

(11) *Número de Publicação:* PT 89397 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 5)

D21H023/04 A

D21H017/46 B

D21H017/54 B

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) *Data de depósito:* 1989.01.06

(30) *Prioridade:* 1988.01.07 US 141495

(43) *Data de publicação do pedido:*
1990.02.08

(45) *Data e BPI da concessão:*
03/93 1993.03.23

(73) *Titular(es):*

CYPRUS INDUSTRIAL MINERALES COMPANY
9100 EAST MINERAL CIRCLE DENVER COLORADO
80112 US

(72) *Inventor(es):*

RICHARD S. LAMAR US
WILLIAM EDWARD PRATT US
ROBERT EDWARD ROEDER US
KENNETH EARL WEBER US

(74) *Mandatário(s):*

JORGE BARBOSA PEREIRA DA CRUZ
RUA DE VÍTOR CORDON 10-A 3/AND. 1200 LISBOA
PT

(54) *Epígrafe:* MÉTODO DE REDUÇÃO DE PEZ NAS OPERAÇÕES DE POLPAÇÃO E FABRICO DO PAPEL

(57) *Resumo:*

89.397



CYPRUS INDUSTRIAL MINERALS COMPANY
"MÉTODO DE REDUÇÃO DE PEZ NAS OPERAÇÕES DE POLPAÇÃO E FABRICO DO
PAPEL"

=====

MEMORIA DESCRITIVA

Resumo

O presente invento diz respeito a um método e a substâncias próprios para a redução do pez nas operações de polpação e de fabrico de papel, particularmente em cargas feitas por meio de processos de polpação mecânicos contendo polpa de madeira em quantidades superiores a cerca de 10% em peso. O método compreende a operação que consiste em adicionar a uma carga que contém pez uma substância compósita estável que se pode dispersar no seio da água, que se acha dividida sob a forma de pequenas partículas e que é preparada fazendo com que um polímero catiónico solúvel em água, por exemplo um polí(cloreto de dialil-dimetil-amónio), vá ser absorvido de uma maneira irreversível por um substrato essencialmente insolúvel em água, por exemplo o caulim, que se acha dividido sob a forma de pequenas partículas, o que vai fazer com que o polímero catiónico se torne insolúvel e imóvel, sendo o referido polímero suficientemente electropositivo de maneira que a substância compósita, que é própria para o controlo do pez e que se apresenta sob a forma de pequenas partículas, vai apresentar um potencial zeta de pelo menos cerca



- 2 -

de +30 mv, e de preferência entre cerca de +60 mV e cerca de +80 mV, devendo a quantidade da substância composta adicionada à carga ser eficaz para fazer com que o pez se vá dispersar de uma maneira fina de modo a transformar-se nuns agregados que contêm pez e que se acham finamente dispersos.

Pode-se aperfeiçoar ainda mais o controlo do pez utilizando estas substâncias compostas, que são próprias para o controlo do pez e que se apresentam sob a forma de pequenas partículas, juntamente com alumínio e/ou com polímeros de óxido de alquileno de peso molecular relativamente elevado, sendo também possível obter outros efeitos desejáveis, designadamente uma melhor retenção de pequenos fragmentos de polpa, uma melhor drenagem e uma redução dos custos de tratamento dos efluentes, por meio da aplicação do presente invento.

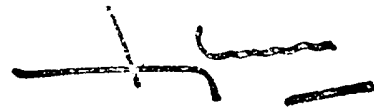


- 3 -

Este pedido de patente é uma continuação-em-parte do pedido de patente copendente Norte Americano com o Nº de Série 141.495, depositado em 7 de Janeiro de 1987, em nome de Richard S. Lamar, et al., de concessão conjunta com este pedido.

CAMPO DO INVENTO

Este invento refere-se ao controlo do pez quer na operação de polpação, quer na operação de fabrico de papel, especialmente, e pela primeira vez de uma maneira comercialmente bem sucedida, em cargas feitas por processos de polpação mecânicos que contêm pasta de madeira moída em quantidades superiores a cerca de 10% em peso, baseado no peso total seco de pasta contido na carga. Este invento também se refere ao controlo do pez em moinhos que utilizam outras espécies de cargas, por exemplo, cargas que contêm sulfato branqueado ou não branqueado ou papel Kraft, ou pasta de sulfito branqueada ou não branqueada, e especialmente cargas nas quais está presente pasta de madeira moída em quantidades superiores a cerca de 10% em peso. Mais particularmente, este invento refere-se à prevenção da formação de depósitos prejudiciais nos equipamentos do fabrico de papel, causados por materiais resinosos tais como o pez e os coloides de pez, e à dispersão de tais materiais no papel que está a ser produzido na forma de partículas agregadas ou aglomeradas, não nocivas e muito pequenas, em vez de glóbulos muito grandes e prejudiciais. Este invento também se refere a combinações



- 4 -

específicas de substâncias próprias para serem utilizadas nos processos de controlo do pez levados a cabo de acordo com este invento e a métodos para a preparação de tais combinações.

ANTECEDENTES DO INVENTO

A madeira é transformada em pasta para produzir fibras destinadas ao fabrico do papel por qualquer um dos diferentes processos existentes, cada um dos quais está concebido para tirar o máximo partido das características do tipo específico de fibras de madeira incorporadas no papel produzido em último lugar. O papel utilizado em embalagens e em contentores deve possuir, por exemplo, um elevado grau de resistência e de integridade. Por esta razão, a madeira macia, com as suas fibras caracteristicamente compridas e inerentemente fortes, é transformada quimicamente em pasta para produzir uma carga que possua as propriedades necessárias a papéis deste tipo.

O papel utilizado nos jornais, ou noutras aplicações de impressão, não necessita de ter o mesmo grau de resistência que o dos papéis para embalagens e contentores. Consequentemente, os processos de polpação mecânicos utilizados para produzir cargas para o fabrico de papéis de jornal e semelhantes, incluindo processos de polpação com madeira moída, termomecânicos (PTM) e químicos termomecânicos (PQTM), são concebidos para produzirem maiores quantidades de fibras de comprimentos médios mais curtos, e maiores quantidades de finos, do que as obtidos por utilização dos processos de polpação químicos correntes. E, embora as fibras para o fabrico de papel obtidas pelo processo de polpação mecânico possuam determinadas características que são normalmente indesejáveis - pouco brilho, reversão da cor com o tempo e elevados conteúdos de resina - , isto é normalmente tolerado em

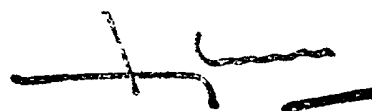


- 5 -

face da economia de custos obtida através da utilização destes processos de polpação de elevado rendimento.

As pastas e as cargas utilizadas em processos contínuos para o fabrico de papel são normalmente constituídas por fibras, finos, agentes de enchimento e substâncias químicas suspensas ou dissolvidas em água. É desejável reter os finos no papel produzido, não apenas com o objectivo de controlo da poluição, mas também para assegurar a maior utilização possível da madeira em polpação, bem como das outras substâncias adicionadas, aumentando deste modo a rentabilidade do processo. Estas suspensões de finos podem conter colóides de pez não retidos inicialmente na camada fibrosa, finos de celulose e hemicelulose, talco recirculado, caulino ou outros agentes de enchimento e pigmentos, e materiais solúveis em água tais como o alúmen.

Os finos criam uma série de problemas de fabrico, principalmente devido à dificuldade de se separar a água utilizada para fabricar o papel das fibras para o fabrico do papel, ao mesmo tempo que se mantêm os finos junto às fibras. Os finos que não ficam junto às fibras recirculam com a água de processo, o que provoca o aumento da concentração de finos naquela água. Concentrações cada vez maiores de finos na água de processo afectam adversamente a drenagem e a formação do papel. A redução da drenagem pode diminuir a velocidade do fabrico de papel e aumentar o custo da sua fabricação. Uma fraca formação de papel reduz a qualidade da folha manufacturada, causa perdas de produção e deste modo aumenta também o custo de manufactura. A incapacidade de incorporar finos no papel e a consequente perda deste material, particularmente a porção de finos de papel da pasta, vai aumentar ainda mais os custos.



- 5 -

A retenção dos finos não significa necessariamente a retenção de todos os finos. Os processos da técnica anterior usados normalmente para produzir papéis finos mais caros concentram-se na retenção de agentes de enchimento e de pigmentos no papel ao mesmo tempo que mantêm a resistência a seco e uma carga de agente de enchimento adequada. O papel de jornal é relativamente mais barato em comparação com outras qualidades mais finas de papel. Os aditivos tais como os agentes de enchimento e os auxiliares de retenção não são normalmente utilizados no fabrico do papel de jornal, uma vez que iriam aumentar fortemente o seu custo.

Conforme indicado anteriormente, as pastas de papel são normalmente feitas por uma de três vias: processo de polpação químico, semiquímico ou mecânico. Na preparação de pastas químicas, por exemplo pelos processos de Kraft ou sulfato e sulfito, as fibras de celulose que constituem a pasta são separadas dos outros componentes da madeira por meio de reagentes químicos. As pastas de Kraft e as pastas branqueadas contêm menores quantidades de pez, que estão presentes na forma de pez saponificado ou de sabão de pez. Os processos semi-químicos, normalmente utilizados nas espécies florestais caducas, compreendem uma acção química suave seguida por um atrito mecânico. As pastas mecânicas são preparadas por trituração de troncos completos, sem se retirar previamente a sua casca, e, portanto, a casca obtida contém todos os constituintes do tronco, incluindo o pez.

As pastas mecânicas tais como as pastas de madeira triturada e as pastas termomecânicas normalmente utilizadas em moinhos de papel de jornal, em moinhos de sulfito e em operações semelhantes, são correntemente preparadas a partir de espécies florestais não caducas tais como o Abeto Stika, Pinheiro Norueguês, etc. As grandes quantidades de pez encontradas nas pastas



- 7 -

mecânicas causam vários problemas de pez nos equipamentos de fabrico de papel que as tratam, e, apesar de estudos vastíssimos levados a cabo, não se desenvolveu até à data nenhum método completamente satisfatório para o controlo do pez nos processos utilizados no fabrico do papel. As pastas de madeira triturada contêm grandes quantidades de pez não saponificado completamente na forma de dispersões coloidais, cuja dimensão de partícula varia normalmente entre cerca de 0,2 e cerca de 2 μm e cujas partículas têm uma electronegatividade entre cerca de -10 e cerca de -35 mV. As pastas termomecânicas contêm os mesmos tipos de pez que o encontradas nas pastas de madeira triturada, mas geralmente em quantidades maiores.

As resinas obtidas provenientes da madeira ou das cascas e transformadas em pasta para se produzirem as cargas de fabrico de papel são misturas complexas de compostos orgânicos que, por serem insolúveis em água, vão-se depositar sobre as fibras da carga e sobre o equipamento de fabrico de papel. As agregações destes materiais resinosos de dimensões superiores à coloidal vão interferir com a manufactura do papel de alta qualidade. Estes materiais resinosos, por uma questão de simplicidade, serão referidos coletivamente mais à frente como pez ou como coloides de pez.

Os coloides de pez encontrados na pasta são normalmente oleofílicos, insolúveis em água e de baixo peso molecular e são resinas coaguláveis relativamente não polares que são normalmente constituídas por pelo menos vários dos seguintes componentes: ácidos gordos e resinas ácidas possuindo grupos hidrofílicos ionizáveis, ésteres destas ácidos, esteróis, diglicéridos, triglicéridos, terpenos, ceras e diversos álcoois, hidrocarbonetos e compostos neutros associados a estas resinas. O grau de fluidez destas resinas é controlado pela relação de ácidos gordos



para resinas ácidas, pela idade da madeira, e pelo grau de oxidação ou de polimerização do pez. Estes factores determinam as tendências de deposição das resinas. Nas misturas aquosas de pasta de madeira, estas resinas estão presentes nas superfícies das fibras na forma de fragmentos e gotículas, no interior de células de parênquima na forma de sabões solúveis, e na forma de gotículas coloidais dispersas no líquido de processo entre as fibras.

