,8 g, e ácido clorídrico, 92,3 g de uma solução aquosa a 37%. Depois de ter sido resfriada a solução ácida em um banho gelado, uma mistura de alilamina, 38,5 g, dialilamina, 20,9 g, e trialilamina, 6,4 g, foi adicionada por meio de gotejamento

ao ácido. A temperatura do conteúdo do reator foi mantida abaixo de 30°C durante essa etapa de carga. A solução de monômero foi então purgada com nitrogênio a 25-30°C, e foi adicionada uma pasta de 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida], 5,0 g em 10 g de água destilada. O conteúdo do reator foi aquecido até 85°C por três horas. Depois de não ter sido observado nenhum aumento da viscosidade, o conteúdo do reator foi ainda aquecido até 95°C por onze horas. A solução tornou-se muito viscosa. Água destilada, 84 g, foi adicionada antes do resfriamento até a temperatura ambiente. A concentração das aminas não reagidas neste produto foi medida através de cromatografia de gás. As conversões da mono, di e trietilamina em polímero foram de 45%, 83% e 94%, respectivamente. A concentração da poliamina estruturada nessa amostra era de 12,2%.

Exemplo Comparativo

Síntese de copolímero de AcAm/DMAPMA linear

[059] O monômero de DMAPMA (3,16 g), o monômero de acrilamida (24,34 g de uma solução a 50% em peso), e água (56 g) foram combinados em um béquer e ajustados a um pH 4 com HCl concentrado (aproximadamente 1,95 g, representando um excesso molar pequeno em relação à quantidade de DMAPMA utilizada). A solução da reação foi carregada em um frasco de resina de 250 ml equipado com um agitador mecânico e uma entrada de nitrogênio, e então purgada com nitrogênio por vinte minutos. O persulfato de sódio, 0,3 g, foi adicionado e a reação foi mantida sob agitação durante toda a noite. A reação então foi diluída com 10 g de água e pós-tratada com uma solução de 0,5 g de hipofosfito de sódio monoidratado dissolvida em 1,5 g de

água. Isto resultou em um polímero de poliacrilamida linear, copolímeros de AcAm/DMAEM e solução de AcAm/DMAPMA linear para finalidades comparativas.

Exemplo 8

Comparação de coeficientes de conformação aparente de AcAm/DMAPMA lineares ou estruturados

[060] Os copolímeros foram sintetizados sob condições para produzir copolímeros de AcAm lineares ou estruturados. A avaliação dos coeficientes de conformação aparente na Tabela 1 indica que os polímeros lineares (1* a 3*) têm valores de coeficiente aparente de aproximadamente 0,50 ou mais, ao contrário dos copolímeros não estruturados (4* a 6** e 8** a 10**) com valores reduzidos de aproximadamente 0,25 a 0,30, que são consistentes com a estruturação do polímero. Todos os polímeros estruturados na Tabela 1 exibiram uma recuperação de coluna de SEC maior ou igual a uma solubilidade de 80% característica dos polímeros estruturados solúveis em água, aqui descritos.

Tabela 1

Propriedades medidas de lineares versus estruturados

(AcAm/DMAEM ou AcAm/DMAPMA 90/10 mole)

Amostras	Composição	M _w por SEC/MALLS	% de Recuperação SEC	Coefficiente de Conformação
1*	AcAm	1.300.000	100	0,57
2*	AcAm	1.900.000	100	0,59
3*	AcAm/D MAEM	1.200.000	80	0,50
4**	AcAm/D MAEM	1.100.000	100	0,25
5**	AcAm/D MAEM	950.000	97	0,25
6**	AcAm/D MAEM	1.000.000	100	0,30
7b	AcAm/D MAEM	28.000	-	-
8**	AcAm/D MAEM	1.100.000	100	0,29
9**	AcAm/D MAEM	810.000	98	0,28
10**	AcAm/D MAPMA ^c	1.000.000	100	0,28

*lineares; ** estruturados

- a) O coeficiente de conformação aparente foi determinado a partir da fração do polímero de elevado MW, isto é, os 20% superiores dos polímeros eluídos.
- b) Foi feito mediante a hidrólise da amostra 6.
- c) Baseado em dn/dc de poliacrilamida.

