

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

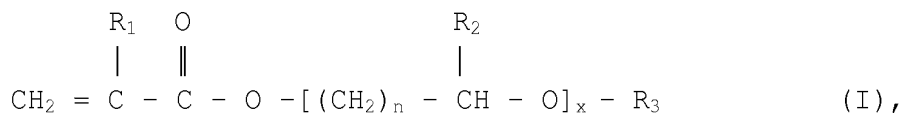
(22) Data de pedido: <b>2003.05.06</b>	(73) Titular(es): <b>AKZO NOBEL N.V.</b>	
(30) Prioridade(s): <b>2002.05.07 EP 02445055</b>	<b>P.O. BOX 9300 6800 SB ARNHEM</b>	<b>NL</b>
(43) Data de publicação do pedido: <b>2005.02.02</b>	(72) Inventor(es): <b>WERNER JAEGER</b>	<b>DE</b>
(45) Data e BPI da concessão: <b>2007.07.11</b>	<b>MATHIAS HAHN</b>	<b>DE</b>
<b>085/2007</b>	<b>OLIVER STRUCK</b>	<b>DE</b>
	<b>CHRISTIAN PRZYBYLA</b>	<b>DE</b>
	<b>ACHIM SIEGER</b>	<b>DE</b>
	(74) Mandatário: <b>ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA</b>	
	<b>R DAS FLORES 74 4 AND 1249-235 LISBOA</b>	<b>PT</b>

(54) Epígrafe: **DISPOSITIVO DE SUPORTE DE UM ESTANDARTE OU PAINEL FLEXÍVEL COM VARÃO FLEXÍVEL**

(57) Resumo:

RESUMO**"Processo para preparação de uma dispersão de polímero"**

O presente invento refere-se a um processo para preparação de uma dispersão aquosa de polímero, que compreende a polimerização de um ou mais monómeros solúveis em água numa solução aquosa de sal na presença de um polímero dispersante, em que o polímero dispersante é um copolímero de uma mistura de monómeros (M) compreendendo pelo menos um monómero catiónico e pelo menos um monómero que é acrilato de tetra-hidrofurfurilo, metacrilato de tetra-hidrofurfurilo, ou um monómero da fórmula geral (I):



em que  $\text{R}_1$  é hidrogénio ou metilo,  $\text{R}_2$  é hidrogénio ou alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_2$ ,  $\text{R}_3$  é hidrogénio, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , fenilo, ou benzilo,  $n = 1$  a  $4$ , e  $x = 1$  a  $50$ , em que a mistura de monómeros (M) está substancialmente isenta de monómeros que não são solúveis em água e/ou o polímero dispersante é obténível por polimerização da mistura de monómeros (M) num meio reaccional que está substancialmente isento de solventes orgânicos. O invento também se refere a uma dispersão aquosa de polímero, utilização da dispersão e a um processo para produção de papel.

## DESCRIÇÃO

### **"Processo para preparação de uma dispersão de polímero"**

O presente invento refere-se a um processo para preparação de uma dispersão de polímero. Também se refere a uma dispersão de polímero, à utilização da dispersão de polímero e a um processo para produção de papel.

#### Antecedentes do invento

Dispersões aquosas de polímeros catiónicos são, por exemplo, utilizadas como adjuvantes de retenção na indústria de fabrico de papel. Outras utilizações são, por exemplo, como floculantes para tratamento de águas residuais, como espessantes e agentes melhoradores de solo. Geralmente, estas dispersões de polímero compreendem um polímero disperso e um dispersante em que o dispersante normalmente é um dispersante polimérico. Estas dispersões de polímero podem ser preparadas por polimerização de uma mistura reaccional de monómeros solúveis em água, na presença de um sal. O polímero terminado irá precipitar da solução aquosa de sal e, utilizando um dispersante adequado, formar uma dispersão de polímero.

Há um número de critérios que a dispersão de polímero deveria satisfazer para proporcionar bons resultados na aplicação final e ter interesse comercial. Tais critérios são, por exemplo, a viscosidade do processo, teor activo, estabilidade, boas propriedades de retenção e facilidade de preparação da dispersão de polímero, incluindo a preparação do dispersante. De igual modo, são importantes critérios como os aspectos ambientais e de segurança.

Por viscosidade do processo pretende referir-se a viscosidade da mistura reaccional quando se produz a dispersão de polímero. A viscosidade deveria ser mantida baixa e ser evitados picos de viscosidade, ou pelo menos tão reduzidos quanto possível durante a produção da dispersão de polímero. Em EP 0630909 B1 divulga-se um processo para preparação de uma dispersão de um polímero solúvel em água que compreende a polimerização de um monómero solúvel em água numa mistura reaccional aquosa contendo um sal.

A vida em prateleira da dispersão, *i.e.* a estabilidade da dispersão de polímero ao longo do tempo, é uma propriedade importante. É necessário um dispersante eficiente para manter as partículas de polímero estáveis na dispersão sem precipitarem como sedimento. A Patente U.S. N.º 6221957 divulga uma dispersão de polímero salina aquosa onde o dispersante está baseado num polímero catiónico contendo unidades hidrófobas. De acordo com o documento, a razão para proporcionar unidades hidrófobas é para aumentar a viscosidade do polímero dispersante, que se afirma melhorar a estabilidade da dispersão. Contudo, uma viscosidade da dispersão de polímero muito elevada não é benéfica para a aplicação final. De igual modo, a inclusão de unidades hidrófobas no polímero dispersante requer que o dispersante seja produzido em solventes orgânicos tais como cetonas, álcoois e éteres. Estes solventes têm de ser removidos antes de utilizar o dispersante em dispersões de polímero aquosas, o que requer passos de processamento adicionais. Os solventes orgânicos também apresentam desvantagens ambientais e podem ser inflamáveis, o que é negativo do ponto de vista da segurança.