Estas partículas de resina ou de pez aglomeram-se para formarem filmes pegajosos ou bolas de pez, os quais por sua vez podem dar origem a manchas no produto de papel final, manchas com a forma de um filamento, manchas pegajosas localizadas sobre os rolos, furos na folha de papel, má formação do papel, tapamento do feltro ou aderência do mesmo aos rolos de secagem e de calandragem.

Para se controlar eficazmente o pez não é necessário retirar-se todo o pez da pasta. Diferentes tipos de moínhos de pasta e de papel possuem diferentes níveis de tolerância para a quantidade de partículas de pez que tem que ser excedida para que surjam os problemas causados pelo pez. O que é necessário, contudo, é que o pez seja disperso na forma de um agregado ou aglomerado de dimensões muito pequenas, não prejudicial, e que seja mantido nesta forma de partículas finas em vez de na forma de globos muito grandes prejudiciais, dentro da folha de papel. A simples floculação do pez não proporcionará um bom controlo do pez; o pez deve ser obrigado a ligar-se quer às fibras celulósicas, quer a qualquer substância em partículas utilizada como agente de enchimento na folha de papel, ou preferivelmente a ambas. O pez retido em grandes flocos provoca rupturas e manchas pequenas escuras indesejáveis na folha de papel acabada, enquanto



- 3 -

que o pez não retido mas em pequenos flocos tende a acumular-se no sistema de água branca dos equipamentos do fabrico de papel.

O controlo de pez eficaz, particularmente nos moinhos de papel que produzem o papel a partir de pastas mecânicas, por exemplo moinhos de pasta de madeira moída que produzem papel para jornais, tem mostrado ser de realização complexa e difícil. Normalmente, as tentativas para controlar o pez durante o fabrico do papel compreendem quer a remoção física de partículas de pez do sistema de fabrico de papel, quer, de uma certa forma, a diminuição da sua deposição sobre o equipamento de fabrico de papel, por exemplo, por dispersão muito fina do pez e remoção do mesmo no papel, processo este que até à data não tem sido totalmente bem sucedido.

As partículas de pez até à data são removidas fisicamente dos sistemas de fabrico de papel por métodos tais como por fraccionamento da pasta, que envolvem a remoção de uma parte substancial do pez coloidal que esteja presente conjuntamente com uma porção dos finos de pasta. Estes métodos são excessivamente caros, dado que aumentam significativamente a quantidade de pasta necessária para produzir uma dada quantidade de papel, pois todos os finos retirados durante o processo são perdidos.

As tentativas para diminuir a deposição do pez por dispersão ou precipitação daquele compreendem normalmente a utilização de alúmen, talco, agentes de dispersão químicos, auxiliares de retenção, ou misturas destes materiais. A ideia que está por detrás da utilização destas substâncias consiste em evitar-se ou inverter-se o processo de aglomeração de pez e de formação de grandes partículas de pez que se podem depositar na maquinaria de fabrico de papel e que podem aparecer como pequenas manchas ou globos escuros no papel.



- 10 -

As Patentes Canadianas Nº 454.036, publicada em 11 de Janeiro de 1949 em nome de Carpenter et al e Nº 555.955, publicada em 11 de Novembro de 1958 em nome de Craig et al, divulgam a utilização de alúmen e aluminato de sódio, respectivamente, para este fim. Embora estas duas substâncias possam proporcionar reduções apreciáveis da quantidade de pez presente durante o fabrico de papel, nenhuma delas, por si só, resolve totalmente o problema do pez.

Normalmente, os sistemas de controlo de pez à base de alúmen, nos quais o alúmen é utilizado isolada ou conjuntamente com uma base tal como hidróxido de sódio, controlam a deposição do pez em primeiro lugar por dispersão do pez, se não estiver já suficientemente disperso, e depois por floculação do mesmo. O exame microscópico destes flocos mostra uma parte muito pequena do pez realmente ligada às fibras para o fabrico de papel. Em vez disso, grande parte do pez está ligado a ele próprio na forma de aglomerados constituídos por muitas partículas de pez agregadas. Estes agregados são suficiente pequenos para passarem através da grelha de um moinho de papel de jornal e entrarem para o sistema de água branca, resultando na formação de grandes agregados de pez. Além disso, o alúmen é extremamente corrosivo, pelo que necessita de um controlo rigoroso do pH, o qual em grandes concentrações causa a perda de auxiliares de drenagem e de retenção, e em alguns papeis pode também contribuir para uma perda de brilho ou para um amarelecimento, com a idade, acompanhado por uma perda de resistência.

O talco perl-se, tal como o talco Mistron Vapor produzido pela Cyprus Industrial Minerals Company, tem sido utilizado para controlar o pez em moinhos de pasta e de papel, normalmente moinhos de Kraft ou de sulfito que funcionam com um valor de pH suficientemente alto para provocar a saponificação parcial de



- 11 -

qualquer quantidade de pez que esteja presente. As partículas de pez dispersas são absorvidas pelas faces das partículas de talco e ficam depois retidas no papel. Não sido feitas tentativas para aumentar a adsorção do pez através do aumento da área de superfície do talco. No entanto, o talco moído com demasiada finura perde cristalinidade e toda a capacidade de adsorção do pez; a eficiência de adsorção de pez pelo talco parece que é máxima para uma área de superfície de cerca de 15 metros quadrados por grama.

A Patente Norte Americana Nº 4.305.781, publicada em 15 de Dezembro de 1981 em nome de Langley et al e a Patente Canadiana afim Nº 1.168.404, publicada em 5 de Junho de 1984, divulgam a utilização da argila de bentonite como agente de enchimento, conjuntamente com um polímero praticamente não-iónico, de elevado peso molecular, solúvel em água, tal como uma poliacrilamida, um poli(dialquilaminoalquilacrilato) ou óxidos de polietileno (OPE), no fabrico de papel e estabelecem que este sistema resulta numa redução do conteúdo de pez resinoso extraível com solvente no sistema de água branca do moinho.

Os moinhos de pasta e de papel Europeus são conhecidos por utilizarem um sistema duplo de retenção do agente de enchimento, segundo o qual se introduz uma bentonite catiónica natural na caixa de entrada ("headbox"), depois do último ponto de esforço de corte elevado, e se adiciona a seguir um floculante polimérico aniónico de alto peso molecular. A bentonite extraída de determinados depósitos tem demonstrado possuir um grau moderado de controlo de pez, para além das propriedades de retenção do agente de enchimento. Foram feitas tentativas para substituir estas bentonites específicas por bentonites de outros depósitos, ou por mica ou talco, no entanto, não foram bem sucedidas nem para o controlo de pez, nem do ponto de vista de retenção do agente de enchimento.



- 12 -

Utilizaram-se também argilas de bentonite modificadas como agentes de limpeza da água do processo de moagem para neutralizar os finos de fibras e outras impurezas aniónicas.

Os dispersantes químicos, geralmente de natureza aniônica ou noniônica, têm sido utilizados para manter os colóides de pez num estado de dispersão nos sistemas de fabrico de papel - na pasta, matéria-prima, carga e água branca - para evitar a deposição do pez dentro do sistema. Estes dispersantes funcionam pelo fenómeno de repulsão de carga ou de repulsão estérica. Os dispersantes aniônicos, por exemplo, transmitem uma carga electronegativa constante muito alta às partículas de pez, evitando que elas se toquem e que floculem. Alguns dispersantes podem também amaciar e dissolver aqueles depósitos de pez já formados. No entanto, dado que não atacam o pez depositado nas fibras de fabrico de papel, os dispersantes químicos mostraram não ser adequados para resolverem os graves problemas de pez, tais como aqueles que se encontram nos moinhos de pasta de madeira moída (papel de jornal). A sua utilização pode resultar na formação de agregados de pez dentro do sistema, fortemente fechados, de água de recirculação do moinho.

Os auxiliares de retenção, normalmente de natureza polimérica, têm sido utilizados para controlarem o pez, num certo grau, por floculação das resinas de pez dispersas. No entanto, nas pastas que contêm grandes quantidades de pez, tais como as pastas de madeira moída, as quantidades relativamente grandes de materiais dissolvidos e dispersos captados pelos polímeros que estão presentes ("impurezas aniônicas" ou "elementos perniciosos") consomem grandes quantidades do auxiliar de retenção que se adicionou, tornando-o assim ineficaz. Para se obter uma boa floculação, é necessário adicionar-se quantidades ainda maiores de auxiliar de retenção, o que vai na melhor das hipóteses



- 13 -

aumentar o custo mínimo. Além disso, a adição de demasiada quantidade de auxiliar de retenção resulta em sobrefloculação, o que vai afectar adversamente a formação de papel aceitável.

Uma série de patentes da técnica anterior e artigos de literatura da especialidade divulgam a utilização de polímeros catiónicos, aniónicos e noniónicos, bem como de misturas de dois ou mais destes polímeros, como auxiliares de retenção, os quais, para além de cumprirem a sua função principal, podem também proporcionar um certo controlo sobre a formação de pez.

A Patente Norte Americana Nº 3.141.815, publicada em nome de Manely em 21 de Julho de 1964, divulga que a utilização de OPE noniónicos de elevado peso molecular pode aumentar a retenção de finos durante o fabrico de papel com determinados tipos de pastas mecânicas, enquanto que a Patente Norte Americana Nº 4.070.236, publicada em 24 de Janeiro de 1978 em nome de Carrard et al, divulga que a utilização de misturas de OPE com determinados compostos fenólicos sintéticos cumprem a mesma função.

Pelton et al, " A Survey of Potential Retention Aids for Newsprint Manufacture", *Eapricap*, Julho de 1978, refere que os auxiliares de retenção podem reduzir os problemas de pez nos moinhos de papel de jornal por floculação do pez coloidal sobre as fibras e finos e por incorporação subsequente destas partículas revestidas de pez na folha de papel. Pelton et al observou uma diminuição da concentração de pez coloidal, ao adicionar 0,46 kg/ /907,2 kg (1 lb/1 ton) de OPE à matéria-prima da caixa de entrada. Os auxiliares de retenção de OPE são, contudo, de aplicabilidade limitada, uma vez que são sensíveis ao cisalhamento e, portanto, só podem ser utilizados em alturas do processo de fabrico de papel onde existam forças de corte hidrodinâmicas

relativamente baixas. O DPE é também muito sensível à despolimerização por quantidades mínimas de cloro e, portanto, não pode ser utilizado em pastas branqueadas com cloro.

A Patente Norte Americana Nº 4.313.790, publicada em 2 de fevereiro de 1982 em nome de Allen et al, divulga a adição de uma lenhose de Kraft ou lenhose de Kraft modificada e óxido de polietileno a uma carga de pasta mecânica para o fabrico de papel para aumentar a retenção de finos e diminuir a deposição de pez. Na coluna 7, linhas 42-56, da patente de Allen et al, refere-se que a adição do derivado de lenhose de Kraft e/ou do óxido de polietileno diminui a concentração das partículas de resina de madeira dispersas coloidalmente no papel branco de 88×10^6 para menos do que 5×10^6 partículas por cm^3 .

Os polímeros orgânicos de peso molecular muito elevado, tais como o DPE, utilizados como auxiliares de retenção do agente de enchimento, não mostraram ser eficazes na floculação pastas de madeira moída ou termomecânicas branqueadas. Veja-se, por exemplo, Leung et al, "Flocculation of Paper Fines by Polyethyl-eneoxide in Newsprint Stock Systems for Fines Retention Improvement", *Tappi Journal*, Vol. 63, Nº 6, páginas 63-66, Junho de 1980; Pelton et al, "Novel Dual-Polymer Retention Aids for Newsprint and Groundwood Specialties", *Tappi Journal*, Vol. 64, Nº 11, Novembro de 1981.

