

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

(21) **PI0620351-5 A2**

(22) Data de Depósito: 24/11/2006
(43) Data da Publicação: 08/11/2011
(RPI 2131)



(51) *Int.Cl.:*
D21H 21/16

(54) **Título:** COLAGEM DE PAPEL

(30) **Prioridade Unionista:** 21/12/2005 EP 05 112656.3

(73) **Titular(es):** Akzo Nobel N.V.

(72) **Inventor(es):** Hans Johansson-Vestin, Jan Emanuelsson,
Jonas Liesén, Marie Turunen

(74) **Procurador(es):** Dannemann, Siemsen, Bigler &
Ipanema Moreira

(86) **Pedido Internacional:** PCT SE2006050506 de
24/11/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/073321de
28/06/2007

(57) **Resumo:** COLAGEM DE PAPEL. A presente invenção refere-se a uma dispersão aquosa de agente de colagem reativo com celulose contendo um anidrido ácido, um poli-eletrólito aniônico e um composto orgânico contendo nitrogênio que é umamina ou seu amônio quaternário tendo um peso molecular de menos do que 180 e/ou tendo um ou mais grupos hidroxila. A invenção refere-se ainda a um método para a preparação de uma dispersão aquosa de agente de colagem reativo com celulose que compreende dispersão de um anidrido ácido em uma fase aquosa na presença de um polieletrólito aniônico e um composto orgânico contendo nitrogênio que é uma amina ou seu amônio quaternário tendo um peso molecular de menos do que 180 e/ou tendo um ou mais grupos hidroxila. A invenção refere-se também ao uso da dispersão aquosa de agente de colagem reativo com celulose como um agente de colagem de estoque ou agente de colagem de superfície na produção de papel. A invenção refere-se ainda a um processo para a produção de papel que compreende adição da dispersão aquosa do agente de colagem reativo com celulose a uma suspensão celulósica aquosa.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COLAGEM DE PAPEL**".

Campo da Invenção

5 A presente invenção refere-se à colagem de papel e mais especificamente a dispersões aquosas de agente de colagem reativo com celulose e sua preparação e uso.

Antecedentes da Invenção

10 Agentes de colagem reativos com celulose tal como aqueles baseados em anidrido alquenil succínico (ASA) são amplamente usados em fabricação de papel em pH's de estoque neutros ou ligeiramente alcalinos a fim de dar ao papel e ao papelão algum grau de resistência a umedecimento e penetração por líquidos aquosos. Colagens de papel baseadas em agentes de colagem reativos com celulose são geralmente providas na forma de dispersões contendo uma fase aquosa e partículas finamente divididas ou
15 gotículas do agente de colagem dispersas nele. As dispersões são geralmente preparadas com o auxílio de um sistema dispersante consistindo em um composto aniônico, por exemplo, lignossulfonato de sódio, em combinação com um polímero anfotérico ou catiônico de alto peso molecular, por exemplo, um polímero de amido catiônico, poliamina, poliamidoamina ou de
20 adição de vinila.

O WO 96/17127 descreve dispersões aquosas que compreendem um agente de colagem reativo com celulose e partículas de sílica modificada com alumínio aniônicas coloidais.

25 O WO 97/31152 descreve dispersões aquosas que compreendem um agente de colagem reativo e um material em micropartícula aniônico. As dispersões podem também conter não mais do que 2% (em peso com base no peso agente de colagem reativo) de tensoativo. O tensoativo pode ser não-iônico ou aniônico.

30 O WO 98/33979 A1 descreve uma dispersão aquosa de agente de colagem reativo com celulose e um sistema dispersante compreendendo um composto orgânico catiônico e um estabilizador aniônico.

Apesar do fato de que melhorias consideráveis foram consegui-

das na preparação, propriedades e performance de dispersões aquosas de anidrido alquenil succínico, existem ainda alguns problemas técnicos associados com o uso de tais dispersões. Geralmente, dispersões de anidrido alquenil succínico exibem estabilidade pobre, que evidentemente leva a dificuldades no manuseamento das dispersões, por exemplo, em armazenamento e uso. Um inconveniente adicional é que dispersões aquosas não podem ser armazenadas por períodos de tempo mais longos, porque o anidrido alquenil succínico hidrolisa facilmente e então se torna ineficaz como um agente de colagem.

10 Deste modo, o anidrido alquenil succínico é geralmente entregue a fábricas de papel como um líquido, que é então disperso antes do seu uso como um agente de colagem e a dispersão obtida é geralmente usada dentro de 2 horas para evitar os problemas de estabilidade insuficiente e perda de eficiência de colagem. O equipamento usado para preparar as dispersões provê forças de cisalhamento altas para ser capaz de livrar as superfícies e produzir dispersões tendo colagem de partícula adequada. Tal equipamento é freqüentemente tanto complicado quanto dispendioso, e devido às altas forças de cisalhamento geralmente requer uma quantidade considerável de energia.

20 É um objetivo da presente invenção prover uma dispersão aquosa de agente de colagem reativo com celulose que pode ser facilmente preparada usando forças de cisalhamento baixas e consumo de energia baixo. É um objetivo adicional da presente invenção prover uma dispersão aquosa de agente de colagem reativo com celulose mostrando estabilidade e eficiência de colagem aperfeiçoadas. Objetivos adicionais aparecerão a seguir.

Sumário da Invenção

30 A invenção refere-se a uma dispersão aquosa de agente de colagem reativo com celulose contendo um anidrido ácido, um polieletrólito aniônico e um composto orgânico contendo nitrogênio que é uma amina ou seu amônio quaternário tendo um peso molecular de menos do que 180 e/ou tendo um ou mais grupos hidroxila.

A invenção refere-se ainda a um método para a preparação de uma dispersão aquosa de agente de colagem reativo com celulose que compreende dispersão de um anidrido ácido em uma fase aquosa na presença de um polieletrólito aniônico e um composto orgânico contendo nitro-
5 gênio que é uma amina ou seu amônio quaternário tendo um peso molecular de menos do que 180 e/ou tendo um ou mais grupos hidroxila.