[0061] É evidente que cada copolímero de acrilamida estruturado na Tabela 1 satisfaz os parâmetros que caracterizam os polímeros da invenção. Os polímeros de acrilamida lineares foram preparados na ausência das condições que permitem uma técnica de ramificação controlada. Nenhum processo de polimerização de acordo com a técnica anterior pode fornecer um polímero que tenha tal estrutura nova e propriedades físicas excelentes.

Exemplo 9

Resultados da resistência a seco correlacionados com o coeficiente de conformação aparente

Protocolo de Teste de Resistência a seco:

[0062] A resistência a seco foi avaliada utilizando procedimentos padrão para a manufatura e o teste de folhas para as mãos. O material de partida de papel utilizado e o seu tratamento antes da preparação da folha são descritos tal como segue:

Material de partida utilizado para o teste de resistência a seco

[0063] 52,0 litros de material de partida diluído a 1,0% em peso;

[0064] 520 gramas de fibra no total

[0065] Composição da Fibra: 80% em peso de seco BHWK não refinado (CSF = 560 ml) 20% em peso de BSWK não refinado (CSF = 750 ml)

[0066] Consistência: 1,01% em peso (medido)

[0067] Água da Diluição: Água de torneira de Naperville, pH = 7,9, condutividade = 267 microS/cm

Condições de Tratamento de Material de Partida Para o Teste de Resistência a Seco

[0068] Volumes de dosagem - 2.700 ml a 1,0% em peso do volume total para se separar em 5.500 ml/folha

Dosagem

Sequência

Tempo, seg	Evento	750 rpm com 2 hélices de turbina, 2 in dia
0	Início	
10	Adicionar aditivo de resistência	
130	Adicionar auxiliar de retenção catiônica	2 min 10 seg
150	Parar e fazer folhas	2 min 30 seg

Composição do Produto

Auxiliar de retenção catiônico	0,169% em peso de produto	4 ml = 0,25 kg/ton (0,5 lb/ton) de produto para 2700 ml
Aditivos de Resistência	0,675% em peso de ativos	1 ml = 0,25 kg/ton (0,5 lb/ton) de ativos para 2700 ml

[0069] A preparação das folhas para as mãos foi realizada com um formador de folhas para as mãos Noble & Woods utilizando uma prensa de feltro de estreitamento simples secado em tambor até condições secas. A resistência da folha foi avaliada como o índice de tensão, o índice de STFI, e a relação de estouro utilizando métodos padrão TAPPI. Os pesos da folha (base) e as densidades aparentes da folha (calculados a partir do calibre e do peso base) foram

avaliados como verificação no procedimento de preparação da folha e para assegurar que as comparações da resistência fossem feitas a densidades aparentes de folha iguais.

A. Resultados dos testes de resistência a seco para copolímero de AcAm selecionados

[0070] Conforme mostrado na Tabela 2, os polímeros estruturados da presente invenção são superiores ao polímero linear (3*, Tabela 1) bem como os aditivos de resistência a seco comerciais utilizados na manufatura de produtos de papel. O uso desses polímeros permite uma resistência a seco equivalente a uma dose mais baixa do polímero em comparação aos agentes de resistência a seco atualmente disponíveis.

[0071] Um tema comum por todos os testes de resistência é que os copolímeros estruturados demonstram uma excelente atividade o tempo todo. Obviamente, esses polímeros na Tabela 1 que apresentam coeficientes de conformação aparente consistentes com a estruturação do polímero apresentam uma atividade de resistência a seco muito maior do que o polímero linear. O método de preparação intensificou a atividade para dois copolímeros. Ambos os copolímeros de AcAm/DMAEM com a adição semicontínua do agente de transferência de cadeia (8** e 9**) e o copolímero de AcAm/DMAEM (10**) eram polímeros estruturados que exibiram uma atividade de resistência a seco superior a um agente de resistência a seco comercial. Os dois copolímeros em que CTA foi adicionado todo no começo (4**) não apresentaram esta atividade intensificada, indicando que o procedimento de adição semicontínua é preferido pelo menos para os copolímeros de AcAm/DMAEM.