Um outro factor importante a considerar é o teor activo, *i.e.* a quantidade de polímero disperso na dispersão de polímero. Um elevado teor activo origina mais baixos custos de transporte e manuseamento mais fácil na aplicação final. ao utilizar um dispersante eficiente, podem ser obtidas dispersões com um maior teor activo e ao mesmo tempo a viscosidade pode ser mantida baixa. Contudo, pode ser difícil combinar um elevado teor activo com um bom desempenho na retenção e desidratação num processo de fabrico de papel.

A carga catiónica de um polímero disperso afecta a sua capacidade para formar dispersões estáveis. Existem razões para proporcionar dispersões de polímero estáveis com uma carga catiónica comparativamente baixa. Tais razões são, por exemplo, limites FDA de monómeros catiónicos para certas utilizações, custos, riscos de sobrecarga da suspensão celulósica quando utilizada no fabrico de papel.

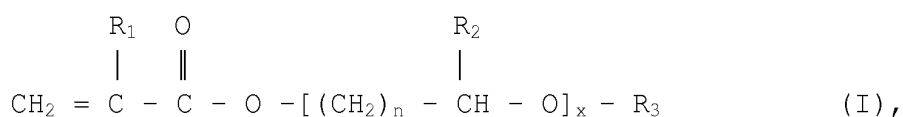
Durante a preparação de uma dispersão de polímero, podem

formar-se depósitos de polímero e aderir ao vaso reaccional e agitador. Isto conduz a procedimentos de limpeza demorados do equipamento reaccional.

É um objecto do presente invento proporcionar um processo para a preparação de uma dispersão de polímero em que a viscosidade do processo é mantida baixa e suave durante a preparação, sem quaisquer grandes picos de viscosidade, e que não origina depósitos. É um objecto adicional do presente invento proporcionar uma dispersão de polímero que possui uma elevada estabilidade, elevado teor activo com carga catiónica comparativamente baixa, e que ao mesmo tempo proporciona boa retenção quando utilizada em processos de fabrico de papel.

### O invento

De acordo com o invento, foi surpreendentemente verificado que pode ser conseguida uma dispersão de polímero altamente estável, tendo um elevado teor activo de um polímero disperso e baixa viscosidade de processo, através de um processo para preparação de uma dispersão de polímero aquosa de acordo com o presente invento. O processo, de acordo com o invento, compreende a polimerização de um ou mais monómeros solúveis em água (m) numa solução aquosa de sal na presença de um polímero dispersante, em que o polímero dispersante é um copolímero de uma mistura de monómeros (M) que compreende pelo menos um monómero catiónico ( $m_3$ ) e pelo menos um monómero ( $m_4$ ) que é acrilato de tetra-hidrofurfurilo, metacrilato de tetra-hidrofurfurilo, ou um monómero de fórmula geral (I):

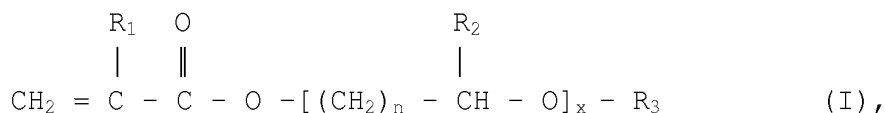


em que  $\text{R}_1$  é hidrogénio ou metilo,  $\text{R}_2$  é hidrogénio ou alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_2$ ,  $\text{R}_3$  é hidrogénio, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , fenilo ou benzilo,  $n = 1$  a  $4$ , e  $x = 1$  a  $50$ , em que a mistura de monómeros (M) está substancialmente isenta de monómeros que não solúveis em água e/ou o polímero dispersante é obténivel por polimerização da mistura de monómeros (M) num meio reaccional que está substancialmente isento de solventes orgânicos e/ou o

polímero dispersante é obtenível por polimerização da mistura de monómeros (M) num meio reaccional aquoso.

O invento compreende adicionalmente uma dispersão de polímero aquosa obtenível pelo processo de acordo com o invento.

O invento compreende uma dispersão de polímero aquosa que compreende: (a) um polímero disperso, e (b) um polímero dispersante que é um copolímero de uma mistura de monómeros (M) compreendendo pelo menos um monómero catiónico ( $m_3$ ) e pelo menos um monómero ( $m_4$ ) que é acrilato de tetra-hidrofurfurilo, metacrilato de tetra-hidrofurfurilo, ou um monómero da fórmula geral (I):



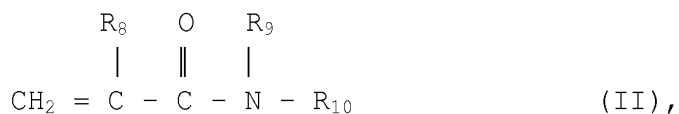
em que  $\text{R}_1$  é hidrogénio ou metilo,  $\text{R}_2$  é hidrogénio ou alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_2$ ,  $\text{R}_3$  é hidrogénio, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , fenilo ou benzilo,  $n = 1$  a  $4$ , e  $x = 1$  a  $50$ , e (c) um sal, em que a mistura de monómeros (M) está substancialmente isenta de monómeros que não solúveis em água e/ou o polímero dispersante é obtenível por polimerização da mistura de monómeros (M) num meio reaccional que está substancialmente isento de solventes orgânicos.