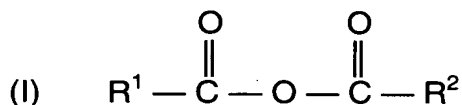
A invenção refere-se também ao uso da dispersão aquosa de agente de colagem reativo com celulose como um agente de colagem de estoque ou agente de colagem de superfície na produção de papel. A inven-
10 ção refere-se ainda a um processo para a produção de papel que compreende adição da dispersão aquosa de agente de colagem reativo com celulose a uma suspensão celulósica aquosa e retirada da água da suspensão obtida em uma grade bem como um processo para a produção de papel que
15 compreende aplicação da dispersão aquosa de agente de colagem reativo com celulose a uma trama celulósica.

Descrição Detalhada da Invenção

De acordo com a presente invenção, foi constatado que colagem de papel aperfeiçoada pode ser conseguida usando a presente dispersão aquosa de agente de colagem reativo com celulose. Foi também constata-
20 do que as presentes dispersões mostram melhor estabilidade sobre as dispersões convencionais. Ainda, foi constatado que forças de cisalhamento menores podem ser usadas para preparar as presentes dispersões aquosas comparado com quando preparando dispersões aquosas convencionais de agente de colagem reativo com celulose. Deste modo a presente invenção
25 torna possível usar equipamento simples e de economia de energia e investimento criando forças de cisalhamento baixas, tal como, por exemplo, misturadores estáticos. A presente invenção então oferece benefícios econômicos e técnicos substanciais.

O agente de colagem reativo com celulose de acordo com a invenção pode ser selecionado de qualquer agente de colagem baseado em
30 anidrido conhecido na técnica. Adequadamente, o agente de colagem é um anidrido ácido hidrofóbico. Hidretos ácidos hidrofóbicos adequados podem

ser caracterizados pela fórmula geral (I) abaixo, onde R¹ e R² são independentemente selecionados de grupos hidrocarbono saturados ou insaturados que adequadamente contêm de a partir de 8 a 30 átomos de carbono, ou R¹ e R² junto com a porção -C-O-C- podem formar um anel de 5 a 6 membros, 5 opcionalmente sendo substituído mais com grupos hidrocarbono contendo até 30 átomos de carbono.



Exemplos de anidridos ácidos adequados incluem anidridos alquil e alquenil succínicos, por exemplo, anidrido octadecil succínico, anidrido isooctadecil succínico, anidrido n-hexadecenil succínico, anidrido dodecenil succínico, anidrido decenil succínico, anidrido octenil succínico, anidrido trii-sobutenil succínico, anidrido 1-octil-2-decenil-succínico e anidrido 1-hexil-2-octenil-succínico. Exemplos de anidridos ácidos adequados incluem ainda os compostos descritos nas Patentes U.S. N^{os} 3.102.064; 3.821.069; 3.968.005; 4.040.900; 4.522.686; e Re. 29.960, que são aqui incorporados a 15 título de referência.

O agente de colagem reativo com celulose de acordo com a invenção pode conter um ou mais anidridos ácidos, por exemplo, um ou mais anidridos alquil e/ou alquenil succínicos. Geralmente, o anidrido ácido da presente invenção é líquido em temperatura ambiente.

20 A dispersão de acordo com a invenção contém um dispersante, ou um sistema dispersante, compreendendo um polieletrólito eletrônico e um composto orgânico contendo nitrogênio. Quando usados em combinação, esses compostos são eficazes como um dispersante para o agente de colagem de anidrido ácido embora o polieletrólito aniônico e o composto orgânico contendo nitrogênio possam não ser eficazes como um dispersante 25 quando usados sozinhos. De preferência, a dispersão é aniônica, isto é, a dispersão, ou sistema de dispersão, tem uma carga aniônica geral.

O polieletrólito aniônico de acordo com a invenção pode ser selecionado de compostos orgânicos e inorgânicos e pode ser derivado de fontes 30 naturais ou sintéticas. O polieletrólito aniônico tem dois ou mais grupos

aniônicos que podem ser do mesmo tipo ou tipos diferentes. Exemplos de grupos aniônicos adequados, isto é, grupos que são aniônicos ou tornados aniônicos em uma fase aquosa, incluem grupos silanol, aluminossilicato, fosfato, fosfonato, sulfato, sulfonato e ácido sulfônico e carboxílico bem como seus sais, geralmente sais de amônio ou metal alcalino (geralmente sódio). Os polieletrólitos aniônicos podem ser solúveis em água, por exemplo, polieletrólitos aniônicos lineares e ramificados, ou dispersáveis em água, por exemplo, polieletrólitos reticulados e/ou aniônicos em partícula. De preferência, os polieletrólitos dispersáveis em água e/ou aniônicos em partícula são coloidais, isto é, na faixa coloidal de tamanho de partícula. As partículas coloidais adequadamente têm um tamanho de partícula de a partir de 1 nm a 100 nm, de preferência de a partir de 2 a 70 nm e com mais preferência de a partir de 2 a 40 nm. Os polieletrólitos dispersáveis em água e aniônicos em partícula podem conter partículas agregadas e/ou não-agregadas.

Exemplos de polieletrólitos aniônicos orgânicos adequados incluem polissacarídeos aniônicos tal como amidos, gomas guar, celulosas, quitina, quitosanas, glicanos, galactanos, glucanos, gomas xantano, mananas e dextrinas. Exemplos adicionais de polieletrólitos aniônicos orgânicos adequados incluem polímeros aniônicos sintéticos tal como polímeros de condensação, por exemplo, poliuretanos e polímeros baseados em naftaleno e baseados em melamina, por exemplo, formaldeído naftaleno sulfonatos condensados e polímeros baseados em melamina-ácido sulfônico e polímeros de adição de vinila preparados a partir de monômeros etilenicamente insaturados incluindo monômeros aniônicos ou potencialmente aniônicos, por exemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, ácido itacônico, ácido crotônico, ácido vinilsulfônico, estireno sulfonato e fosfatos de acrilatos e metacrilatos de hidroalquila, opcionalmente copolimerizados com monômeros etilenicamente insaturados não-iônicos, por exemplo, acrilamida, acrilatos de alquila, estireno e acrilonitrila bem como derivados de tais monômeros, ésteres de vinila e similar.