Tabela 2

Resumo dos dados da resistência dos polímeros estruturados da Tabela 1

Amostra	Dose, lb/ton	Índice de Tensão Médio (Nm/g)	Índice de STFI Médio (klb ₁ -pé/lb)	Relação de Estouro Médio (psi/lb/1.000 pés ²)
Nenhuma	0	18,03	4,531	0,676
Agente comercial	4	20,44	5,031	0,989
Agente comercial	8	24,60	5,422	1,336
3	4	19,43	4,743	0,763
3	8	20,40	5,035	0,869
4	4	20,50	4,818	0,895
4	8	21,45	5,067	1,119
5	4	21,62	5,288	1,027
5	8	24,61	5,497	1,201
6	4	20,71	4,771	0,937
6	8	21,71	5,237	1,072
7	4	19,28	4,812	0,756
7	8	18,61	4,765	0,743
8	4	21,96	5,511	1,069
8	8	23,40	5,510	1,243
9	4	21,85	5,300	1,114
9	8	24,11	5,573	1,235
10	4	22,39	5,105	1,143
10	8	25,01	5,757	1,293

[0072] Cada solução aquosa de um polímero estruturado de acrilamida de acordo com a presente invenção, tal como mostrado na Tabela 2, tem uma resistência de papel superior. Estes polímeros são, portanto, economicamente ideais. Quando este polímero é utilizado como agente de resistência de papel, ele pode apresentar um desempenho

comparável ou melhor em comparação com os agentes de resistência de papel convencionais e é evidentemente excelente.

B. Atividade de resistência a seco para copolímeros de AcAm/DMAPMA e AcAm/DMAPAA, terpolímero de AcAm/DMAPAA/MAA (monoalilamina) e um tetrapolímero de AcAm/DMAPMA/DMAPAA/MAA.

[0073] Os polímeros selecionados para a avaliação expandida são descritos na Tabela 3. As propriedades físicas desses polímeros também são indicadas na Tabela 3. A Tabela 4 mostra que todos esses polímeros são polímeros de bom desempenho com coeficientes de conformação aparente consistentes com a estruturação de polímero, isto é, $< 0,40$. As comparações da atividade são feitas com os agentes de resistência comerciais na Tabela 4, os quais mostraram ser mais ativos do que os polímeros lineares na Tabela 2. Adicionalmente, todas as recuperações de SEC foram elevadas, indicando uma boa solubilidade.

Tabela 3

Descrições de Polímero de Acrilamida Estruturado

Amostra	Razão molar da composição	Concentração de polímero, % em peso	M_w por SEC/MALLS ^a	% de Recuperação SEC ^a	Coefficiente de Conformação ^a
11	AcAm/DMAPAA/MAA, 88/10/2	14.3	1.300.000	98	0,30
12	AcAm/DMAPMA/DMAPAA/MAA, 88/5/5/2	15	2.000.000	100	0,28
13	AcAm/DMAPAA, 90/10	15	1.300.000	100	0,37
14	AcAm/DMAPMA, 90/10	15	1.100.000	100	0,32

a) baseado em dn/dc de poli(acrilamida)

Tabela 4

Índice de tensão, índice de STIFI e dados da relação de estouro para polímeros de acrilamida estruturados

Dose, lb/ton	Agente comercial	11	12	13	14
Índice de Tensão Absoluto (Nm/g)					
0	21,20	21,20	21,20	21,20	21,20
2	23,43	25,27	24,54	26,49	25,50
4	25,13	29,57	28,91	27,46	27,96
6	27,42	26,68	28,71	29,66	28,60
8	31,47	29,79	32,54	31,92	36,04
Índice de STFI Absoluto (klb ₁ -pé/lb)					
0	2,51	5,21	5,21	5,21	5,21
2	5,49	5,68	5,65	5,53	5,70
4	5,50	6,34	6,55	6,26	6,12
6	5,93	6,23	6,32	6,50	6,19
8	6,24	6,42	6,56	6,62	6,78
Relação de Estouro Absoluta (psi/lb/1.000 pés ²)					
0	0,77	0,77	0,77	0,77	0,77
2	0,94	1,09	1,17	1,15	1,13
4	1,02	1,21	1,38	1,35	1,34
6	1,20	1,44	1,57	1,51	1,31
8	1,20	1,51	1,58	1,57	1,31