O invento compreende ainda a utilização de uma dispersão de polímero como adjuvante de retenção para fabrico de papel, como agente espessante e/ou como agente melhorador de solo.

Finalmente, o presente invento compreende um processo para produção de papel a partir de uma suspensão aquosa contendo fibras celulósicas, e inertes opcionais, que compreende a adição à suspensão de uma dispersão de polímero aquosa de acordo com o invento, formando e drenando a suspensão numa teia.

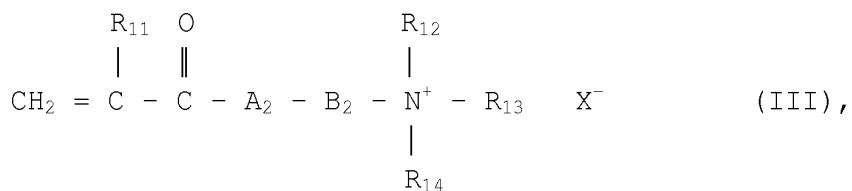
Os monómeros solúveis em água, (m), adequadamente compreendem monómeros de vinilo, preferivelmente um monómero não iónico, ( $m_1$ ), e um monómero catiónico, ( $m_2$ ). O monómero

não iónico, ( $m_1$ ), é preferivelmente um monómero de fórmula geral (II):



em que  $R_8$  é hidrogénio ou metilo, e  $R_9$  e  $R_{10}$  são, independentemente entre si, qualquer um de hidrogénio, alquilo  $C_1$ - $C_2$  ou isopropilo. Monómeros ( $m_1$ ) preferidos incluem acrilamida, metacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-isopropilmetacrilamida, N-t-butilacrilamida, N-t-butilmetacrilamida, N-metilolacrilamida e N-metilolmetacrilamida.

O monómero catiónico, ( $m_2$ ), é preferivelmente um monómero da fórmula geral (III):



em que  $R_{11}$  é hidrogénio ou metilo,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$  e  $R_{14}$  são, independentemente entre si, qualquer um de hidrogénio, alquilo  $C_1$ - $C_8$  ou benzilo,  $A_2$  é oxigénio ou NH,  $B_2$  é alquilo  $C_2$ - $C_4$  ou hidroxialquilo  $C_2$ - $C_4$ ,  $X^-$  é um contra-íão aniónico, adequadamente um anião monovalente, e.g. cloreto. Monómeros ( $m_2$ ) preferidos incluem cloreto de acrilóil-oxietil-trimetilamónio (ADAM), cloreto de acrilóil-oxietil-benzil-dimetilamónio (ADAMBQ), cloreto de metacrilóil-oxietil-trimetilamónio (MADAM), cloreto de metacrilóil-oxietil-benzil-dimetilamónio (MADAMBQ), cloreto de acrilamidopropil-trimetilamónio (TMAPAA), cloreto de acrilamidopropil-benzil-dimetilamónio (BDMAPAA), cloreto de metacrilamidopropil-trimetilamónio (TMAPMA), e cloreto de metacrilamidopropil-benzildimetilamónio (BDMAPMA).

A razão molar entre monómero ( $m_1$ ) e monómero ( $m_2$ ) é adequadamente cerca de 95:5 a cerca de 50:50, preferivelmente cerca de 94:6 a cerca de 70:30, muito preferivelmente cerca de 92:8 a cerca de 85:15.

O peso molecular médio ponderal do polímero disperso é adequadamente cerca de 1000000 a cerca de 15000000 g/mole, preferivelmente cerca de 5000000 a cerca de 10000000 g/mole, muito preferivelmente cerca de 6000000 a cerca de 9000000 g/mole.

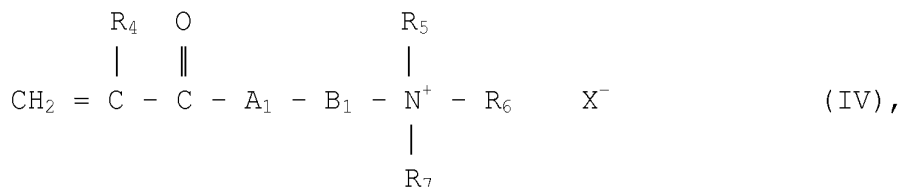
Num aspecto do invento, o polímero dispersante é produzido polimerizando a mistura de monómeros (M) num meio que está adequada e substancialmente isento de solventes orgânicos. Por "substancialmente isento de solventes orgânicos" pretende aqui referir-se que o meio compreende de 0 a cerca de 10% em peso de solventes orgânicos, adequadamente de 0 a cerca de 5% em peso, preferivelmente de 0 a cerca de 1% em peso.

Noutro aspecto do invento, o polímero dispersante é produzido polimerizando a mistura de monómeros (M) num meio que está adequada e substancialmente isento de monómeros que não são solúveis em água. Por "substancialmente isento de monómeros que não são solúveis em água" pretende aqui referir-se que a mistura de monómeros compreende de 0 a cerca de 0,5% em peso de monómeros que não são solúveis em água, adequadamente de 0 a cerca de 0,1% em peso, preferivelmente de 0 a cerca de 0,001% em peso, com base na quantidade total de monómeros.