Exemplos de polieletrólitos aniônicos orgânicos adequados adicionais incluem polímeros ramificados solúveis em água e polímeros de reti-

culação dispersáveis em água obtidos através de polimerização de uma mistura de monômero compreendendo um ou mais monômeros aniônicos ou potencialmente aniônicos etilenicamente insaturados e, opcionalmente, um ou mais outros monômeros etilenicamente insaturados, na presença de um ou mais agentes de reticulação polifuncionais. A presença de um agente de reticulação polifuncional na mistura de monômero torna possível preparação de polímeros ramificados, polímeros ligeiramente reticulados e polímeros altamente reticulados que são dispersáveis em água. Exemplos de agentes de reticulação polifuncionais incluem compostos tendo pelo menos duas ligações etilenicamente insaturadas, por exemplo, N,N-metileno-bis-(met)acrilamida, di(met)acrilato de polietilenoglicol, N-vinil (met)acrilamida, divinilbenzeno, sais de triálilamônio e N-metilalil(met)acrilamida; compostos tendo uma ligação etilenicamente insaturada e um grupo reativo, por exemplo, (met)acrilato de glicidila, acroleína e metilol(met)acrilamida; e compostos tendo pelo menos dois grupos reativos, por exemplo, dialdeídos tal como glioxal, compostos diepóxi e epícloroidrina.

O polieletrólito aniônico orgânico geralmente tem um grau de substituição aniônica (DAS) de 0,01 a 1,4, adequadamente de a partir de 0,1 a 1,2 e de preferência de a partir de 0,2 a 1,0. O polieletrólito aniônico pode conter um ou mais grupos catiônicos contanto que ele tenha uma carga aniônica geral. O peso molecular do polieletrólito aniônico pode variar dentro de amplas faixas; geralmente o peso molecular está acima de 200 e adequadamente acima de 500, enquanto o limite superior é geralmente 10 milhões e de preferência 2 milhões.

Exemplos de polieletrólitos aniônicos inorgânicos adequados incluem materiais siliciosos aniônicos, por exemplo, materiais à base de sílica aniônica preparados a partir de ácido silícico e argilas do tipo esmectita. Geralmente, esses polieletrólitos aniônicos têm grupos silanol, aluminossilicato ou hidroxila negativos. Exemplos de polieletrólitos aniônicos inorgânicos adequados incluem ácido polissilícico, polissilicatos, polialuminossilicatos, partículas à base de sílica coloidal, por exemplo, partículas de sílica, sílica aluminada (modificada com alumínio) e aluminossilicato, microgéis de polis-

silicato, microgéis de polialuminiossilicato, sílica-géis e sílica precipitada, argilas esmectitas, por exemplo, montmorilonita, bentonita, hectorita, beidellita, nontronita e saponita. Polieletrólitos aniônicos preferidos incluem materiais baseados em sílica, por exemplo, partículas à base de sílica coloidal.

5 O composto orgânico contendo nitrogênio de acordo com a invenção é uma amina ou seu amônio quaternário. Compostos orgânicos contendo nitrogênio adequados incluem aminas primárias, secundárias e terciárias e seus amônios quaternários. Compostos orgânicos contendo nitrogênio adequados incluem ainda monoaminas, diaminas e poliaminas e seus amônios quaternários. Amônios quaternários adequados incluem aminas protonadas, alquiladas, ariladas e alcariladas dos tipos acima mencionados, que
10 podem ser formadas através da reação das aminas com, por exemplo, ácidos, por exemplo, ácido clorídrico, e cloreto de metila, sulfato de dimetila e cloreto de benzila. Em uma modalidade preferida da invenção, o composto orgânico contendo nitrogênio é uma amina ou seu amônio quaternário tendo
15 um ou mais grupos hidroxila. De preferência, um ou mais grupos hidroxila estão presentes em uma porção terminal de um ou mais substituintes do composto contendo nitrogênio, isto é, uma amina terminada em grupo hidroxila ou seu amônio quaternário.

20 Exemplos de compostos orgânicos contendo nitrogênio incluem as aminas que seguem e seus amônios quaternários: dietileno triamina, trietileno tetramina, hexametileno diamina, dietil amina, dipropil amina, diisopropil amina, cicloexilamina, pirrolidina, guanidina, trietil amina, monoetanol amina, dietanol amina, 2-metoxietil amina, aminoetiletanol amina, alanina e
25 lisina. Exemplos adicionais de compostos orgânicos contendo nitrogênio adequados incluem hidróxido de colina, hidróxido de tetrametil amônio, hidróxido de tetraetil amônio. Compostos orgânicos contendo nitrogênio preferidos incluem trietanol amina e seus amônios quaternários.

O peso molecular do composto orgânico contendo nitrogênio
30 pode variar dentro de amplos limites. Em uma modalidade preferida da invenção, o peso molecular da amina ou seu amônio quaternário é menos do que 180, adequadamente até 170 e de preferência até 160. O peso molecu-

lar é geralmente pelo menos 30. Conforme aqui mencionado, o peso molecular de um amônio quaternário de uma amina significa o peso molecular da parte catiônica do composto amônio quaternário, significando que a parte aniônica do composto amônio quaternário não está incluída nos pesos moleculares dados acima. Para compostos orgânicos contendo nitrogênio que são selecionados de aminas e seus amônios quaternários tendo um ou mais grupos hidroxila, os pesos moleculares podem ser maiores, por exemplo, menos do que 500 e geralmente menos do que 300, embora os pesos moleculares acima mencionados sejam também adequados para tais compostos.