A Patente Norte Americana Nº 2.795.545, publicada em 11 de Junho de 1957, em nome de Gluesenkamp, divulga adutos que são preparados pela reacção:

"...sólidos orgânicos que são formadores de gel em água e/ou que possuem propriedades do tipo de



- 15 -

permutação iônica, por exemplo, argilas [incluindo caulinite e montmorilonite], ..."

com:

"...polímeros catiónicos...tais como homopolímeros e copolímeros de vinilpiridinas, acrilatos de amino alquilo, metacrilatos de amino alquilo, e e seus derivados quaternizados, e aminas de poli-N-alilo]..."

destinados à formação de "policatiões"; veja-se, por exemplo, coluna 3, linhas 44-61; coluna 4, linhas 9-38; coluna 5, linhas 49-66; coluna 6, linhas 12-39 e coluna 8, linha 32-coluna 9, linha 4. Estes "policatiões" podem então ser utilizados :

"...para melhorarem a retenção de argila no fabrico de papel, em que a argila é utilizada como um aditivo de misturação";

veja-se, por exemplo, coluna 2, linhas 44-66 e coluna 12, linhas 30-64.

Os polímeros ou conglomerados de polímero/agente de enchimento destinados a serem utilizados como auxiliares de retenção do agente de enchimento ou como auxiliares de retenção do pigmento foram igualmente divulgados nas seguintes patentes: polímeros de acrilamida, Patente Norte Americana Nº 3.052.595; copolímeros catiónicos de amido-g-poli(N,N'-metilenobisacrilamido-dacoamina), Patente Norte Americana Nº 4.278.573; amidos catiónicos, Patente Norte Americana Nº 4.643.804; latexes catiónicos, Patente Norte Americana Nº 4.445.970; conglomerados de uma poli(acrilamida praticamente aniônica ou catiónica de alto peso



- 15 -

molecular (peso molecular de pelo menos 2.000.000) e um agente de enchimento tal como caulino, talco ou dióxido de titânio, em que tais conglomerados têm um potencial zeta entre -40 e +40 electrão volts ($-6,4 \times 10^{-8}$ volt a $+6,4 \times 10^{-8}$ volt), Patente Norte Americana Nº 4.181.567; e sistemas poliméricos duplos tais como os divulgados no Pedido de Patente Japonês publicado Nº 55-163298, em nome de Mitsubishi Paper Mills, Ltd., publicadado em 19 de Dezembro de 1980, nos quais um polímero catiónico dispersível ou solúvel em água é em primeiro lugar adicionado a um agente de enchimento e esta mistura é então adicionada a uma pasta de polpa de madeira contendo um polímero aniónico, e os divulgados por Britt et al em "Electrophoresis in Paper Stock Suspensions as Measured by Mass Transport Analysis", *Iacei Journal*, Vol. 57, Nº 12, páginas 81-84, Dezembro de 1974, e em "New Methods for Monitoring Retention", *Iacei Journal*, Vol. 59, Nº 2, páginas 67-70, Fevereiro de 1976, que ensina a efectuar-se a adsorção de um polímero catiónico de baixo peso molecular, imina de polietileno, pelas superficies dos sólidos da matéria-prima de pasta, seguida pela adição de um polímero aniónico de cadeia comprida a esta suspensão, formando-se um floco que é dito ser muito resistente à redispersão. Contudo, nenhuma destas patentes, pedidos de patente ou artigos de literatura revelam o controlo, ou mesmo a redução, do pez quando se utilizam os respectivos auxiliares de retenção de polímero ou de conglomerado de polímero/agente de enchimento.

Em resumo, é evidente que na técnica anterior se utilizaram variados polielectrólitos, isoladamente ou como conglomerados de polímero/agente de enchimento, para retenção de finos na produção de papeis finos, e é sabido que os próprios polielectrólitos, não os conglomerados de polímero/agente de enchimento, reduzem o pez em determinadas pastas e cargas de fabrico de papel. No entanto, quando se utilizam em cargas de



- 17 -

madeira que contém mais do que 10% de pasta mecânica, os polielectrólitos mostraram-se ineficazes quer no melhoramento da retenção de finos, quer na redução do pez, quer na resolução dos problemas relacionados com o pez. Um artigo recente, *Iasei Journal*, Vol. 70, Nº 10, que começa na página 79 (1987), revê esta situação.

É normalmente aceite que os polielectrólitos per-se são ineficazes no melhoramento da retenção de finos e na redução de pez em cargas de madeira que contém pasta mecânica pela razão já referida atrás, ou seja a presença nestas cargas de quantidades relativamente grandes de "impurezas aniónicas" ou de "elementos perniciosos". Estas substâncias consumidoras de polímeros não estão presentes ou estão presentes apenas em quantidades insignificantes em pastas preparadas por técnicas diferentes das de polpação mecânica, por exemplo, métodos químicos ou semi-químicos, porque estas outras pastas são submetidas a uma lavagem de grau muito maior do que o das pastas mecânicas.

SUMARIO DO INVENTO

Descobrimos agora, muito inesperadamente face aos conhecimentos e experiência da técnica anterior, que substâncias compósitas em partículas preparadas por adsorção de um polímero cationico solúvel em água, por exemplo, um poli(chaleto de dialquildialilamónio) ou similar, por um substrato em partículas essencialmente insolúvel em água, por exemplo, um mineral de filosilicato e particularmente o caulino, em que o referido polímero é suficientemente electropositivo de maneira que a substância de controlo de pez resultante na forma de um compósito em partículas apresente uma carga de superfície electropositiva forte, ou por outras palavras um potencial zeta muito positivo,



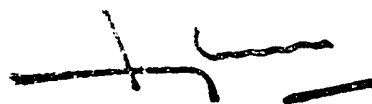
- 18 -

de pelos menos cerca de +30 mV (cerca de +0,03 volt) mobilidade electroforítica = $\mu\text{ms}^{-1} \text{V}^{-1} \text{cm}$), e preverivelmente desde cerca de +50 até cerca de +80 mV, proporcionam um método eficaz de redução do pez durante todos os tipos de polpação e de processos para o fabrico de papel: não só processos de pasta branqueada ou não branqueada, de pasta de Kraft, de pasta de sulfito, e processos similares para o fabrico de papéis "finos" ou de "alta resistência", como também, e pela primeira vez de uma maneira comercial bem sucedida, em processos de polpação e de fabrico de papel com utilização de cargas mecânicas (madeira moída, termomecânica e papel de jornal).

Com a colocação em prática deste invento, obtêm-se também outros efeitos desejáveis, incluindo uma melhor retenção de finos, uma melhor drenagem e menores custos de tratamento de desperdícios.

Também descobrimos que as substâncias de controlo de pez atrás mencionadas na forma de composto em partículas, utilizadas conjuntamente com um polímero de óxido de alquilenos de peso molecular relativamente elevado, conforme determinado por medições de viscosidade intrínseca, de pelo menos cerca de 500.000 até cerca de 12.000.000, podem proporcionar melhores resultados no controlo de pez e na retenção de finos em todos os processos de polpação e de fabrico de papel, e, uma vez mais, particularmente, nos que utilizam cargas mecânicas.

Foi ainda descoberto que os sistemas de controlo de pez que têm incluído alúmen e as substâncias de controlo de pez atrás mencionadas na forma de composto em partículas, com ou sem um polímero de óxido de alquilenos de peso molecular relativamente elevado, podem ainda proporcionar melhores resultados no controlo de pez e na retenção de finos em todos os tipos de processos de



- 19 -

polpação e de fabrico de papel, e, mais uma vez, particularmente, nos que utilizam cargas mecânicas.

É por isso um objectivo deste invento controlar-se a deposição de pez nos equipamentos de pasta e de fabrico de papel.

Um outro objectivo deste invento é o de proporcionar-se um novo método de controlo de pez que também melhore a retenção de finos e a drenagem e que reduza os custos de tratamento de desperdícios em todos os tipos de processos de polpação e de fabrico de papel.

Um outro objectivo deste invento é o de se proporcionarem novas composições, incluindo suostâncias na forma de compostos em partículas para o controlo de pez, para utilização na realização do presente invento.

Outro objectivo do presente invento é o de se proporcionarem composições para o controlo de pez, para o melhoramento da retenção dos finos e para o melhoramento da drenagem, compreendendo tais combinações, incluindo substâncias na forma de composto em partículas para o controlo do pez e um polímero de óxido de alquileno de peso molecular relativamente elevado.

Ainda outro objectivo deste invento consiste em proporcionarem-se composições para o controlo de pez, para o melhoramento da retenção dos finos e para o melhoramento da drenagem que compreendem alómen e as substâncias atrás mencionadas para o controlo de pez na forma de composto em partículas, com ou sem um polímero de óxido de alquileno de peso molecular relativamente elevado.



- 20 -

Estes e outros objectivos, bem como a natureza, âmbito e utilização deste invento, tornar-se-ão facilmente evidentes para o especialista da técnica a partir da descrição seguinte e reivindicações anexas.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A FIG. 1 é uma representação gráfica que compara as quantidades de pez removidas de uma carga de papel de jornal pelo talco (Amostra A), por uma substância de talco catiónico para o controlo do pez preparada de acordo com este invento (Amostra B) e por substâncias para o controlo do pez de caulino catiónico, de caulino catiónico/alúmen, de caulino catiónico/QPE e de caulino catiónico/alúmen/QPE, também preparadas de acordo com este invento (Amostras C-H, inclusive).

A FIG. 2 e 3 são representações gráficas que comparam a redução de pez numa pasta de madeira moída conseguida por meio da adição de um polímero catiónico isolado sem caulino (FIG. 2) e por meio do mesmo polímero adicionado como um composto em partículas pré-adsorvido pelo caulino (FIG. 3).

As FIG. 4 e 5 são representações gráficas geradas por computador que ilustram o efeito sobre o conteúdo de pez, numa pasta de madeira moída, obtido por meio da adição de um polímero catiónico na forma de um composto em partículas pré-adsorvido pelo caulino, por meio da adição do mesmo composto mais alúmen e por meio da adição de alúmen isoladamente.



- 21 -

DESCRIÇÃO DETALHADA DO INVENTO

Na realização prática deste invento, o polímero catiónico solúvel em água é em primeiro lugar dissolvido em água e é depois posto em contacto com o substrato em partículas praticamente insolúvel em água. Isto tem como consequência que o polímero seja adsorvido irreversivelmente pela superfície do substrato, tornando deste modo o polímero insolúvel e imóvel. Embora não queiramos comprometermo-nos com qualquer teoria ou mecanismo avançado para explicar o funcionamento deste invento, parece que a superfície fortemente electropositiva da substância na forma de compósito em partículas para o controlo do pez, tri-dimensional, estável e dispersível em água, que resulta da carga catiónica do polímero adsorvido, atrai o pez ou o colóide de pez carregado negativamente e adsorve-o para a superfície do compósito em partículas. O agregado em partículas discreto, resultante, que contém pez e que foi formado na carga de alimentação, quer por causa da carga de superfície electropositiva que se mantém após a adsorção do pez ou do colóide de pez pela superfície do compósito em partículas, quer pela dimensão ou tamanho do agregado formado, quer por qualquer outro factor, ficará retido numa forma finamente dispersa dentro da folha de papel acabada de produzir.

Surpreendentemente, as substâncias de compósito em partículas deste invento mostraram ser muitas vezes mais eficientes no controlo do pez do que os próprios componentes poliméricos catiónicos utilizados isoladamente; veja-se Exemplo XI seguinte.