A solução aquosa de sal compreende adequadamente um sal de anião polivalente, preferivelmente um sal pertencente ao grupo dos sulfatos, ou fosfatos, tais como sulfato de sódio, sulfato de amónio, sulfato de magnésio, hidrogenofosfato de dissódio, hidrogenofosfato de diamónio, hidrogenofosfato de dipotássio e metilsulfato. Muito preferivelmente, são utilizados sulfato de amónio e sulfato de sódio. Também são adequadas misturas de dois ou mais destes sais. A concentração de sal, com base na quantidade de água, é adequadamente cerca de 1 a cerca de 50% em peso, preferivelmente cerca de 10 a cerca de 40% em peso, muito preferivelmente cerca de 15 a cerca de 35% em peso. Para além de estar presente durante a polimerização, pode juntar-se sal adicional após a polimerização para reduzir a viscosidade da dispersão de polímero.



O monómero de vinilo catiónico ( $m_3$ ) no polímero dispersante adequadamente pertence ao grupo de cloreto de dialil-dimetilamónio (DADMAC), cloreto de vinilpiridínio, cloreto de N-vinilimidazolínio, cloreto de vinilbenzil-trimetilamónio, e/ou tem/têm a fórmula geral (IV):



em que  $\text{R}_4$  é hidrogénio ou metilo,  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$  e  $\text{R}_7$  são, independentemente entre si, qualquer um de hidrogénio, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_8$  ou benzilo,  $\text{A}_1$  é NH ou oxigénio,  $\text{B}_1$  é alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_2$  ou hidroxialquilo  $\text{C}_1\text{-C}_2$ ,  $\text{X}^-$  é um contra-íão aniónico, adequadamente um anião monovalente, e.g. cloreto. Monómeros  $m_3$  preferidos incluem cloreto de acrilóil-oxietil-trimetilamónio (ADAM), cloreto de acrilóil-oxietil-benzildimetilamónio (ADAMBQ), cloreto de metacrilóil-oxietil-trimetilamónio (MADAM), cloreto de metacrilóil-oxietil-benzildimetilamónio (MADAMBQ), cloreto de acrilamidopropil-trimetilamónio (TMAPAA), cloreto de acrilamidopropil-benzildimetilamónio (BDMAPAA), cloreto de metacrilamidopropil-trimetilamónio (TMAPMA) e cloreto de metacrilamidopropil-benzil-dimetilamónio (BDMAPMA). O polímero dispersante adequadamente compreende cerca de 80 a cerca de 99,9% molar de monómero(s) que pertence(m) ao grupo de monómeros catiónicos,  $m_3$ , preferivelmente cerca de 90 a cerca de 99% molar, muito preferivelmente cerca de 92 a cerca de 98,5% molar.

Os monómeros ( $m_4$ ) preferidos no polímero dispersante pertencem ao grupo de éteres terminados em vinilo monofuncionais e poliéteres terminados em vinilo monofuncionais, são adequadamente anfifílicos, e incluem acrilato de tetra-hidrofurfurilo, metacrilato de tetra-hidrofurfurilo, metacrilato de butildiglicol, metacrilato de metoxipoli(etilenoglicol), acrilato de éter poli(etilenoglicol)fenílico, acrilato de éter poli(etilenoglicol)metílico (acrilato de M-PEG), metacrilato de éter poli(etilenoglicol)-metílico (metacrilato de M-PEG), acrilato de éter etileno-

glicolfenílico, metacrilato de éter etilenoglicolfenílico, acrilato de éter di(etilenoglicol)etílico, metacrilato de éter di(etilenoglicol)etílico, acrilato de éter etilenoglicolmetílico e metacrilato de éter etilenoglicolmetílico. Os monómeros ( $m_4$ ) mais preferidos são acrilato de éter poli(etilenoglicol)metílico (acrilato de M-PEG) e metacrilato de éter poli(etilenoglicol)metílico (metacrilato de M-PEG). O polímero dispersante adequadamente compreende cerca de 0,1 a cerca de 20% molar de monómero(s) ( $m_4$ ), preferivelmente cerca de 1 a cerca de 10% molar, muito preferivelmente cerca de 1,5 a cerca de 8% molar.

O peso molecular médio ponderal do polímero dispersante é adequadamente cerca de 20000 a cerca de 5000000 g/mole, preferivelmente cerca de 50000 a cerca de 3000000 g/mole, muito preferivelmente cerca de 100000 a cerca de 2000000 g/mole.

A polimerização no processo do invento é adequadamente uma polimerização por radicais livres. O iniciador é adequadamente um formador radicalar, preferivelmente um iniciador de oxi-redução solúvel em água ou um azo-iniciador solúvel em água. Os iniciadores preferidos incluem peróxido de dibenzoílo, metabissulfito de sódio e cloridrato de 2,2'-azobis-(amidinopropano).

De acordo com o invento, o polímero dispersante é adequadamente produzido num meio reaccional, o qual está substancialmente isento de solventes orgânicos, e pode ser adicionado directamente ao processo de preparação da dispersão de polímero, sem necessidade de quaisquer passos de separação ou purificação. O polímero dispersante é adequadamente adicionado ao processo de preparação da dispersão de polímero como uma composição que compreende uma parte substancial do meio reaccional em que foi produzido. Adequadamente, cerca de 10 a cerca de 100% da quantidade original de meio reaccional permanece na composição de polímero dispersante, preferivelmente cerca de 50 a cerca de 100%, ainda mais preferivelmente cerca de 80 a cerca de 100%, muito preferivelmente cerca de 95 a cerca de 100%.