Na presente dispersão aquosa, ou emulsão, o anidrido ácido pode estar presente em uma quantidade de a partir de cerca de 0,1 a cerca de 50% em peso, adequadamente de a partir de 0,1 a cerca de 30% em peso e de preferência de a partir de cerca de 1 a cerca de 20% em peso, com base no peso da dispersão aquosa. O polieletrólito aniônico está geralmente presente em uma quantidade de até cerca de 100% em peso, geralmente de a partir de 0,1 a 15% em peso, adequadamente de a partir de 0,5 a 10% em peso e de preferência de a partir de 1 a 7% em peso, com base no peso do anidrido ácido. O composto orgânico contendo nitrogênio pode estar presente em uma quantidade de até 20% em peso, geralmente de a partir de 0,1 a 15% em peso, adequadamente de a partir de 0,5 a 10% em peso e de preferência de a partir de 1 a 7% em peso, com base no peso do anidrido ácido. Em adição ao anidrido ácido, polieletrólito aniônico e composto orgânico contendo nitrogênio, compostos adicionais opcionalmente podem estar presentes na dispersão. Exemplos de tais compostos incluem tensoativos mono-, di- e polianiônicos e não-iônicos e agentes de dispersão, estabilizadores, extensores e agentes conservantes tal como, por exemplo, anidridos ácidos hidrolisados, por exemplo, anidridos alquil e alquenil ácidos hidrolisados conforme acima mencionado, de preferência anidridos alquenil succínicos hidrolisados, por exemplo, anidridos ácidos hidrolisados na forma de derivados de ácido carboxílico e/ou éster de ácido carboxílico, tensoativos aniônicos tal como ésteres de fosfato, tal com ésteres de fosfato etoxilados, sulfatos de alquila, sulfonatos e fosfatos, sulfatos de alquilarila, sulfonatos e

fosfatos, por exemplo, lauril sulfonato de sódio e isotridecilálcool fosfatado, etoxilado. Se presentes, o conteúdo de tais compostos adicionais na dispersão pode ser de a partir de 0,1 a 15% em peso, adequadamente de a partir de 1 a 10% em peso e de preferência de a partir de 2 a 7% em peso, com base no peso do anidrido ácido. Água está também presente na dispersão e pode constituir o restante da dispersão até 100% em peso.

A dispersão de acordo com a invenção pode ser produzida formando uma mistura contendo o anidrido ácido, polieletrólito aniônico e composto orgânico contendo nitrogênio conforme acima definido e dispersão da mistura na presença de água. Os componentes da dispersão podem ser misturados em qualquer ordem, mas de preferência o polieletrólito aniônico e o composto orgânico contendo nitrogênio são misturados e diluídos com água para concentração apropriada, e então o anidrido ácido é disperso neles. A mistura pode ser dispersa usando equipamento de dispersão adequado provendo grau suficiente de dispersão, por exemplo, um misturador estático provendo forças de cisalhamento relativamente baixas. A dispersão obtida contém gotículas de anidrido ácido geralmente tendo um tamanho de gotícula de a partir de 0,1 a 10 μm de diâmetro.

As dispersões de colagem aquosas de acordo com a invenção podem ser usadas de maneira convencional na produção de papel usando quaisquer tipos de fibras celulósicas e elas podem ser usadas ambos para colagem de superfície e colagem interna. O termo "papel", conforme aqui usado, pretende incluir não apenas papel, mas todos os tipos de produtos celulósicos em folha e trama incluindo, por exemplo, papel e papelão. A suspensão celulósica e o papel acabado podem também conter cargas minerais, e geralmente o conteúdo de fibras celulósicas é pelo menos 50% em peso, com base em suspensão celulósica seca ou papel acabado. Exemplos de cargas minerais de tipos convencionais incluem caulim, argila Chinesa, dióxido de titânio, gipso, talco e carbonatos de cálcio naturais e sintéticos tal como giz, mármore moído e carbonato de cálcio precipitado. A presente invenção também refere-se a um processo para a produção de papel onde a presente dispersão de colagem aquosa é ou adicionada a uma suspensão

celulósica aquosa ou aplicada a uma folha ou trama celulósica. Adequadamente a quantidade de agente de colagem reativo com celulose ou adicionada à suspensão celulósica a ser drenada em uma grade para formar papel ou aplicada à superfície de uma folha celulósica ou trama como uma colagem de superfície, geralmente na prensa de colagem, é de a partir de 0,01 a 1,0% em peso, com base na suspensão celulósica seca e cargas opcionais, de preferência de a partir de 0,05 a 0,5% em peso, onde a dosagem é principalmente dependente da qualidade da polpa ou papel a ser colado e o nível de colagem desejado.

10 As dispersões de colagem aquosas de acordo com a invenção são particularmente úteis na fabricação de papel a partir de uma suspensão celulósica aquosa que tem uma alta condutividade. A condutividade da suspensão que tem a água retirada na grade pode estar dentro da faixa de a partir de 0,3 mS/cm a 10 mS/cm. De acordo com a presente invenção, bons resultados podem ser conseguidos quando a condutividade é pelo menos 2,0 mS/cm, notavelmente pelo menos 3,5 mS/cm, particularmente pelo menos 5,0 mS/cm e ainda pelo menos 7,5 mS/cm. A condutividade pode ser medida através de equipamento padrão tal como, por exemplo, um instrumento WTW LF330 fornecido pela Christina Berner. Os valores referidos
15 acima são adequadamente determinados medindo a condutividade da suspensão celulósica que é alimentada para ou presente na headbox da máquina de papel ou, alternativamente, medindo a condutividade da água branca obtida através da retirada de água da suspensão. Níveis de alta condutividade significam teores altos de sais (eletrólitos) que podem ser derivados de
20 materiais usados para formar o estoque, de vários aditivos introduzidos no estoque, da água fresca fornecida ao processo, etc. Ainda, o teor de sais é geralmente maior em processos onde água branca é extensivamente recirculada, que pode levar a acúmulo considerável de sais na água circulando no processo.