C. Atividade de resistência a seco de copolímeros de DADMAC/DMAPMA enxertados com AcAm do Exemplo 5

Os resultados da resistência a seco dos polímeros estruturados caracterizados na Tabela 5 são apresentados na Tabela 6. O exame da Tabela 6 indica que o DADMAC/DMAPMA enxertado com polímero de AcAm (21) confere uma atividade de resistência a seco relativa em comparação ao agente

comercial, o qual demonstrou, por sua vez, que confere uma atividade de resistência a seco maior do que os polímeros de acrilamida lineares não-estruturados. Os polímeros estruturados do tipo descrito anteriormente (15-20) demonstraram outra vez uma boa atividade de resistência a seco, e a melhor atividade foi observada com esses tipos de polímeros. Estes dados mostram que a estruturação pode ser obtida começando com os polímeros que contêm amina, bem como com o monômero que contém amina.

Tabela 5

Polímeros de Acrilamida que Contêm Amina Estruturados

Amostra	Razão molar da composição	Concentração de polímero, % em peso	M _w por SEC/MALLS ^a	% de Recuperação SEC ^a	Coefficiente de Conformação ^a
15	AcAm/DMAPMA/90/10	15	1.300.000	100	0,29
16	AcAm/DMAPMA 90/10	15	660.000	100	0,38
17	AcAm/DMAPMA 95/5	15	1.200.000	100	0,27
18	AcAm/DMAEM 90/10	15	1.100.000	100	0,30
19	AcAm/DMAPMA/DM AEM, 90/5/5	15	1.000.000	100	0,33
20	AcAm/DMAPAA 90/10	15	1.300.000	100	0,37
21	AcAm/DADMAC/DM APMA 70/24/6	10	1.900.000	94	0,30

a) baseado em dn/dc de poli(acrilamida)

Tabela 6

Dados do Índice de tensão, Índice de STFI, da resistência a seco e da relação de estouro para o polímero de AcAm estruturado na Tabela 5

Tratamento	Dose, lb/ton	Índice de Tensão Médio	Índice de STFI Médio	Relação de Estouro Média
Nenhum	0	19,42	4,925	0,717
Agente comercial	4	22,16	5,491	0,949
21	4	23,65	5,646	1,098
15	4	20,40	5,242	0,838
16	4	23,72	5,443	0,965
18	4	23,98	5,568	0,996
17	4	24,01	5,465	1,003
19	4	24,41	5,774	1,112
20	4	25,89	5,840	1,146
Agente comercial	8	25,82	5,822	1,317
21	8	24,30	5,963	1,390
15	8	23,20	5,679	1,044
16	8	24,10	5,521	1,163
18	8	28,04	6,138	1,166
17	8	25,91	5,833	1,223
19	8	28,18	6,266	1,280
20	8	28,26	6,213	1,281

D. Atividade de resistência a seco do polímero de amina estruturado preparado a partir da mistura de monoalilamina, dialilamina e trialilamina.

[0074] Os polímeros na Tabela 7 foram avaliados quanto à sua atividade de resistência a seco da mesma maneira que foi descrita anteriormente, exceto pelo fato que a fibra Kraft alvejada refinada em um instrumento Valley Beater até 360 ml de CSF (liberdade padrão canadense) foi utilizada.

Tabela 7

Polímeros avaliados em polpa Kraft alvejada refinada

Amostra	Composição	Concentração de polímero, % em peso
22	MAA/DAA/TAA Monômero inicial: 72/23/5 mole Conversão de Monômero, %: 45/83/94 Composição do polímero: 57,6/34/8,4 mole	12,2
23	Razão molar 90/10 de AcAm/DMAPMA	15,0

[0075] Os resultados da resistência a seco são mostrados na Tabela 8. Conforme esperado com base nos resultados anteriores, o copolímero de AcAm/DMAPMA ramificado (23) tem um desempenho muito bom e demonstra uma atividade de resistência a seco muito maior do que os dois produtos comerciais. Também foi verificado que o polímero de polialilamina (22) tem a mesma atividade intensificada que o polímero estruturado (23).