A dispersão de polímero compreende adequadamente cerca

de 5 a cerca de 40% em peso do polímero disperso, preferivelmente cerca de 10 a cerca de 30% em peso, muito preferivelmente cerca de 12 a cerca de 25% em peso. Além disso, a dispersão de polímero adequadamente compreende cerca de 0,2 a cerca de 5% em peso do polímero dispersante, preferivelmente cerca de 0,5 a cerca de 3% em peso, muito preferivelmente cerca de 0,8 a cerca de 1,5% em peso.

A dispersão de polímero pode também compreender substâncias adicionais, tais como reticuladores e agentes de ramificação.

A temperatura de polimerização quando se prepara a dispersão de polímero pode variar, dependendo de e.g. quais monómeros e iniciador de polimerização estão a ser utilizados. Adequadamente, a temperatura de polimerização é cerca de 30 a cerca de 90°C, preferivelmente cerca de 40 a cerca de 70°C. O processo é adequadamente um processo semi-contínuo, i.e. os monómeros (m) estão ambos presentes desde o início do processo de polimerização e posteriormente adicionados numa etapa posterior, em uma ou mais porções ou continuamente ao longo de um período de tempo durante a reacção. A mistura reaccional é adequadamente agitada durante o processo de polimerização a uma velocidade de agitação adequada para o processo. Adequadamente, a velocidade de agitação é cerca de 100 a cerca de 1000 rpm.

O sal está adequadamente presente desde o início do processo de acordo com o invento. Uma quantidade adicional de sal pode ser adicionada após a polimerização ter sido completada, de modo a reduzir a viscosidade da dispersão de polímero. Alternativamente, um polielectrólito catiónico pode ser adicionado depois da polimerização estar completada. O polielectrólito catiónico é adequadamente um homo- ou copolímero de um ou mais de DADMAC, ADAM MC Q e ADAM BZ Q, e possui um peso molecular médio ponderal de adequadamente cerca de 1000 a cerca de 500000 g/mole, preferivelmente cerca de 5000 a cerca de 100000 g/mole.

Numa concretização preferida do invento, é produzido um dispersante que é um copolímero de cloreto de dialil-dimetilamónio (DADMAC), cloreto de acriloxietil-trimetil-

amónio (ADAM MC Q), e metacrilato de éter poli(etilenoglicol)-metílico (M-PEG-acrilato), que é utilizado numa dispersão de polímero em que um copolímero de acrilamida e cloreto de acriloxietil-dimetilbenzilamónio (ADAM BZ Q) é o polímero disperso.

Quando se utiliza a dispersão de polímero, de acordo com o invento, em processos de fabrico de papel, a dispersão é adicionada à suspensão de fibras celulósicas e inertes opcionais a ser desidratada, em quantidades que podem variar dentro de limites amplos, dependendo de *inter alia* tipo e número de componentes, tipo de fornecimento, teor de inerte, tipo de inerte, ponto de adição, etc. O polímero disperso é normalmente adicionado numa quantidade de pelo menos 0,001%, frequentemente pelo menos 0,005% em peso, com base em matéria seca no lote a desidratar, e o limite superior é normalmente de 3% e adequadamente de 1,5% em peso. A dispersão de polímero de acordo com o invento é adequadamente diluída antes de a adicionar à suspensão celulósica. Outros aditivos que são convencionais na produção de papel podem obviamente ser utilizados em combinação com a dispersão de polímero de acordo com o invento, tais como, por exemplo, sóis baseados em sílica, agentes de resistência seca, agentes de resistência húmida, agentes abrillantadores ópticos, corantes, agentes encolantes como agentes encolantes baseados em colofónia e agentes encolantes reactivos a celulose, e.g. dímeros de alquil- e alcenil-ceteno, multímeros de alquil- e alcenil-ceteno, e anidridos succínicos, etc. A suspensão celulósica, ou lote, pode conter também inertes minerais de tipos convencionais tais como, por exemplo, caulino, porcelana, dióxido de titânio, gesso, talco e carbonatos de cálcio naturais e sintéticos tais como giz, mármore moído e carbonato de cálcio precipitado. O termo "papel", como aqui empregue, inclui obviamente não apenas papel e a sua produção, mas também outros produtos contendo fibra celulósica em folha ou em manta, tais como por exemplo cartão e cartolina, e a sua produção. O processo pode ser utilizado na produção de papel a partir de diferentes tipos de suspensões de fibras contendo celulose e as suspensões deveriam conter adequadamente pelo menos 25% em peso e preferivelmente pelo menos 50% em peso de tais fibras, com base em matéria seca. A suspensão pode ser baseada em fibras a partir de pasta química tal como pasta de

sulfato, sulfito e "organosolv", pasta mecânica tal como pasta termomecânica, pasta quimio-termomecânica, pasta de refinador e pasta de estilha de madeira, tanto de folhosas como de coníferas, e também pode estar baseada em fibras recicladas, opcionalmente a partir de pastas destintadas, e suas misturas.

O invento será em seguida descrito em relação aos exemplos seguintes, os quais no entanto não devem ser interpretados como limitando o âmbito do invento.

### Exemplos

#### Exemplos 1-5

Foram sintetizados polímeros dispersantes polimerizando misturas aquosas de cloreto de dialil-dimetilamónio (DADMAC), cloreto de acriloxietil-trimetilamónio (ADAM MC Q) e acrilato de éter poli(etilenoglicol)metílico (M-PEG-acrilato).

Os resultados foram soluções aquosas dos dispersantes de cerca de 40% em peso de teor seco de polímero dispersante.