30 Agentes químicos convencionalmente adicionados à suspensão celulósica em fabricação de papel tal como auxiliares de retenção, compostos de alumínio, corantes, resinas de resistência à umidade, agentes abri-

lhantadores ópticos, etc, podem, com certeza, ser usados em conjunto com a presente dispersão. Exemplos de compostos de alumínio incluem alume, aluminatos e compostos de polialumínio, por exemplo, cloretos de polialumínio e sulfatos. Exemplos de auxiliares de retenção adequados incluem polí-
5 meros catiônicos, materiais inorgânicos aniônicos em combinação com polí-
meros orgânicos, por exemplo, bentonita em combinação com polímeros catiônicos, sóis à base de sílica em combinação com polímeros catiônicos e polímeros catiônicos e aniônicos. Colagem particularmente boa pode ser obtida quando usando a dispersão da invenção em combinação com auxilia-
10 res de retenção compreendendo polímeros catiônicos. Polímeros catiônicos adequados incluem amido catiônico, polímeros à base de acrilato e à base de acrilamida, polietilenoimina, poliaminas, poliamidoaminas e cloreto de poli(dialildimetilamônio) e suas combinações. Auxiliares de retenção preferidos incluem polímeros à base de amido catiônicos e acrilamida catiônicos.
15 Em uma modalidade preferida da invenção, as dispersões são usadas em combinação com um sistema de retenção compreendendo pelo menos um polímero catiônico e um material silicioso aniônico, por exemplo, partículas à base de sílica ou bentonita. É possível pré-misturar um ou mais componen-
20 tes da presente dispersão com um auxiliar de retenção, por exemplo, um material silicioso aniônico, antes da introdução da mistura então obtida na suspensão celulósica. Deste modo, a presente dispersão de colagem aquosa pode ser preparada um pouco antes da introdução dela na suspensão celulósica ao trazer em contato o anidrido ácido e composto orgânico con-
25 tendo nitrogênio com um polieletrólito aniônico tal como, por exemplo, um material silicioso aquoso, por exemplo, um sol baseado em sílica ou pasta de bentonita.

A invenção é ilustrada mais nos exemplos que seguem, que, no entanto, não pretendem limitar a mesma. Partes e % referem-se a partes em peso e % em peso, respectivamente, a menos que de outro modo declarado.

30 Exemplo 1

Dispersões aquosas de acordo com a invenção foram preparadas dispersando anidrido alquenil succínico (ASA) baseado em uma fração

de olefina compreendendo anidrido isohexadecenil e isooctadecenil succínico na presença de uma mistura de polieletrólito aniônico e amina em um misturador estático de tubo Hash.

5 Dispersões aquosas usadas para comparação neste e exemplos adicionais foram preparadas de uma maneira similar, exceto que nenhuma amina, nenhuma sílica coloidal, aminas de peso molecular alto e/ou aminas não tendo quaisquer grupos hidroxila foram usadas.

10 O polieletrólito aniônico usado neste exemplo era sílica coloidal (Eka NP 590) na forma de um sol aquoso tendo um teor de SiO_2 de 8,1% em peso e contendo partículas de sílica com uma área de superfície específica de $850 \text{ m}^2/\text{g}$ que eram de superfície modificada com alumínio. A amina usada neste exemplo era trietanol amina (TEA) tendo um peso molecular de 149.

15 O polieletrólito aniônico e a amina foram misturados na presença de água para formar uma mistura que foi bombeada em uma extremidade do tubo em um fluxo de 3,17 l/min e ASA concentrado foi bombeado do lado do tubo em um fluxo de 0,167 l/min. A queda de pressão na unidade de mistura foi 0,34 MPa(3,4 bar). A dispersão obtida tinha um teor de ASA de 5% em peso, teor de polieletrólito aniônico (neste exemplo, teor de SiO_2) de 20 5,0% em peso, com base no ASA, e teor de amina variando de a partir de 0 a 2,0% em peso, com base no ASA.

As dispersões 1 a 4 foram preparadas, conforme mostrado na Tabela 1, onde os teores de SiO_2 e amina dados são baseados em ASA.

Tabela 1

Nº da Dispersão	SiO_2 (%)	TEA (%)
1	5	0
2	5	0,5
3	5	1,0
4	5	2,0

25 O tamanho de partícula das gotículas de ASA foi medido em um Malvern Mastersizer Microplus após diluição das dispersões com água para um teor de ASA de 0,5% em peso. Os resultados são mostrados na Tabela

2. $D(v\ 0,1)$, $D(v\ 0,5)$ e $D(v\ 0,9)$ significam que 10, 50 e 90% das partículas, respectivamente, tinham um diâmetro menor do que o tamanho dado.

Tabela 2

Dispersão	Tamanho da Partícula (μm)		
	$D(v\ 0,1)$	$D(v\ 0,5)$	$D(v\ 0,9)$
1	0,43	4,64	12,42
2	0,82	2,32	6,88
3	0,50	1,78	5,40
4	0,59	1,43	5,30

5 Como pode ser visto da Tabela 2, as dispersões de acordo com a presente invenção, Dispersões Nºs. 2 a 4, resultaram em tamanhos de partícula menores sobre a dispersão usada para comparação, Dispersão Nº 1.

10 A eficiência de colagem foi avaliada preparando folhas para mão de acordo com o método padrão SCAN-C26:76 e colagem foi medida como valores Cobb-60 de acordo com o método padrão Tappi T441.

15 Folhas de papel foram preparadas de acordo com um processo onde as dispersões foram adicionadas a uma suspensão celulósica aquosa compreendendo polpa reciclada tendo uma concentração de fibra de 0,5 g/l, condutividade de 0,7 mS/cm e pH em torno de 7,0. As dispersões foram adicionadas em quantidades de 0,5, 1,0 e 1,5 kg/t, calculadas como ASA e com base no peso de suspensão celulósica seca. Um sistema de retenção foi usado compreendendo 6 kg/t de amido de batata catiônico (Perlbond970) e 0,5 kg/t de sílica sol (Eka NP 442), calculado como substâncias secas em suspensão celulósica seca.