Embora se possa utilizar como substrato qualquer substância orgânica ou inorgânica em partículas praticamente insolúvel em água, os minerais de filosilicato: caulino, talco, mica, montmorilonite, cloreto, silicatos de pseudo-camada, etc.;



- 22 -

vejam-se as Patentes Norte Americanas Nº 4.391.733 e Nº 4.391.734, publicadas em 5 de Julho de 1983 em nome de Lamar et al e Ferreira et al, respectivamente; e especialmente o caulino, são particularmente preferidos como substrato em partículas praticamente insolúvel em água, sobre o qual um polímero catiónico é adsorvido para produzir a substâncias deste invento para controlo do pez na forma de compósito em partículas. O caulino é um mineral de argila naturalmente hidrofílico que é constituído essencialmente por silicatos de alumínio hidratados na forma de camadas ou de folhas alternadas de óxido de silício e de hidróxido de alumínio com uma composição aproximada de $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$. No seu estado natural, o caulino tem um potencial zeta muito negativo e pouca ou nenhuma tendência para adsorver o pez.

Outros substratos inorgânicos em partículas praticamente insolúveis em água que podem ser utilizados na realização deste invento incluem materiais tais como dióxido de titânio, hidrato de alumínio, sílica hidratada, serpentina, calcite (carbonato de cálcio), etc. Partículas praticamente insolúveis em água adequadas para utilização como substratos na realização deste invento podem possuir um tamanho de partícula que varia desde o fino, cerca de 0,1 μm , até ao grosso, cerca de 40 μm .

Como foi indicado anteriormente, estas partículas essencialmente insolúveis em água são tornadas catiónicas para utilização no presente invento para que as suas superfícies adsorvam um polímero catiónico. Polímeros catiónicos adequados são aqueles que apresentam a capacidade de alterar o potencial zeta do substrato em partículas, quando negativo ou um pouco positivo, para um potencial zeta suficientemente positivo de forma a proporcionar um controlo eficaz do pez de acordo como os ensinamentos deste invento. Por exemplo, o caulino no seu estado natural tem um potencial zeta de cerca de -40 mV. A adição de



- 23 -

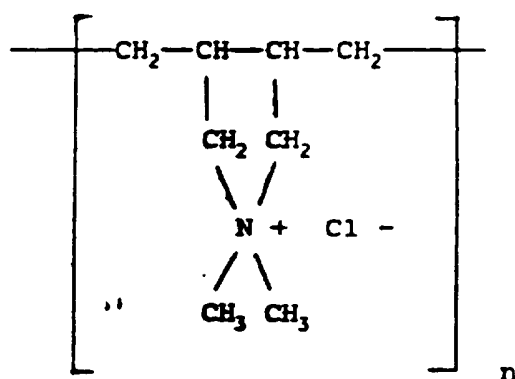
uma quantidade suficiente de poli(cloreto de dialildimetilamônio) ou de um polímero similar fortemente cationico ao caulino pode resultar no compósito polímero/caulino assim obtido com potenciais zeta até cerca de +80 mV ou superiores.

Os polímeros cationicos úteis para este fim incluem, mas não lhes estão limitados, sais, tais como sais de amônio quaternário e sais ácidos, de aminoacrilatos e sais, tais como sais de amônio quaternário e sais ácidos, de dialilaminas que podem conter substituintes tais como carboxilato, ciano, éter, amino (primário, secundário e terciário), amida, hidrazida e grupos hidroxilo, etc, cujos potenciais zeta são suficientemente positivos para proporcionarem substâncias na forma de compósitos em partículas com potenciais zeta de pelo menos cerca de +30 mV, e preferivelmente desde cerca de +60 até cerca de +80 mV (de cerca de +0,06 volt a cerca de +0,08 volt) e superiores. Entre tais polímeros cationicos podem-se encontrar poli(brometos de alquiltrimetilamônio), poli(haletos de dialquildialilamônio) tais como poli(cloreto de dialildimetilamônio) e poli(brometo de dialildimetilamônio), poli(sulfato de metilo de metacrililoxi-etiltrimetilamônio), poli(cloreto de metacrililoxi-etiltrimetilamônio), poli(cloreto de metacrililoxi-etildimetilamônio), poli(acetato de metacrililoxi-etildimetilamônio), poli(acetato de metildialilamônio), poli(cloreto de dialilamônio), poli(brometo de N-metildialilamônio), poli(cloreto de 2,2'-dimetil-N-metildialilamônio), poli(brometo de N-etildialilamônio), poli(cloreto de N-isopropildialilamônio), poli(brometo de N-n-butildialilamônio), poli(cloreto de N-terc-butildialilamônio), poli(cloreto de N-n-hexildialilamônio), poli(cloreto de N-octadecildialilamônio), poli(cloreto de N-acetamidodialilamônio), poli(cloreto de N-cianometil-dialilamônio), poli(brometo de N-propionamidodialilamônio), poli(cloreto de dialquiloamônio substituído por éster N-acetiletílico), poli(brometo de dialilamônio substituído de

N-etilmetiléter), poli(cloreto de N-etilaminodialilamônio), poli(brometo de N-hidroxi-etildialilamônio), poli(cloreto de dialilamônio substituído de N-aceto-hidrazida), poli(cloreto de vinilbenzil-trimetilamônio), poli(brometo de vinilbenziltrimetilamônio), poli(cloreto de 2-vinilpiridínio), poli(brometo de 2-vinilpiridínio), poli(cloreto de metacrilamidopropildimetilamônio), poli(cloreto de 3-metacrilóiloxi-2-hidroxipropildimetilamônio), etc.

Uma outra classe de polímeros catiónicos úteis para a prática deste invento compreende polímeros naturais tais como caseína, citosân e seus derivados.

Um polímero catiónico particularmente preferido é poli(cloreto de dialildimetilamônio), que contém a unidade repetida:



na qual n é desde cerca de 600 até cerca de 3500, i.e., polímeros de poli(cloreto de dialildimetilamônio) com um peso molecular médio, conforme determinado por medições de viscosidade intrínseca, de cerca de 100.000 a cerca de 500.000.

A adição do polímero catiónico às partículas de substrato é normalmente efectuada à temperatura ambiente (cerca de

- 25 -

25°C), embora a adição possa ser efectuada a qualquer temperatura adequada que facilite a adsorção do polímero pela superfície das partículas de substrato. A agitação moderada, por exemplo a cerca de 100 a cerca de 1000 rpm, também facilita a adsorção.

A quantidade de polímero catiónico a adicionar será, primeiro que tudo, a quantidade suficiente para produzir substâncias para o controlo de pez na forma de compósito em partículas com um potencial zeta de pelo menos cerca de +30 mV, e preferivelmente um potencial zeta desde cerca de +60 a cerca de +80 mV. Tipicamente, a pasta aquosa resultante de substância catiónica para o controlo de pez na forma de compósito em partículas terá um conteúdo de sólidos que variará entre cerca de 40% e cerca de 70%, e preferivelmente entre cerca de 50% e cerca de 60%.

O polímero catiónico específico empregue, o seu peso molecular e a sua densidade de carga, e o tamanho de médio das partículas do substrato em partículas essencialmente insolúvel em água têm um papel importante na determinação da quantidade de polímero utilizado necessária à obtenção de uma substância para o controlo do pez na forma de compósito em partículas que possua um número suficiente de moléculas de polímero carregadas positivamente ligadas às partículas de substrato, de maneira a produzir-se uma massa com um potencial zeta dentro do intervalo de variação atrás referido.

Por ligação do polímero carregado positivamente às superfícies das partículas de substrato aumenta-se o peso molecular efectivo do polímero, dado que o substrato finamente dividido tem uma área de superfície de agregado de dimensão suficiente para adsorver milhares de moléculas de polímero. Acredita-se que estas partículas de compósito para o controlo de pez são, geralmente, de uma dimensão próxima da da partícula média de pez com a



- 26 -

qual elas combinam, e elas têm dimensões praticamente iguais segundo a três direcções ortogonais -- altura, largura e profundidade. Além disso, acredita-se que a repulsão natural devida às cargas provoca o desenrolamento das cadeias de polímeros ligadas àqueias partículas, que se encontram naturalmente enroladas, de forma a minimizar tal repulsão, as quais vão então expor mais sítios poliméricos à solução em partículas e aumentar o número destes sítios disponíveis para reagirem com as partículas de pez.

Esta explicação é consistente com as observações experimentais realizadas com estas substâncias para o controlo do pez na forma de compósito em partículas. Por exemplo, os polímeros catiónicos de elevado peso molecular mostraram-se mais eficazes do que os seus homólogos de peso molecular inferior. De acordo com experiências laboratoriais, um poli(cloreto de dialil-dimetilamónio) catiónico de peso de molecular de 100.000 mostrou necessitar de um valor de 5% em peso para a relação polímero:substrato praticamente insolúvel em água, para produzir a mesma eficácia em combinação com as partículas de pez como compósito do Exemplo I, infra, ao passo que um polímero homólogo de peso molecular de 400.000 necessitou de estar presente com um valor de apenas de 2,5% em peso na relação polímero:substrato.

Uma vez que um polímero catiónico de um determinado peso molecular tenha sido escolhido, é possível determinar-se experimentalmente, com facilidade, a relação preferida de polímero para substrato em partículas praticamente insolúvel em água. Normalmente, à medida que a relação de polímero para substrato vai aumentando, aumenta também, lenta mas firmemente, a eficácia da substância na forma de compósito em combinar-se com as partículas de pez. Esta eficácia torna-se mais dramática à medida que esta relação vai aumentando até ao ponto em que se dá um nivelamento, ou seja, até ao ponto em que mais adições de polímero



- 27 -

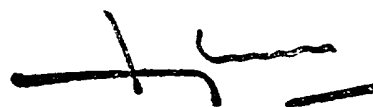
catiónico ao substrato deixam de produzir aumentos de eficácia. Durante experiências recentes em moinhos de papel, verificou-se que uma relação de polímero catiónico/substrato de 2,5% foi eficaz.

Sabe-se que o poli(clorato de dialildimetilamónio) tem uma afinidade baixa relativamente aos materiais celulósicos; Winter, et al., J. Colloid and Interface Science, Vol. III, Nº 2, Junho de 1986, pags. 537-543. A baixa afinidade aos materiais celulósicos, incluindo as fibras para o fabrico de papel, pode ser uma razão importante para a eficácia das substâncias para o controlo de peixe na forma de composto em partículas deste invento, uma vez que, se o polímero empregue em tais substâncias tiver uma afinidade forte para com as fibras celulósicas, a substância na forma de composto em vez de se combinar com as partículas de peixe, combinar-se-á com o superabundante de fibras celulósicas e finos da carga.

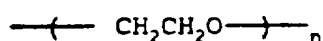
Pastas de substâncias para o controlo de peixe na forma de composto em partículas catiónicas úteis para a prática deste invento podem também ser preparadas por adição contínua de uma solução aquosa do polímero catiónico, por exemplo poli(clorato de dialildimetilamónio), a uma pasta aquosa fluente das partículas de substrato e a seguir por passagem da pasta catiónica aquosa resultante através de um misturador estático, de onde a pasta pode ser então alimentada à extremidade húmida de uma máquina de fabricação de papel.