Tabela 1. Polímeros dispersantes

Exemplo	Composição de Monómero (% molar)			Peso molecular médio ponderal* (g/mole)
	DADMAC	ADAM MC Q	M-PEG-acrilato	
1	48,75	48,75	2,5	960000
2	47,5	47,5	5,0	760000
3	0	97,5	2,5	1300000
4	24,4	73,1	2,5	1680000
5	97,5	0	2,5	150000

\* Peso molecular de polímero dispersante determinado por GPC

#### Exemplos 6-8

Também foram sintetizados polímeros dispersantes polimerizando misturas aquosas de cloreto de dialil-dimetilamónio (DADMAC), cloreto de acriloxietil-trimetilamónio (ADAM MC Q), e diferentes monómeros ( $m_4$ ) do grupo de éteres e poliéteres terminados em vinilo monofuncionais. A composição do monómero em todos os exemplos foi de 48,75% molar de DADMAC, 48,75% molar de ADAM MC Q, e 2,5% molar de

monómero anfifílico. Também neste caso os resultados da polimerização foram soluções aquosas dos dispersantes de cerca de 40% em peso de teor seco de polímero dispersante.

Tabela 2. Polímeros dispersantes

Exemplo	Monómero	Peso molecular médio ponderal* (g/mole)
6	M-PEG-metacrilato	800000
7	Tetra-hidrofurfurilmetacrilato	1050000
8	N-butoximetilmetacrilamida	1100000

\* Peso molecular do polímero dispersante determinado por GPC

#### Exemplo 9 (comparativo)

Também foi sintetizado um dispersante sem qualquer monómero  $m_4$ , polimerizando misturas aquosas de cloreto de dialil-dimetilamónio (DADMAC) e cloreto de acriloxietil-trimetilamónio (ADAM MC Q).

Tabela 3. Dispersante comparativo

Exemplo	Composição de monómero (% molar)		Peso molecular médio* (g/mole)
	DADMAC	ADAM MC Q	
9	50	50	780000

\* Peso molecular de polímero dispersante determinado por GPC

#### Exemplos 10-18

Foram preparadas dispersões de polímero polimerizando misturas de monómeros compreendendo acrilamida e cloreto de acriloxietil-dimetilbenzilamónio (ADAM B Q), na presença de um dispersante de polímero. Uma mistura de 225,5 g de água, 105,5 g de acrilamida (50% em peso), 23,64 g de cloreto de acriloxietil-dimetilbenzilamónio (80% em peso), 2,6 g de EDTA (5% em peso), 6 g de glicerina e 12,5 g de um dispersante a 40% em peso de acordo com Exemplos 1-9. Adicionaram-se 80 g de sulfato de amónio à mistura. A temperatura foi elevada a 50°C e juntaram-se 4,1 mg de dicloridrato de 2,2'-azobis-(2-amidinopropano). Prosseguiu-se a polimerização durante 1,5 horas. Depois, juntaram-se 4,17 g de cloreto de acriloxietil-dimetilbenzilamónio à mistura durante 4 horas, seguidos da adição de 25 mg do iniciador. Após uma hora de reacção a 50°C, adicionaram-se 20 g de sulfato de amónio.

Realizaram-se testes de aplicação relativos à retenção e desidratação em processos de produção de papel. A um fornecimento de 4 g/L com uma condutividade de 7 mS/cm juntaram-se 0,5 kg/t de polímero disperso. Mediram-se a turbidez (NTU) e o tempo de retenção (s).

Tabela 4. Dispersões de polímero

Exemplo	Dispersante	Teor activo (%)	Teste de aplicação	
			Turbidez (NTU)	Tempo de retenção (s)
10	Ex. 1	15	56	10,8
11	Ex. 2	20	60	11,7
12	Ex. 3	15	53	10,9
13	Ex. 4	20	58	11,5
14	Ex. 5	15	62	10,6
15	Ex. 6	20	55	10,8
16	Ex. 7	23	68	11,5
17	Ex. 8	23	66	11,5
18 (comparativo)	Ex. 9	20	70	12,2

A viscosidade do processo era baixa (inferior a ~2000 mPas) para todas as dispersões. Concluiu-se que as dispersões utilizando dispersantes de acordo com o invento mostram melhores resultados em retenção e desidratação.

#### Exemplos 19-20 (Comparativo)

Também foram sintetizados polímeros dispersantes polimerizando misturas de cloreto de dialil-dimetilamónio (DADMAC), cloreto de acriloxietil-trimetilamónio (ADAM MC Q), acrilato de éter poli(etilenoglicol)metílico (M-PEG-acrilato) e estireno numa solução aquosa.

Tabela 5. Polímeros dispersantes

Exemplo	Composição de monómero (% molar)				Comentários
	DADMAC	ADAM MC Q	M-PEG-acrilato	Estireno	
19	59	37,5	2,5	1	Solução turva
20	55	37,5	2,5	5	Sólidos em solução

A solução de dispersante era turva a 1% molar de estireno presente, e a 5% molar de estireno também estavam presentes sólidos. Ao testar estes dispersantes na preparação

de uma dispersão de acordo com os Exemplos 10-18, ocorreu a formação de gel durante a preparação da dispersão em ambos casos. Assim, não foi possível preparar uma dispersão útil.

#### Exemplos 21-22 (comparativo)

Sintetizaram-se polímeros dispersantes polimerizando misturas de cloreto de dialil-dimetilamónio (DADMAC), cloreto de acriloxietil-trimetilamónio (ADAM MC Q), acrilato de éter poli(etilenoglicol)metílico (M-PEG-acrilato) e estireno num solvente orgânico, de acordo com o método dos exemplos de U.S. 6221957.