20 Valores Cobb-60 foram medidos e os resultados são apresentados na Tabela 3. Um valor Cobb menor significa que uma quantidade menor de água foi absorvida e então melhor colagem foi conseguida.

Tabela 3

Nº da Dispersão	Cobb-60		
	0,5 kg/t	1,0 kg/t	1,5 kg/t
1	164	144	95
2	142	42	29
3	145	38	26
4	48	24	21

Como pode ser visto a partir da Tabela 3, as dispersões de acordo com a presente invenção, Dispersões Nºs. 2 a 4, resultaram em eficiência de colagem melhorada sobre a dispersão usada para comparação, Dispersão Nº 1.

Exemplo 2

As dispersões foram preparadas e a eficiência de colagem das dispersões foi avaliada de acordo com os procedimentos gerais do Exemplo 1, exceto que conteúdos variados de sílica foram usados e o teor de amina era constante. As dispersões tinham um teor de ASA de 5% em peso, com base no peso da dispersão. A Tabela 4 mostra os resultados.

Tabela 4

Nº da Dispersão	SiO ₂ (%)	TEA (%)	Cobb-60 (1 kg/t)
5	0	2	29
6	1	2	25
7	3	2	23
8	4	2	21
9	5	2	25

Como pode ser visto da Tabela 4, as dispersões de acordo com a presente invenção, Dispersões Nºs. 6 a 9, resultaram em eficiência de colagem aperfeiçoada sobre a dispersão usada para comparação, Dispersão Nº 5.

Exemplo 3

As dispersões foram preparadas e avaliadas de acordo com procedimentos gerais do Exemplo 1. Comparações das dispersões foram feitas em suspensões celulósicas aquosas tendo condutividade aumentada através da adição de cloreto de cálcio. A condutividade das suspensões foi medida usando um instrumento WTW LF330 da Christian Berner. Os resultados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5

Nº da Dispersão	ASA (%)	SiO ₂ (%)	TEA (%)	Condutividade mS/cm	Cobb-60		
					0,5 kg/t	1,0 kg/t	1,5 kg/t
10	5	0	2	4	128	123	117
11	5	5	2	4	126	108	48
10	5	0	2	8	146	141	135
11	5	5	2	8	125	105	47

Como pode ser visto a partir da Tabela 5, a dispersão de acordo com a presente invenção, Dispersão Nº 11, mostrou eficiência de colagem consideravelmente melhor do que a dispersão usada para comparação, Dispersão Nº 10, quando a condutividade da suspensão foi aumentada.

Exemplo 4

Dispersões foram preparadas e avaliadas de acordo com procedimentos gerais do Exemplo 1, exceto que aminas diferentes foram usadas. A dispersão obtida tinha um teor de ASA de 5% em peso, teor de SiO₂ de 5,0% em peso, com base no ASA, e teor de amina de 2,0% em peso, com base no ASA.

As aminas usadas eram trietanol amina (TEA) tendo um peso molecular de 149, dietileno triamina (DETA) tendo um peso molecular de 103, uma amina graxa de coco fracionada (FCA) tendo um peso molecular de cerca de 200 e um cloreto de dimetilamônio de sebo dihidrogenado (DTD-MAC) tendo um peso molecular de cerca de 530.

Os tamanhos de partícula são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6

Nº da Dispersão	Amina em Dispersão	Tamanho de Partícula (μm)		
		D(v 0,1)	D(v 0,5)	D(v 0,9)
12	DTDMAC	0,34	2,05	9,79
13	FCA	0,41	33,2	211,0
14	DETA	0,13	0,41	1,86
15	TEA	0,11	0,27	0,67

Os resultados de eficiência de colagem são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7

Nº da Dispersão	Amina em Dispersão	Cobb-60		
		0,5 kg/t	1,0 kg/t	1,5 kg/t
12	DTDMAC	106	44	29
13	FCA	114	83	39
14	DETA	87	26	23
15	TEA	51	26	21

5 Como pode ser visto a partir das Tabelas 6 e 7, as dispersões de acordo com a presente invenção, Dispersões Nºs. 14 e 15, que contêm aminas tendo um peso molecular de menos do que 180 (Dispersões Nºs. 14 e 15) e tendo grupos hidroxila (Dispersão Nº 15), resultaram em tamanho de partícula menor e eficiência de colagem consideravelmente aperfeiçoada sobre as dispersões usadas para comparação, Dispersões Nºs. 12 e 13. Isto também significa que menos energia foi requerida para *livrar* superfícies de acordo com a presente invenção.

Exemplo 5

15 As dispersões foram preparadas e avaliadas de acordo com os procedimentos gerais do Exemplo 1, exceto que polieletrólitos aniônicos diferentes foram usados. A dispersão obtida tinha um teor de ASA de 5% em peso, teor de SiO_2 de 5,0% em peso, com base no ASA e teor de trietanol amina de 0 ou 2,0% em peso, com base no ASA. Os polieletrólitos aniônicos usados são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8

Polieletrólito Aniônico	Descrição	Marca registrada	Tamanho de Partícula Primário (nm)
A	Sílica Alumina- da Coloidal	Eka NP 590	3
B	Sílica Coloidal	Eka BMA-0	5,5
C	Sílica Coloidal	Bindzil 50/80	34
D	Bentonita	Hydrocol	estrutura em floco
E	Bentonita	Opazil AV	estrutura em floco

As bentonitas foram transformadas em pasta (5% em peso de bentonita) e armazenadas por 5 dias a fim de conseguir inchamento e deslaminação suficientes.