Os polímeros de óxido de alquileno de peso molecular relativamente elevado que podem ser utilizados conjuntamente com as substâncias para o controlo de peixe na forma de composto em partículas catiónicas, na prática deste invento, são polímeros noniónicos de alto peso molecular, os quais possuem um peso

molecular de pelo menos cerca de 500.000, de acordo com medições de viscosidade intrínseca, e preferivelmente um peso molecular desde cerca de 1.000.000 até cerca de 12.000.000. Compostos representativos destes polímeros de óxido de alquilenos são etoxilatos, propoxilatos e etoxilato/propoxilatos, tais como polietileno glicóis (polioxi-etilenos), polipropileno glicóis (polioxi-propilenos), polioxi-alquilenos etileno glicol e condensados de propileno glicol, trideciloxi-poli(etilenoxi) etanóis e copolímeros de bloco de polioxi-etileno/ polioxi-propileno; etoxilatos e propoxilatos de ácidos ou álcoois gordos de cadeia linear ou ramificada, e particularmente ácidos ou álcoois gordos naturais, incluindo ésteres de ácidos gordos polietoxilados tais como ésteres de ácidos gordos de coco de polioxi-etileno, óleos de pinho polietoxilados e óleos vegetais polietoxilados, éteres de laurilo de polioxi-etileno, éteres miristílicos, éteres cetílicos, éteres decílicos, éteres estearílicos, éteres isosteareílicos, éteres cetosteareílicos, éteres de oleilo, éteres isohexadecílicos e éteres de esteroil de soja, álcoois sebosos polietoxilados, sorbitol polietoxilado, álcoois de lanolina polietoxilados e álcoois de lanolina acilados polietoxilados; etoxilatos e propoxilatos de gliceratos de ácidos gordos, tais como estearatos de glicerilo de polioxi-etileno, lauratos e coconatos, óleo de castor polietoxilado, óleo de castor hidrogenado polietoxilado e polietoxilatos de gliceratos sebosos complexos; etoxilatos e propoxilatos de sorbitano, ésteres de ácidos gordos e ésteres de álcoois gordos de sorbitol e de sorbitol, tais como lauratos de sorbitol de polioxi-etileno, estearatos de sorbitol de polioxi-etileno, oleatos de sorbitol de polioxi-etileno, monotalato de sorbitol de polioxi-etileno, oleatos, estearatos, palmitatos, lauratos e talatos de sorbitano de polioxi-etileno, e éteres de oleilo e de estearilo de sorbitol de polioxi-etileno. Os polímeros de óxido de etilelo preferidos para utilização na prática deste invento são representados pela fórmula:



- 29 -



na qual n' é um número tal que os polímeros terão um peso molecular médio de pelo menos cerca de 500.000 até cerca de 12.000.000.

Os polímeros de óxido de alquilenos de peso molecular relativamente elevado utilizados na prática deste invento podem ser fornecidos como soluções puras em água, como produtos sólidos ou como dispersões num óleo como veículo, mas em todos os casos devem ser dissolvidos em água e adicionados como soluções aquosas diluídas durante o processo de polpação ou de fabrico de papel.

Para o controlo do pez de acordo com este invento, a substância ou uma mistura de substâncias para o controlo do pez na forma de compósito em partículas catiónico é normalmente adicionada à pasta de fabrico de papel (carga) em quantidades que variam desde cerca de 2,3 kg (5 lb) até cerca de 90,6 kg (200 lb), e preferivelmente desde cerca de 4,6 kg (10 lb) até cerca de 36,8 kg (80 lb), em peso, por 907,2 kg [1 ton. americana (2000 lb)] de pasta de papel seca contida na carga. Quando se utiliza para a realização deste invento um polímero de óxido de alquilenos de peso molecular relativamente elevado conjuntamente com uma substância para o controlo do pez na forma de compósito em partículas catiónico, o polímero de óxido de alquilenos é utilizado em quantidades que variam entre cerca de 0,023 kg (0,05 lb) e cerca de 0,92 kg (2 lb), e preferivelmente entre cerca de 0,046 kg (0,1 lb) e cerca de 0,23 kg (0,5 lb), por 907,2 kg (1 ton. americana), baseado no peso seco da pasta de papel contida na carga.



- 30 -

Quando se utiliza alúmen (sulfato de alumínio ou um ou mais sulfatos duplos de metais trivalentes tais como alumínio e, por exemplo, um metal univalente tal como potássio ou sódio, incluindo sulfato de alumínio e potássio, sulfato de alumínio e amônio, e similares) conjuntamente com uma substância para o controle do pez na forma de compósito em partículas catiónico, com ou sem um polímero de óxido de alquileno de peso molecular relativamente elevado, aquele é utilizado em quantidades que variam desde cerca de 4,5 kg (10 lb) até cerca de 35,8 kg (80 lb), e preferivelmente desde cerca de 15,1 kg (35 lb) até cerca de 23 kg (50 lb), por 907,2 kg (1 ton. americana) de pasta de papel contida na carga, e pode ser adicionado muito cedo ao sistema de fabrico de papel, por exemplo aos moinhos.

Quando se utiliza uma substância para o controle do pez na forma de compósito em partículas catiónico, por exemplo, caulino catiónico, em vez ou para além dos agentes de enchimento que se adicionam normalmente à carga, ou mesmo se aquela for utilizada em cargas às quais não se adicionam normalmente agentes de enchimento, ela será normalmente adicionada antes da carga ser aplicada à extremidade húmida de uma máquina de fabrico de papel, e preferivelmente o mais cedo possível, no sistema de fabrico de papel, por exemplo nos moinhos.

O polímero de óxido de alquileno de peso molecular relativamente elevado provoca a formação de um fioco cujas partículas de pez adsorvidas pelas partículas e finos de controle do pez na forma de compósito em partículas catiónico são mantidas na folha de papel num estado finamente disperso e inócuo, evitando que entrem para dentro do sistema de água branca, ou para além dele. A solução de polímero de óxido de alquileno é idealmente adicionada depois do último ponto de elevado cisalhamento antes da formação da folha, tipicamente na ou perto da caixa de



- 31 -

entrada, mas de qualquer forma depois dos refinadores. Isto evita um excessivo cisalhamento que pode ter um efeito adverso sobre as propriedades de retenção/drenagem do polímero de óxido de alquilenos e assegura uma boa mistura.

Descobrimos que, quando se utilizam os sistemas de controlo de pez deste invento não é necessário funcionar-se no ou próximo do ponto isoelectrico para se obter um bom controlo de pez, como seria de esperar face à teoria electrocinética tradicional, e apesar da carga de papel conter predominantemente partículas carregadas negativamente, por exemplo, fibras de celulose, colóide de pez, finos e talvez agentes de enchimento, incluindo vários agentes de enchimento minerais tais como argila, dióxido de titânio e talco, os quais, por causa das suas cargas negativas são mutuamente repelentes quando dispersos em água.

Os sistemas para o controlo do pez deste invento também demonstram uma sensibilidade à temperatura muito reduzida comparativamente com o OPE utilizado isoladamente, e de facto os sistemas de controlo de pez de polímero de óxido de caulino/alquilenos catiónicos preparados de acordo com o presente invento apresentaram um aumento ligeiro das capacidades de adsorção de pez com o aumento das temperaturas.

A fim de que os técnicos da especialidade compreendam mais completamente este invento, apresentam-se a seguir alguns exemplos. Estes exemplos são dados unicamente a título ilustrativo do presente invento e não devem ser considerados como expressando limitações, salvo aquelas mencionadas nas reivindicações anexas. Todas as partes e percentagens são em peso, a menos que indicado em contrário.

EXEMPLO I

Preparou-se uma pasta aquosa de caulino cationico por mistura a temperatura ambiente (cerca de 25°C), com agitação a cerca de 1500 rpm durante 30 minutos, de:

Ingrédients	Quantidade (kg)
Caulino ("supreme clay", uma argila com um agente de enchimento flutuável no ar da Cyprus Industrial Minerals Company, Georgia, E.U.A.)	920,0 (2000,0)
Solução aquosa a 20% de poli(cloreto de dialildimetilamônio) ("Agefloc-WT-20 VHV"; C.P.S. Chemical Co.; peso molecular médio = 400.000)	115,0 (250,0)
Água	535,7 (1165,7)

A pasta assim obtida mostrou-se estável, sem assentamento, não espumante e suficientemente fluida para permitir um fácil manuseamento e bombeamento. Tinha um conteúdo total de sólidos de 60%, continha 50 partes de poli(cloreto de dialildimetilamônio) por 2000 partes de caulino, e apresentava as seguintes propriedades:



- 33 -

Viscosidade de Brookfield (agulha N2 20):

a 1 rpm	18.200 cps
a 100 rpm	1.252 cps

Índice tixotrópico (determinado por divisão da viscosidade a 1 rpm pela viscosidade a 100 rpm)

14,4

Potencial zeta (medido por utilização de um aparelho de medição Laser-Zee)

+71,4 mV

pH

6,51

Utilizaram-se então porções desta pasta nos seguintes ensaios.

EXEMPLO II

Uma carga típica para papel de jornal que contém:

- 20% de madeira moída branqueada
- 20% de madeira moída não branqueada
- 20% de pelo de carneiro curto revestido
- 40% pasta química,

foi tratada com a pasta de caulino catiónico do Exemplo I anterior, nas quantidades indicadas no Quadro I seguinte. O número de partículas de pez foi determinado nos filtrados a partir de uma série de experiências conduzidas num frasco de drenagem dinâmica [veja-se Britt, K.W., *Tappi Journal*, 55 (10):46(1973); Britt, K.W. e Unbehend, *Tappi Journal*, 59 (2) 67-70 (1976)];



QUADRO I

Amostra	Conteúdo	Nº partículas/cm ³
A	Controle, (nenhum aditivo)	152×10^6 partículas/cm ³
B	4,6 kg (10 lbs) de caulino catiônico/907,2 kg (1 ton. americana) de fibra	125×10^6 " "
C	9,2 kg (20 lbs) " " "	105×10^6 " "
D	13,8 kg (30 lbs) " " "	77×10^6 " "
E	18,4 kg (40 lbs) " " "	48×10^6 " "
F	23,0 kg (50 lbs) " " "	29×10^6 " "
G	27,6 kg (60 lbs) " " "	7×10^6 " "

EXEMPLO III

Uma amostra livre de alúmen de pasta de madeira, pH 6,5, foi tratada com a pasta de caulino catiônico do Exemplo I anterior nas quantidades indicadas no Quadro II seguinte. O número de partículas foi novamente determinado por utilização de um frasco de drenagem dinâmica.

QUADRO II

Amostra	Conteúdo	Nº partículas de pez
A	Controle, (nenhum aditivo)	174×10^5 partículas/cm ³
B	4,6 kg (10 lbs) de caulino catiónico/907,2 kg (1 ton. americana) de fibra	158×10^5 " "
C	9,2 kg (20 lbs) " " "	141×10^5 " "
D	13,8 kg (30 lbs) " " "	123×10^5 " "
E	18,4 kg (40 lbs) " " "	106×10^5 " "
F	27,6 kg (60 lbs) " " "	73×10^5 " "
G	36,8 kg (80 lbs) " " "	40×10^5 " "
H	45,0 kg (100 lbs) " " "	17×10^5 " "

EXEMPLO IV

A mesma pasta de madeira utilizada no Exemplo III anterior foi em primeiro lugar tratada com 16,1 kg (35 lbs) alúmen para o fabrico de papel/907,2 kg (1 ton. americana) de fibra e depois com a pasta de caulino catiónico do Exemplo I anterior nas quantidades indicadas no Quadro III seguinte. O número de partículas de pez foi novamente determinado por utilização do frasco de drenagem dinâmica.



- 35 -

QUADRO III

Amostra	Conteúdo	Nº partículas de
A	Controle, [16,1 kg (35lbs)/ 907,2 kg (1 ton americana) de alúmen]	77×10^5 partículas/cm ³
B	2,3 kg (5 lbs) de caulino catiônico/907,2 kg (1 ton. americana) de fibra	33×10^5 " "
C	4,6 kg (10 lbs) " " "	22×10^5 " "
D	9,2 kg (20 lbs) " " "	13×10^5 " "
E	18,4 kg (40 lbs) " " "	7×10^5 " "
F	27,6 kg (60 lbs) " " "	2×10^5 " "

EXEMPLO V

Uma amostra de pasta termomecânica foi em primeiro lugar tratada com 16,1 kg (35 lbs) de alúmen para o fabrico de papel/907,2 kg (1 ton. americana) de fibra e depois com a pasta de caulino catiônico do Exemplo I anterior nas quantidades indicadas no Quadro IV seguinte. O número de partículas de pez foi novamente determinado por utilização de um frasco de drenagem dinâmica.