Tabela 6. Polímeros dispersantes

Exemplo	Composição de monómero (% molar)			
	DADMAC	ADAM MC Q	M-PEG-acrilato	Estireno
21	60	37,5	2,5	0
22	60	36,5	2,5	1
23	60	32,5	2,5	5

Ao testar estes dispersantes na preparação de uma dispersão de acordo com os Exemplos 10-18, formou-se um gel em todos os casos. Assim, não foi possível preparar uma dispersão útil.

#### Exemplo 24

O tempo de vida em prateleira, medido como estabilidade à sedimentação, foi testado para dispersões de acordo com os Exemplos 10, 14, 15 e 17. Amostras das dispersões foram centrifugadas durante 30 minutos a 300 rpm. A quantidade de sedimento de polímero foi determinada para cada amostra.

Tabela 7. Estabilidade à sedimentação

Dispersão de polímero	Teor activo (%)	Quantidade de sedimento de polímero (%)
Ex. 10	15	0
Ex. 14	15	0
Ex. 15	20	0
Ex. 17	23	<5

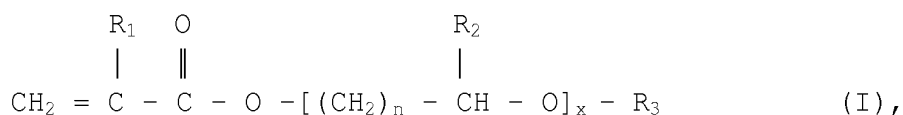


Conclui-se que podem ser obtidas dispersões de polímero com longa vida em prateleira através do presente invento, também a elevados teores activos.

Lisboa,

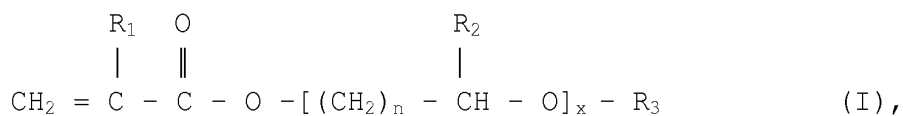
REIVINDICAÇÕES

**1.** Processo para preparação de uma dispersão de polímero aquosa, que compreende a polimerização de um ou mais monómeros (m) solúveis em água numa solução aquosa de um sal na presença de um polímero dispersante, caracterizado por o polímero dispersante ser um copolímero de uma mistura de monómeros (M) compreendendo pelo menos um monómero de vinilo catiónico (m<sub>3</sub>) e pelo menos um monómero (m<sub>4</sub>) que é acrilato de tetra-hidrofurfurilo, metacrilato de tetra-hidrofurfurilo, ou um monómero de fórmula geral (I):



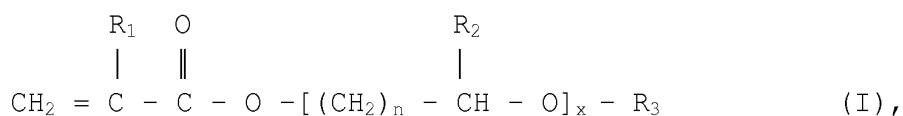
em que R<sub>1</sub> é hidrogénio ou metilo, R<sub>2</sub> é hidrogénio ou alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> é hidrogénio, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, fenilo ou benzilo, n = 1 a 4, e x = 1 a 50, estando a mistura de monómeros (M) substancialmente isenta de monómeros não solúveis em água.

**2.** Processo para preparação de uma dispersão de polímero aquosa, que compreende os passos de polimerização de um ou mais monómeros (m) solúveis em água numa solução aquosa de um sal na presença de um polímero dispersante, caracterizado por o polímero dispersante ser um copolímero de uma mistura de monómeros (M) compreendendo pelo menos um monómero de vinilo catiónico (m<sub>3</sub>) e pelo menos um monómero (m<sub>4</sub>) que é acrilato de tetra-hidrofurfurilo, metacrilato de tetra-hidrofurfurilo, ou um monómero de fórmula geral (I):



em que R<sub>1</sub> é hidrogénio ou metilo, R<sub>2</sub> é hidrogénio ou alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> é hidrogénio, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, fenilo ou benzilo, n = 1 a 4, e x = 1 a 50, sendo o polímero dispersante obténivel por polimerização da mistura de monómeros (M) num meio reaccional que está substancialmente isento de solventes orgânicos.

**3.** Processo para preparação de uma dispersão de polímero aquosa, que compreende os passos de polimerização de um ou mais monómeros (m) solúveis em água numa solução aquosa de um sal na presença de um polímero dispersante, caracterizado por o polímero dispersante ser um copolímero de uma mistura de monómeros (M) compreendendo pelo menos um monómero de vinilo catiónico ( $m_3$ ) e pelo menos um monómero ( $m_4$ ) que é acrilato de tetra-hidrofurfurilo, metacrilato de tetra-hidrofurfurilo, ou um monómero de fórmula geral (I):



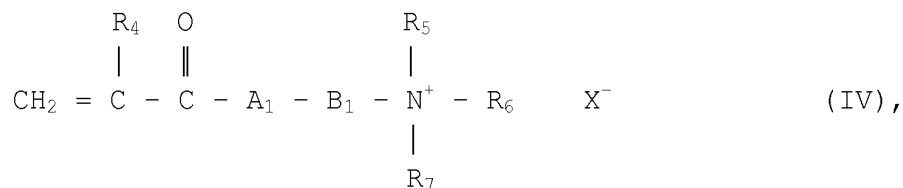
em que  $\text{R}_1$  é hidrogénio ou metilo,  $\text{R}_2$  é hidrogénio ou alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_2$ ,  $\text{R}_3$  é hidrogénio, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , fenilo ou benzilo,  $n = 1$  a  $4$ , e  $x = 1$  a  $50$ , sendo o polímero dispersante obténível por polimerização da mistura de monómeros (M) num meio reaccional aquoso.