5

O tamanho de partícula foi determinado e a estabilidade foi avaliada. A estabilidade foi medida 2 horas após preparação. Se ainda estável após 24 horas, o tamanho de partícula foi determinado novamente. O termo "sep." significa separação. Os resultados são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9

Nº da Dispersão	Polieletrólito Aniónico	Teor de Amina (%)	Tamanho de Partícula (µm)			Estabilidade/ Separação(2 h)	D(v 0,5) (24 h)
			D(v 0,1)	D(v 0,5)	D(v 0,9)		
16	A	-	0,21	1,21	8,29	Sep. peq.	-
17	A	2	0,10	0,27	0,83	Estável	0,27
18	B	-	0,25	1,26	6,69	Sep. peq.	-
19	B	2	0,16	0,33	0,80	Estável	0,27
20	C	-	0,27	1,99	13,24	Sep. peq..	-
21	C	2	0,10	0,27	0,70	Estável	0,27
22	D	-	0,20	1,74	10,67	Separação	-
23	D	2	0,10	0,25	0,66	Estável	0,23
24	E	-	14,32	24,5	38,8	Separação	-
25	E	2	0,11	0,27	0,64	Estável	0,25

Os resultados de avaliação de eficiência de colagem são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10

Nº da Dispersão	Polieletrólito Aniônico	Teor de Amina(%)	Cobb-60		
			0,5 kg/t	0,75 kg/t	1,0 kg/t
16	A	-	128	103	64
17	A	2	89	44	29
18	B	-	129	62	33
19	B	2	91	40	33
20	C	-	116	102	66
21	C	2	128	45	31
22	D	-	120	112	91
23	D	2	88	34	28
24	E	-	122	127	120
25	E	2	99	41	29

Como pode ser visto a partir das Tabelas 9 e 10, as dispersões de acordo com a presente invenção, Dispersões Nºs. 17, 19, 21, 23 e 25, que continham ambos polieletrólito aniônico e composto orgânico contendo nitrogênio, mostraram melhor eficiência de colagem, melhor estabilidade e resultaram em tamanho de partícula menor sobre as dispersões usadas para comparação, Dispersões Nºs. 16, 18, 20, 22 e 24, que não continham nenhum composto orgânico contendo nitrogênio.

Exemplo 6

As dispersões foram preparadas e tamanho de partícula e eficiência de colagem das dispersões foram avaliados de acordo com os procedimentos gerais do Exemplo 1, exceto que tensoativos diferentes e teores variáveis dos tensoativos foram usados. O polieletrólito aniônico usado foi sílica coloidal (Eka NP 780) na forma de sol aquoso tendo um teor de SiO_2 de 7,5% em peso e contendo partículas de sílica com uma área de superfície específica de cerca de $900 \text{ m}^2/\text{g}$ e que eram modificadas com alumínio. A amina usada era trietanol amina (TEA). A dispersão obtida tinha um teor de ASA de 5% em peso, teor de SiO_2 de 5,0% em peso, com base no ASA, e

teor de amina de 2,0% em peso, com base em ASA.

- 5 Nenhum tensoativo foi incorporado à Dispersão Nº 26. ASA hidrolisado foi incorporado como tensoativo às Dispersões Nºs. 27 e 28. O tensoativo usado na Dispersão Nº 29 foi éster fosfato (poli(óxi-1,2-etanodiil)alfa-isotridecil-ômega-hidroxifosfato). Os teores do tensoativo nas dispersões eram baseados em ASA. Os resultados das medições de tamanho de partícula são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11

Nº da Dispersão	Tensoativo em Dispersão	Teor de Tensoativo (%)	Tamanho de Partícula (µm)		
			D(v 0,1)	D(v 0,5)	D(v 0,9)
26	-	-	0,33	4,67	14,53
27	ASA hidrolisado	1	0,29	2,42	7,63
28	ASA hidrolisado	2,5	0,12	0,45	1,83
29	éster de fosfato	1	0,17	1,05	4,16

- 10 Eficiência de colagem das dispersões foi avaliada e comparações das dispersões foram feitas em uma suspensão celulósica aquosa compreendendo 70% de polpa (80/20 kraft de bétula/pinheiro) e 30% de carga (CaCO_3).

Tabela 12

Nº da Dispersão	Condutividade mS/cm	Cobb-60		
		0,5 kg/t	0,75 kg/t	1,0 kg/t
26	0,4	91	84	70
27	0,4	81	69	54
28	0,4	72	48	31
29	0,4	76	49	41
26	0,7	87	78	75
27	0,7	81	64	54
28	0,7	76	47	31
29	0,7	73	52	37

Como pode ser visto a partir dos resultados apresentados nas

Tabelas 11 e 12, as Dispersões N^{os}. 27, 28 e 29 contendo um tensoativo resultaram em tamanho de partícula menor e mostraram melhor eficiência de colagem do que a dispersão não contendo nenhum tensoativo.

Exemplo 7

- 5 As dispersões dos Exemplos 6 foram avaliadas em termos de eficiência de colagem quando usando suspensões celulósicas aquosas compreendendo polpa Kraft não-branqueada tendo condutividades variadas. Os resultados são mostrados na Tabela 13.

Tabela 13

N ^o da Dispersão	Condutividade mS/cm	Cobb-60		
		0,5 kg/t	0,75 kg/t	1,0 kg/t
26	0,4	100	72	37
27	0,4	86	42	27
28	0,4	40	28	23
29	0,4	49	28	22
28	0,7	44	27	22
26	4,0	97	100	76
27	4,0	89	52	28
28	4,0	44	27	23
29	4,0	102	98	76

- 10 Como pode ser visto a partir da Tabela 13, as Dispersões N^{os}. 27, 28 e 29 contendo um tensoativo mostraram melhor eficiência de colagem do que as dispersões não contendo nenhum tensoativo, Dispersão N^o 26.

REIVINDICAÇÕES

1. Dispersão aquosa de agente de colagem reativo com celulose contendo um anidrido ácido, um polieletrólito aniônico e um composto orgânico contendo nitrogênio que é uma amina ou seu amônio quaternário tendo um peso molecular de menos do que 180.

2. Dispersão aquosa de agente colagem reativo com celulose contendo um anidrido ácido, um polieletrólito aniônico e um composto orgânico contendo nitrogênio que é uma amina ou seu amônio quaternário tendo um ou mais grupos hidroxila.