- 37 -

QUADRO IV

Amostra	Conteúdo	Nº partículas de pez
A	Controlo (sem tratamento)	134×10^5 partículas/cm ³
B	Controlo com 16,1 kg (35 lbs) de alúmen/907,2 kg (1 ton. americana) de fibra	48×10^5 " "
C	16,1 kg (35 lbs) de alúmen/907,2 kg (1 ton americ.) de fibra mais 4,6 kg (10 lbs) de caulino catiónico/907,2 kg (1 ton. americ.) de fibra	25×10^5 " "
D	16,1 kg (35 lbs) de alúmen/907,2 kg (1 ton americ.) de fibra mais 9,2 kg (20 lbs) de caulino catiónico/907,2 kg (1 ton. americ.) de fibra	18×10^5 " "
E	16,1 kg (35 lbs) de alúmen/907,2 kg (1 ton americ.) de fibra mais 18,4 kg (40 lbs) de caulino catiónico/907,2 kg (1 ton. americ.) de fibra	11×10^5 " "
F	16,1 kg (35 lbs) de alúmen/907,2 kg (1 ton americ.) de fibra mais 27,6 kg (60 lbs) de caulino catiónico/907,2 kg (1 ton. americ.) de fibra	7×10^5 " "



- 38 -

EXEMPLO_VI

Os números de partículas de pez foram determinados por utilização de um frasco de drenagem dinâmica para uma amostra de carga de papel de jornal, em primeiro lugar ao seu pH natural de 6,5, depois com o pH ajustado para 4,5 pela adição de alúmen adequado ao fabrico de papel e depois na presença de vários níveis da pasta de caulino catiónico do Exemplo I anterior, isolada ou conjuntamente com 0,045 kg (0,10 lbs)/907,2 kg (1 ton americ.) de óxido de polietileno (DPE) com um peso molecular de $6,0 \times 10^5$. Os resultados destes ensaios são apresentados no Quadro V seguinte.

QUADRO_V

	kg de caulino/ kg de DPE por		Nº partic.(part. $\times 10^{-5}$ /cm ³)	
	amostra /ton de fibra	ton de fibra	a pH 4,5	a pH 6,5
A	0	0	188	-
B	0	0,045	165	-
C	4,5	0,045	30	-
D	23,0	0,045	6	-
E	45,0	0,045	4	-
F	0	0,045	-	238
G	0	0,045	-	205
H	4,5	0,045	-	122
I	23,0	0,045	-	45
J	45	0,045	-	16

EXEMPLO_VII

- 39 -

A deposição do pez sobre placas de aço inoxidável foi determinada pelo método descrito por Fred P. Lodzinski em "Técnica Aperfeiçoada para Determinação Aproximada do Pez Depositável", Tappi-Journal, Vol. 63, Nº 11, Nov 1980, páginas 153-154 para duas amostras de pasta de sulfito branqueado, em que a primeira contém várias quantidades de um talco ultra-fino ("Vapor Mistron"); Companhia de Minerais Industriais Cipriota) normalmente utilizado para o controlo do pez na indústria do papel e a segunda contém várias quantidades da pasta de caulino catiónico do Exemplo I anterior. As quantidades destes materiais adicionados e os resultados obtidos são apresentados no Quadro VI seguinte.

QUADRO VI

Amostra	kg de mineral aditivo por ton. de fibra	Mg de Pez Depositado	
		"Vapor Mistron" (Talco)	Pasta de Caulino Cationica
A	Controlo(sem aditivo)	160	160
B	1,15	260	68
C	2,3	300	19
D	4,6	214	12
E	9,2	57	10
F	18,4	44	6
G	27,6	19	5
H	36,8	11	0
I	46,0	6	0

EXEMPLO VIII

O processo do exemplo VII anterior foi repetido em todos os pormenores, excepto no seguinte. Substituíram-se pratos de bronze por pratos de aço (o aço e o bronze são as mais importantes entres as superfícies metálicas normalmente expostas as pastas que contem pez nos moinhos de pasta e de papel). Não se efectuou nenhum ensaio em que se utilizasse o talco "Vapor Mistron". As quantidades da pasta de caulino catiónico do Exemplo I anterior utilizadas e as quantidades de pez depositadas em cada ensaio são dadas no Quadro VII seguinte.

QUADRO VII

amostra	kg de caulino catiónico	Mg de pez depositado
	<u>por ton. de fibra</u>	
A	Controlo (sem aditivo)	98
B	2,3	89
C	4,6	21
D	9,2	8
E	18,4	2
F	27,6	0

EXEMPLO IX

Uma amostra de pasta de madeira moída foi em primeiro lugar tratada com 23 kg (50 lbs) de alúmen para o fabrico de papel/907,2 kg (1 ton. americ.), depois foi tratada com a pasta de caulino catiónico do Exemplo I anterior com as quantidades indicadas no Quadro VIII seguinte e foi submetida ao processo do

frasco de drenagem dinâmica do Exemplo II. As transmitâncias de luz dos filtrados do frasco de drenagem dinâmica assim obtidos, medidos a 410 μ m relativamente à água destilada a 100% de transmitância, estão também indicadas no Quadro VIII.

QUADRO VIII

<u>Amostra</u>	<u>tratamento da pasta</u>	<u>transmitância em percentagem</u>
A	Nenhum	9
B	23 kg (50 lbs) de alúmen/ton de fibra	44
C	23 kg (50 lbs) de alúmen/ton de fibra mais 9,2 kg (20 lbs) de caulino catiónico/ton de fibra	50
D	23 kg (50 lbs) de alúmen/ton de fibra mais 18,4 kg (40 lbs) de caulino catiónico/ton de fibra	57
E	23 kg (50 lbs) de alúmen/ton de fibra mais 27,6 kg (60 lbs) de caulino catiónico/ton de fibra	63
F	23 kg (50 lbs) de alúmen/ton de fibra mais 36,8 kg (80 lbs) de caulino catiónico/ton de fibra	69

A turvação nestes frascos de drenagem dinâmica é causada pela presença do colóide de pez, finos de fibras e outras substâncias vestigiais aniônicas coloidais; aumentos do valor da transmitância em percentagem correspondem a reduções da turvação. Como é evidente a partir dos valores do Quadro VIII, a pasta de caulino catiónico do Exemplo I é eficaz em fixar e



- 42 -

consequentemente em reter todo o material que tenha a dimensão das partículas de finos.

EXEMPLO X

As substâncias listadas no Quadro IX seguinte foram utilizadas nas quantidades indicadas e com os pH's indicados (o pH 6,5 foi o pH inicial da carga; os ajustamentos para pH 4,5 foram efectuados utilizando-se alúmen para o fabrico de papel) para se efectuar a remoção do pez de uma carga de papel de jornal contendo 50% de pasta termomecânica, 30% de pasta de madeira moída e 20% de pasta de Kraft branqueada.

A eficiência da remoção do pez foi determinada por passagem da mistura de pasta através de um frasco de drenagem dinâmica, examinando-se o filtrado microscopicamente e contando as partículas de colóide de pez por utilização de um hemocitómetro.



QUADRO IX

Amostra Conteúdos		kg/ton para uma de 40% de pez
A	Vapor mistron (talco), pH 4,5 ⁽¹⁾	88
B	Talco catiónico ⁽²⁾ , pH 4,5	42
C	Caulino catiónico ⁽³⁾ , pH 6,5	36
D	Caulino catiónico, pH 4,5	24
E	Caulino catiónico + 0,046 kg(0,10 lbs)/ /ton de OPE ⁽⁴⁾ , pH 6,5	12
F	Caulino catiónico + 0,23 kg(0,50 lbs)/ /ton de OPE, pH 6,5	6
G	Caulino catiónico + 0,046 kg(0,10 lbs)/ /ton de OPE, pH 4,5	2
H	Caulino catiónico + 0,23 kg(0,50 lbs)/ /ton de OPE, pH 4,5	1

-
- (1) Preparada como uma mistura de 40% de sólidos sem qualquer dispersante.
- (2) Mistura aquosa preparada com 60% de sólidos, contendo 27,6 kg(60 lbs)/ton de Agefloc WT-20.
- (3) Mistura aquosa preparada da maneira descrita no Exemplo I anterior.
- (4) óxido de polietileno, peso molecular de 5×10^6 .
-

Os resultados apresentados no Quadro IX estão representados graficamente na FIG. 1 e demonstram que:

1. A mistura de caulino catiónico do Exemplo I foi mais eficaz sob estas circunstâncias do que quer o talco de Vapor Mistron, quer uma mistura aquosa de talco catiónico preparada



comparativamente (Amostras A, B, C e D) no controle de pez numa carga de papel de jornal;

2. A eficácia do controle de pez da mistura de caulino catiónico foi ainda aumentada pela adição de alúmen (Amostras D, G e H) e foi ainda mais aumentada pela adição de óxido de polietileno (Amostras E, G e H).

O Exemplo XI seguinte demonstra que a adição simples de um polímero catiónico, sem mais, a uma pasta de papel que contenha pez não é tão eficaz em controlar o pez como se primeiramente se proceder à adsorção do polímero pelas superfícies das partículas de caulino e depois se adicionar esta substância à pasta.

EXEMPLO XI

Numa série de ensaios, "Agefloc WF-20" [poli(cloreto de dialildimetilamônio); C.P.S. Chemical Co.; peso molecular médio = 150.000] foi adicionado como uma solução aquosa a 5% à pasta de madeira moída nas quantidades indicadas na FIG. 2. Não esteve presente nenhuma quantidade de caulino.

Numa segunda série de ensaios, uma mistura aquosa de um total de sólidos de 50% de caulino catiónico "Supreme Clay", preparada por adsorção pelo caulino de 23,0 kg (50 lbs) de sólidos de "Agefloc WF-20" [poli(cloreto de dialildimetilamônio)] por 920 kg (2000 lbs) de caulino, numa base de sólidos, foi adicionada à mesma pasta de madeira moída utilizada na primeira série de ensaios nas quantidades indicadas na FIG. 3 (i.e., 0,23 kg (0,5 lb) de polímero por 9,2 kg (20 lbs) de caulino catiónico, 1,15 kg (2,5 lbs) de polímero por 46 kg (100 lbs) de caulino, etc).

- 45 -

Em cada uma destas séries de ensaios, a remoção de pez foi determinada pelo método do frasco de drenagem dinâmica.

Como pode ser visto na FIG. 2, o aumento da quantidade adicionada de polímero só por si não aumenta a redução do pez, tendo um máximo de 47% para uma quantidade de polímero adicionado de 5,75 kg (12,25 lbs), numa base de sólidos, por ton. de pasta. De facto, as adições em excesso a partir desta quantidade mostraram ter um efeito prejudicial.

A FIG. 3 mostra que apenas 0,56 kg (1,22 lbs) do polímero removem 47% do pez presente, quando o polímero é primeiramente adsorvido pelo caulino. Depois, dividindo-se a quantidade de polímero adicionado isoladamente necessária para remover 47% do pez presente pela quantidade necessária para produzir a mesma redução de pez no caso em que o polímero é adsorvido pelo caulino ($5,75 \div 0,56$) concluiu-se que o polímero adsorvido pelo caulino foi 10,2 vezes mais eficaz do que o polímero não adsorvido para este fim.

A FIG. 3 também mostra que os níveis de remoção de pez próximos de 100% são simplesmente alcançáveis pela adição de mais quantidade de polímero adsorvido pelo caulino.