Tabela 8

Dados do índice de tensão, índice de STFI, resistência a seco e relação de estouro para o polímero na Tabela 7

Dose, lb/ton	Agente comercial	22	23
Índice de Tensão Absoluto (Nm/g)			
0	47,85	47,85	47,85
3	42,44	56,61	47,11
6	43,86	63,07	52,56
9	48,59	56,09	48,22
Índice de STFI (klb ₁ -pé/lb)			
0	9,412	9,412	9,412
3	9,379	9,645	9,598
6	9,443	9,949	10,066
9	9,742	9,816	9,751

Relação de Estouro (psi/lb/1.000 pés ²)			
0	2,796	2,796	2,796
3	3,021	3,351	3,362
6	3,287	3,585	3,505
9	3,563	3,643	3,672

[0076] Os dados mostrados nas Tabelas 2-8 exemplificam a atividade do agente de resistência do papel (índice de estouro, índice de tensão e STFI) conforme identificado pelos parâmetros indicados na presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. POLÍMERO ESTRUTURADO SOLÚVEL EM ÁGUA, o qual é o produto da reação de polimerização de monômeros que compreendem um ou mais grupos que contêm amina, caracterizado por eles serem selecionados de:

a. uma amina primária, secundária ou terciária etilenicamente insaturada, e as misturas destas, e

b. pelo menos uma dentre acrilamida ou metacrilamida;

em que o polímero estruturado tem um peso molecular médio ponderal de 100.000 a 5.000.000; um coeficiente de conformação aparente menor ou igual a 0,40 em uma solução de nitrato de sódio 0,1 M que tem um pH de 3; e uma solubilidade maior ou igual a 80% tal como determinado por SEC/MALLS,

em que a reação de polimerização é conduzida a uma temperatura abaixo de 60°C com um pH de 4,5 ou acima e na ausência de um agente de reticulação.

2. POLÍMERO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela solubilidade ser igual ou maior do que 90% tal como determinado por SEC/MALLS.

3. POLÍMERO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ter um peso molecular médio ponderal de 100.000 a 3.000.000.

4. POLÍMERO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ter um peso molecular médio ponderal de 500.000 a 2.000.000.

5. PROCESSO PARA INCREMENTAR A RESISTÊNCIA A SECO INTERNA DE PAPEL, caracterizado por compreender o tratamento de uma suspensão aquosa de fibras de fabricação de papel com 0,045 kg/ton (0,1 lb/ton) a 13,60 kg/ton (30 lb/ton) de um

polímero estruturado por tonelada de papel finalizado, em que o polímero estruturado apresenta:

a) um peso molecular médio ponderal de 100.000 a 5.000.000;

b) um coeficiente de conformação aparente menor ou igual a 0,40 em uma solução de nitrato de sódio 0,1 M que tem um pH de 3; e

c) uma solubilidade igual ou maior do que 80% tal como determinado por SEC/MALLS; sendo que o polímero estruturado resultante é o produto da reação de polimerização de monômeros compreendendo um ou mais grupos contendo amina, selecionados de:

(i) uma amina primária, secundária ou terciária etilenicamente insaturada, e as misturas destas, ou

(ii) um polímero pré-formado que compreende uma amina secundária ou terciária, e

em que a reação de polimerização é conduzida a uma temperatura abaixo de 60°C com um pH de 4,5 ou acima e na ausência de um agente de reticulação.

6. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelas fibras de fabricação de papel serem tratadas com uma suspensão aquosa de 0,23 kg/ton (0,5 lb/ton) a 9,07 kg/ton (20 lb/ton) de polímero estruturado por tonelada de papel finalizado.

7. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelas fibras de fabricação de papel serem tratadas com uma suspensão aquosa de 0,23 kg/ton (0,5 lb/ton) a 2,72 kg/ton (6 lb/ton) de polímero estruturado por tonelada de papel finalizado.

8. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 5,

caracterizado pelo polímero estruturado ter uma solubilidade igual ou maior do que 90% tal como determinado por SEC/MALLS.

9. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo polímero estruturado ter um peso molecular médio ponderal de 100.000 a 3.000.000.

10. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo polímero estruturado ter um peso molecular médio ponderal de 500.000 a 2.000.000.