3. Método para a preparação de uma dispersão aquosa de agente de colagem reativo com celulose que compreende dispersão de um anidrido ácido em uma fase aquosa na presença de um polieletrólito aniônico e um composto orgânico contendo nitrogênio que é uma amina ou seu amônio quaternário tendo um peso molecular de menos do que 180.

4. Método para a preparação de uma dispersão aquosa de agente de colagem reativo com celulose que compreende dispersão de um anidrido ácido em uma fase aquosa na presença de um polieletrólito aniônico e um composto orgânico contendo nitrogênio que é uma amina ou seu amônio quaternário tendo um ou mais grupos hidroxila.

5. Dispersão aquosa de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, ou método de acordo com qualquer reivindicação 3 ou 4, onde o composto contendo nitrogênio tem um peso molecular de até 170.

6. Dispersão aquosa de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 e 5, ou método de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 a 5, onde o composto contendo nitrogênio tem um peso molecular de até 160.

7. Dispersão aquosa de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 5 e 6, ou método de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 a 6, onde o composto contendo nitrogênio tem um ou mais grupos hidroxila.

8. Dispersão aquosa de acordo com a reivindicação 7 ou método de acordo com a reivindicação 7, onde um ou mais grupos hidroxila estão

presentes em uma posição terminal de um ou mais substituintes do composto contendo nitrogênio.

9. Dispersão aquosa de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 e 5 a 8 ou método de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 a 8, onde o composto contendo nitrogênio é uma amina.

10. Dispersão aquosa de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 e 5 a 8, ou método de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 a 8, onde o composto contendo nitrogênio é um amônio quaternário.

11. Dispersão aquosa de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 e 5 a 10, ou método de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 a 10, onde o composto contendo nitrogênio é dietileno triamina, trietileno tetramina, hexametileno diamina, dietil amina, dipropil amina, diisopropil amina, cicloexilamina, pirrolidina, guanidina, trietanol amina, monoetanol amina, dietanol amina, 2-metoxietil amina, aminoetanol amina, alanina, lisina, hidróxido de colina, hidróxido de tetrametil amônio ou hidróxido de tetraetil amônio.

12. Dispersão aquosa de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 e 5 a 11, ou método de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 a 11, onde o polieletrólito aniônico é um material inorgânico.

13. Dispersão aquosa de acordo com a reivindicação 12, ou método de acordo com a reivindicação 12, onde o polieletrólito aniônico é um material silicioso.

14. Dispersão aquosa de acordo com a reivindicação 13, ou método de acordo com a reivindicação 13, onde o polieletrólito aniônico é bentonita.

15. Dispersão aquosa de acordo com a reivindicação 13, ou método de acordo com a reivindicação 13, onde o polieletrólito aniônico compreende partículas baseadas em sílica.

16) Dispersão aquosa de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 e 5 a 15, ou método de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 a 15, onde o anidrido ácido é anidrido isooctadecenil succínico, anidrido iso-

octadecil succínico, anidrido n-hexadecenil succínico, anidrido dodecenil succínico, anidrido decenil succínico, anidrido octenil succínico, anidrido triisobutenil succínico, anidrido 1-octil-2-decenil-succínico ou anidrido 1-hexil-2-octenil-succínico.

5 17. Dispersão aquosa de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 e 5 a 16, ou método de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 a 16, onde o anidrido ácido está presente em uma quantidade de a partir de 0,1 a 30% em peso, com base no peso da dispersão aquosa.

10 18) Dispersão aquosa de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 e 5 a 17, ou método de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 a 17, onde o polieletrólito aniônico está presente em uma quantidade de a partir de 0,5 a 10% em peso, com base no peso do anidrido ácido.

15 19. Dispersão aquosa de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 e 5 a 18, ou método de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 a 18, onde o composto orgânico contendo nitrogênio está presente em uma quantidade de a partir de 0,5 a 10% em peso, com base no peso do anidrido ácido.

20 20. Dispersão aquosa de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 e 5 a 19, ou método de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 a 19, onde a dispersão compreende ainda um tensoativo aniônico.

21. Dispersão aquosa de acordo com a reivindicação 20, ou método de acordo com a reivindicação 20, onde o tensoativo aniônico é anidrido ácido hidrolisado.

25 22. Uso da dispersão aquosa de agente de colagem reativo com celulose de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 21 para colagem ou colagem de superfície na produção de papel.

30 23. Processo para a produção de papel que compreende adição de uma dispersão aquosa de agente de colagem reativo com celulose a uma suspensão celulósica aquosa e retirada de água da suspensão obtida em uma grade, ou através da aplicação de uma dispersão aquosa de agente de colagem reativo com celulose à superfície de uma folha ou trama celulósica, onde a dispersão é uma dispersão aquosa de agente de colagem reativo

com celulose de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 21.

24. Processo de acordo com a reivindicação 22, onde a suspensão celulósica aquosa tem uma condutividade de pelo menos 2,0 mS/cm.

RESUMO

Patente de Invenção: "COLAGEM DE PAPEL".

A presente invenção refere-se a uma dispersão aquosa de agente de colagem reativo com celulose contendo um anidrido ácido, um polieletrólito aniônico e um composto orgânico contendo nitrogênio que é uma amina ou seu amônio quaternário tendo um peso molecular de menos do que 180 e/ou tendo um ou mais grupos hidroxila. A invenção refere-se ainda a um método para a preparação de uma dispersão aquosa de agente de colagem reativo com celulose que compreende dispersão de um anidrido ácido em uma fase aquosa na presença de um polieletrólito aniônico e um composto orgânico contendo nitrogênio que é uma amina ou seu amônio quaternário tendo um peso molecular de menos do que 180 e/ou tendo um ou mais grupos hidroxila. A invenção refere-se também ao uso da dispersão aquosa de agente de colagem reativo com celulose como um agente de colagem de estoque ou agente de colagem de superfície na produção de papel. A invenção refere-se ainda a um processo para a produção de papel que compreende adição da dispersão aquosa do agente de colagem reativo com celulose a uma suspensão celulósica aquosa.