EXEMPLO XII

Fazendo-se referência em primeiro lugar à FIG. 4 gerada por computador, determinou-se o efeito sobre o conteúdo de pez obtido pela adição à pasta de madeira moída contendo pez de:

-uma mistura de caulino catiónico do Exemplo I anterior sem a presença de qualquer quantidade de alúmen (lado detrás da FIG. 4);

- 45 -

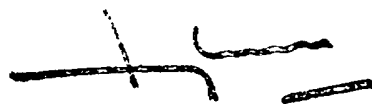
-alúmen isoladamente (o outro lado detrás da FIG. 4, mas à esquerda);

-várias combinações da mistura de caulino catiónico com alúmen (a superfície de resposta curva remanescente dentro da base retangular da FIG. 4).

As quantidades de mistura de caulino catiónico utilizadas variaram entre 0 e 45 kg (100 lbs)/ton. de fibra seca dentro da pasta; a quantidade de alúmen utilizada variou entre 0 e 16,1 kg (35 lbs)/ton. de fibra seca dentro da pasta. Determinou-se novamente o número de partículas de pez por utilização de um frasco de drenagem dinâmica.

Obteve-se um número reduzido de partículas de pez por utilização de 27,6-36,8 kg (60-80 lbs)/ton. de mistura de caulino catiónico combinados com 16,1 kg (35 lbs)/ton. de alúmen e, de facto, conforme é mostrado na FIG. 4, estas quantidades combinadas da mistura de caulino catiónico e de alúmen eliminam praticamente todo o pez.

A seguir, os mesmos dados experimentais utilizados para gerar a FIG. 4 foram empregues para produzir a FIG. 5 gerada por computador, que apresenta ainda um outro tipo de superfície de resposta com curvas de nível de igual conteúdo de pez (isopez). Como pode ser observado na FIG. 5, podem-se utilizar várias combinações de caulino catiónico e de alúmen para se obter o mesmo nível de controlo de pez e, portanto, a economia pode ser um factor a considerar na realização de um determinado nível de controlo de pez por utilização dos princípios deste invento. Por exemplo, a segunda curva de nível a contar debaixo da FIG. 5 mostra que este nível de controlo de pez (uma contagem do número de partículas de aproximadamente 3,0) pode ser obtida utilizando-se quer 45 kg (100 lbs)/ton. de mistura de caulino catiónico



- 47 -

mais 7,3 kg (15 lbs)/ton. de alúmen ou 3,2 kg (7 lbs)/ton. de mistura de caulino cationico mais 16,1 kg (35 lbs)/ton. de alúmen. Igualmente, a terceira curva de nível a contar deoaixo da FIG. 5 mostra que este nível de controlo de pez (uma contagem do número de partículas de aproximadamente 5,0) pode ser obtido por utilização quer de 46 kg (100 lbs)/ton. de mistura de caulino cationico sem nenhuma quantidade de alúmen, quer de 2,3 kg (5 lbs)/ton. de mistura de caulino cationico mais 16,1 kg (35 lbs)/ton. de alúmen. Isto dá ao fabricante do papel uma grande latitude na escolha de um sistema de controlo de pez de acordo com este invento, bem como do nível (ou pH) de alúmen com o qual vá funcionar.

A análise deste invento vista anteriormente dirige-se em primeiro lugar aos seus modelos de realização e práticas preferidos. É imediatamente evidente para os técnicos da especialidade que se poderão efectuar facilmente outras alterações e modificações na implementação actual dos conceitos aqui descritos sem se sair do espirito e âmbito do invento, conforme definido nas reivindicações anexas.



REIVINDICAÇÕES

18. - Método de redução do pez nas operações de polpação e de fabrico de papel, caracterizado por compreender as seguintes operações:

(1) adicionar a uma carga que contém pez uma substância compósita que se acha dividida sob a forma de pequenas partículas e que compreendem:

(a) um polímero catiónico solúvel em água adsorvido por

(b) um substrato essencialmente insolúvel em água que se acha dividido sob a forma de pequenas partículas, sendo o referido polímero suficientemente electropositivo de maneira que a referida substância compósita vai apresentar um potencial zeta de pelo menos cerca de +30 mV, e

(2) fazer com que a referida substância compósita vá adsorver pez de maneira a que no seio da referida carga se formem uns agregados separados que contém pez e que se acham finamente dispersos.

29. - Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o referido polímero catiónico solúvel em água ser suficientemente electropositivo, de maneira que a referida substância compósita vai apresentar um potencial zeta entre cerca de +60 e cerca de +80 mV.



- 49 -

3a. - Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o referido polímero catiónico solúvel em água ser um poli(haleto de dialquil-dialil-amônio).

4a. - Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o referido substrato insolúvel em água que se acha dividido sob a forma de pequenas partículas ser um minério de filosilicato.

5a. - Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por o referido polímero catiónico solúvel em água ser um poli(cloruro de dialil-dimetil-amônio) com um peso molecular médio entre cerca de 100.000 e cerca de 500.000, e por o referido substrato insolúvel em água que se acha dividido sob a forma de pequenas partículas ser o caulino.

6a. - Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por o referido caulino apresentar uma granulometria compreendida entre cerca de 0,1 μm .

7a. - Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por a referida substância composta ser adicionada à referida carga numa quantidade que pode variar entre cerca de 2,3 e cerca de 90,6 kg (5 e 200 libras) por cada 907,2 kg (1 tonelada americana) de polpa seca na referida carga.

8a. - Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, inclusive, caracterizado por também ser adicionado à referida carga que contém pez um polímero de óxido de alquileno não iônico com um peso molecular de pelo menos cerca de 500.000.



- 50 -

9a. - Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por o referido polímero de óxido de alquileno ser um óxido de polietileno.

10a. - Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por o óxido de polietileno ser adicionado numa quantidade que pode variar entre cerca de 26,8 e cerca de 907,2 g (0,05 e 2 libras) por cada 907,2 kg (1 tonelada americana) de polpa seca presente na referida carga.

11a. - Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, inclusive, caracterizado por a referida carga contendo pez ser também adicionado alúmen.

12a. - Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por o alúmen ser adicionado numa quantidade que pode variar entre cerca de 4,5 e cerca de 36,3 kg (10 e 80 libras) por cada 907,2 kg (1 tonelada americana) de polpa de seca presente na referida carga.

13a. - Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, inclusive, caracterizado por também serem adicionados à referida carga que contém pez um polímero de óxido de alquileno não iônico com um peso molecular de pelo menos cerca de 500.000 e alúmen.

14a. - Método de acordo com a reivindicação 13, caracterizado por o referido polímero de óxido de alquileno ser um óxido de polietileno.

15a. - Método de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por o óxido de polietileno ser adicionado numa quantidade que pode variar entre cerca de 26,8 e cerca de 907,2 kg (0,05



- 51 -

e 2 libras) e por o alômen ser adicionado numa quantidade que pode variar entre cerca de 4,5 e cerca de 35,3 kg (10 e 80 libras), um e outro por cada 907,2 kg (1 tonelada americana) de polpa seca presente na referida carga.

16a. - Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, inclusive, caracterizado por a seguir à adsorção de pez pela referida substância compôsa, ser produzida a partir da carga uma folha de papel contendo uns agregados que contêm pez e que se acham finamente dispersos.

17a. - Método de acordo com a reivindicação 16, caracterizado por a referida carga conter mais do que cerca de 10% em peso, com base no peso seco total de polpa presente na carga, de polpa de madeira triturada.

18a. - Método de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por a referida carga ser uma carga própria para a obtenção de papel-de-jornal.

19a. - Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por, a seguir à adsorção de pez pela referida substância compôsa, se produzir uma folha de papel contendo uns agregados que contêm pez e que se acham finamente dispersos.

20a. - Método de acordo com a reivindicação 19, caracterizado por a referida carga conter mais do que cerca de 10% em peso, com base no peso seco total da polpa presente na carga, de polpa de madeira triturada.

21a. - Método de acordo com a reivindicação 20, caracterizado por a referida carga ser uma carga própria para a obtenção de papel-de-jornal.

22a. - Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por, a seguir à adsorção de pez pela referida substância composta, ser produzida a partir da carga uma folha de papel contendo uns agregados que contêm pez e que se acham finamente dispersos.

23a. - Método de acordo com a reivindicação 22, caracterizado por a referida carga conter mais do que cerca de 10% em peso, com base no peso seco total de polpa presente na carga, de polpa de madeira triturada.

24a. - Método de acordo com a reivindicação 23, caracterizado por a referida carga ser uma carga própria para a obtenção de papel-de-jornal.

25a. - Método de acordo com a reivindicação 13, caracterizado por a seguir à adsorção de pez pela referida substância composta, ser produzida a partir da carga uma folha de papel contendo uns agregados que contêm pez e que se acham finamente dispersos.

26a. - Método de acordo com a reivindicação 25, caracterizado por a referida carga conter mais do que cerca de 10% em peso, com base no peso seco total de polpa presente na carga, de polpa de madeira triturada.

27a. - Método de acordo com a reivindicação 26, caracterizado por a referida carga sr uma carga própria para a obtenção de papel-de-jornal.

Lisboa, 6 de Janeiro de 1989



J. PEREIRA DA CRUZ
Agente Oficial de Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 10-A, 1.º

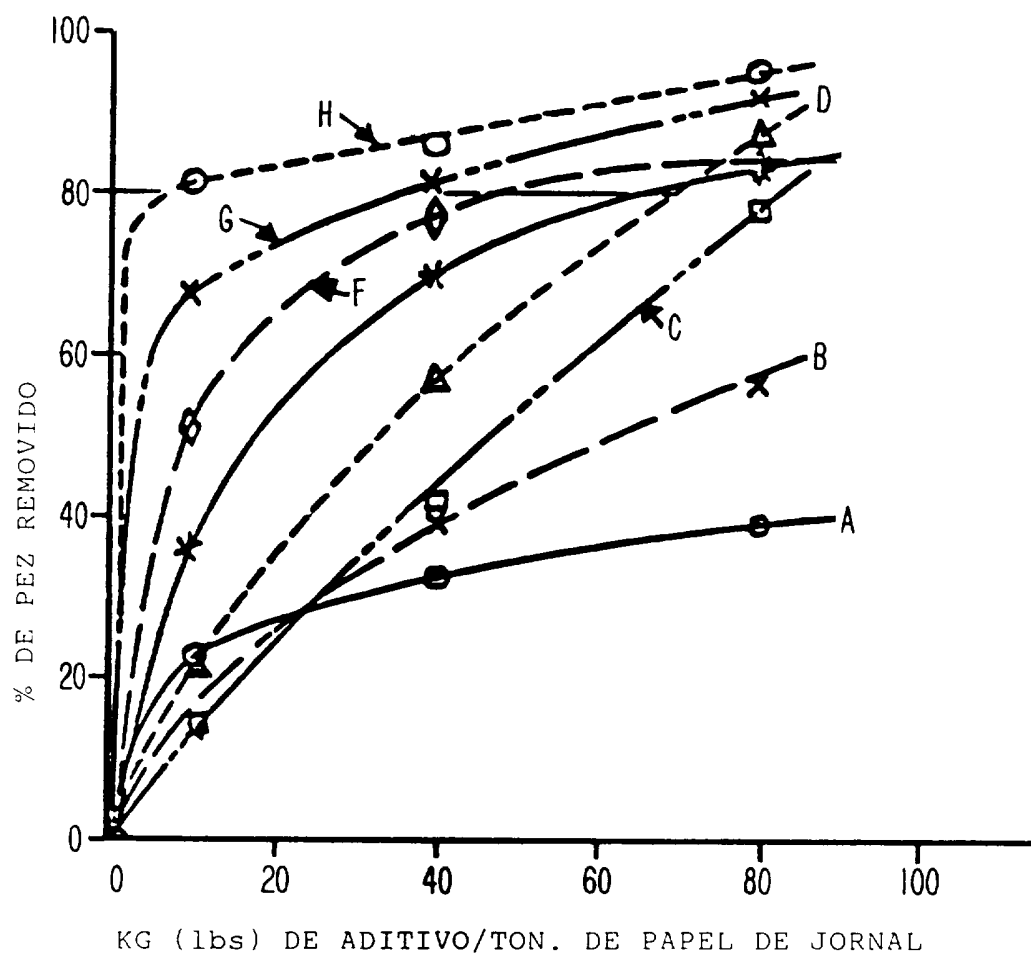


FIG. 1.

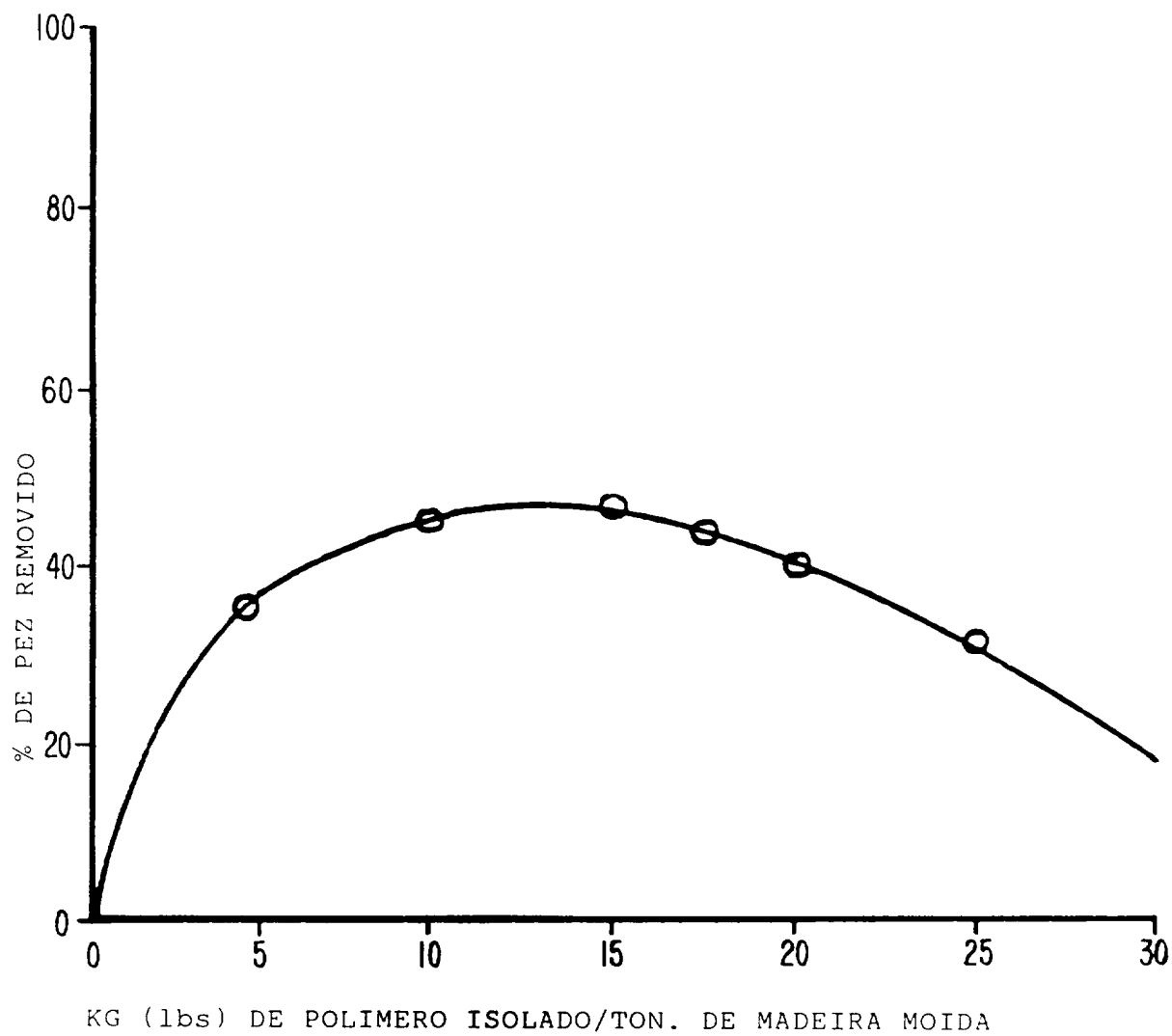


FIG. 2.

[Handwritten signature]

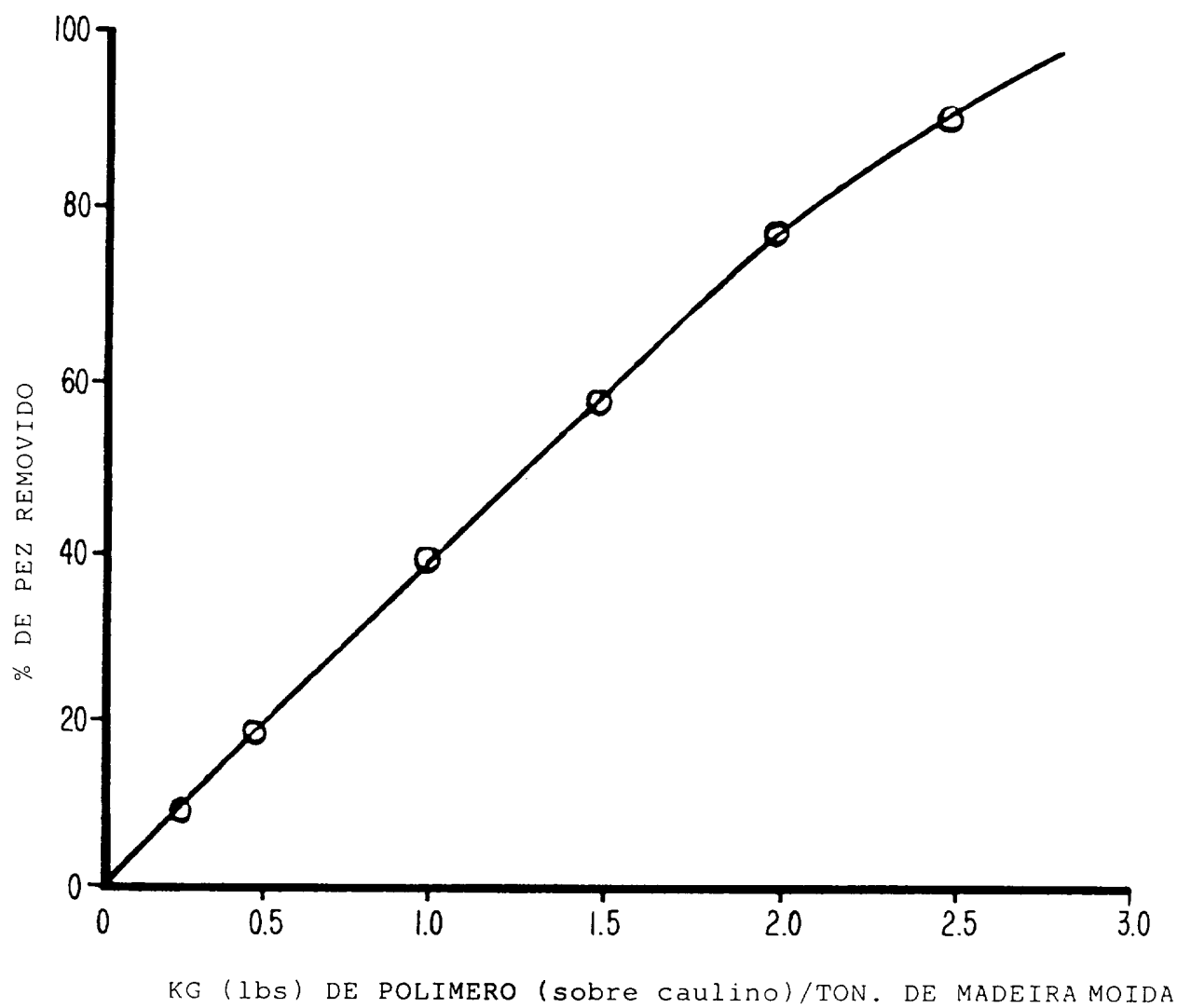


FIG. 3.

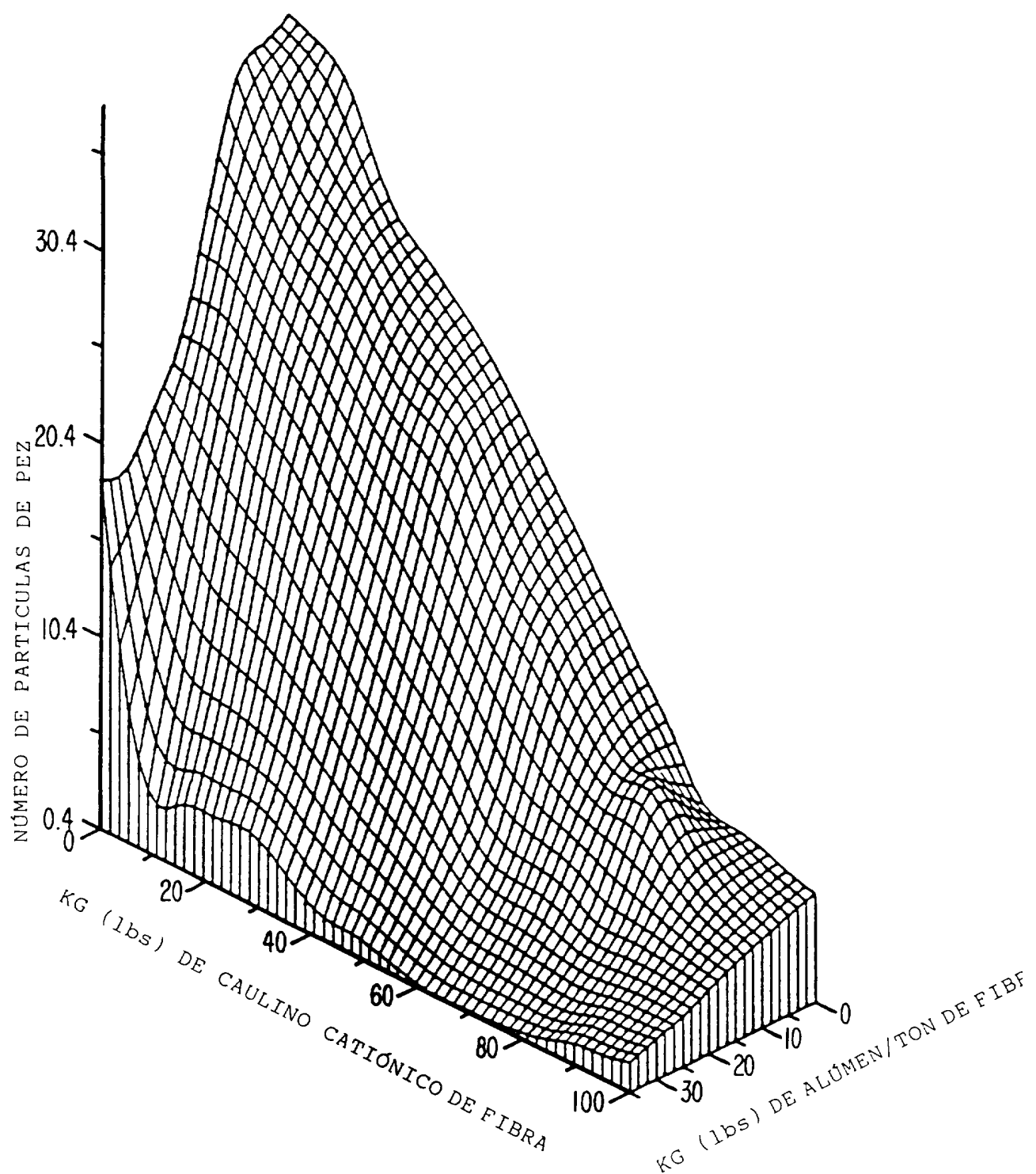


FIG. 4.

Handwritten signature or mark.

FIG. 5.