**4.** Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1-3, caracterizado por os monómeros (m) solúveis em água compreenderem um monómero ( $m_1$ ) não iónico e um monómero ( $m_2$ ) catiónico.

**5.** Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1-4, caracterizado por o polímero dispersante ser adicionado ao processo como uma composição que compreende uma parte substancial do meio reaccional em que foi produzida.

**6.** Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1-5, caracterizado por o polímero dispersante compreender (a) cerca de 90 a cerca de 99% molar de monómero(s) que pertence(m) ao grupo de monómeros catiónicos ( $m_3$ ), e (b) cerca de 1 a cerca de 10% molar de monómero(s) ( $m_4$ ).

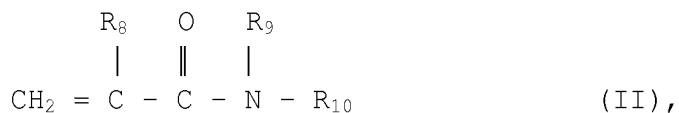
**7.** Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1-6, caracterizado por o monómero de vinilo catiónico, ( $m_3$ ), ser cloreto de dialildimetilamónio (DADMAC), cloreto de vinilpiridínio, cloreto de N-vinilimidazolinio, cloreto de vinilbenziltrimetilamónio, ou possui a fórmula geral (IV):



em que  $\text{R}_4$  é hidrogénio ou metilo,  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$  e  $\text{R}_7$  são, independentemente entre si, qualquer um de hidrogénio, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_8$  ou benzilo,  $\text{A}_1$  é NH ou oxigénio,  $\text{B}_1$  é alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_2$  ou hidroxialquilo  $\text{C}_1\text{-C}_2$ ,  $\text{X}^-$  é um contra-íão aniónico.

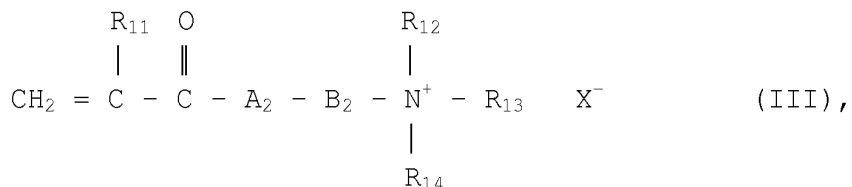
**8.** Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1-7, caracterizado por o polímero dispersante possuir um peso molecular médio ponderal de cerca de 100000 a cerca de 2000000 g/mole.

**9.** Processo de acordo com qualquer das reivindicações 4-8, caracterizado por o monómero não iónico, ( $\text{m}_1$ ), ser um monómero de fórmula geral (II):



em que  $\text{R}_8$  é hidrogénio ou metilo, e  $\text{R}_9$  e  $\text{R}_{10}$  são, independentemente entre si, qualquer um de hidrogénio, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_2$  ou isopropilo.

**10.** Processo de acordo com qualquer das reivindicações 4-9, caracterizado por o monómero catiónico, ( $\text{m}_2$ ), ser um monómero de fórmula geral (III):



em que  $\text{R}_{11}$  é hidrogénio ou metilo,  $\text{R}_{12}$ ,  $\text{R}_{13}$  e  $\text{R}_{14}$  são, independentemente entre si, qualquer um de hidrogénio, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_8$  ou benzilo,  $\text{A}_2$  é oxigénio ou NH,  $\text{B}_2$  é alquilo  $\text{C}_2\text{-C}_4$  ou hidroxialquilo  $\text{C}_2\text{-C}_4$ ,  $\text{X}^-$  é um contra-íão aniónico.

**11.** Processo de acordo com qualquer das reivindicações 4-10, caracterizado por a razão molar entre monómero(s) ( $m_1$ ) e monómero(s) ( $m_2$ ) ser cerca de 92:8 a cerca de 85:15.

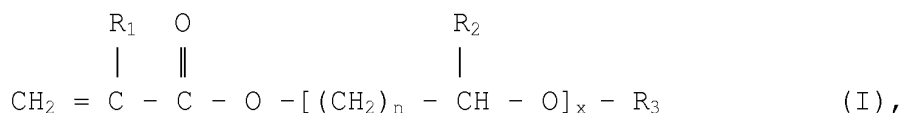
**12.** Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1-11, caracterizado por a solução de sal compreender um sal de anião polivalente.

**13.** Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1-12, caracterizado por a concentração de sal ser cerca de 15% em peso a cerca de 35% em peso, com base na quantidade de água.

**14.** Dispersão de polímero aquosa obtenível através de um processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-13.

**15.** Dispersão de polímero aquosa, que compreende:

(a) um polímero disperso, e (b) um polímero dispersante que é um copolímero de uma mistura de monómeros (M) compreendendo pelo menos um monómero de vinilo catiónico ( $m_3$ ) e pelo menos um monómero ( $m_4$ ) que é acrilato de tetra-hidrofurfurilo, metacrilato de tetra-hidrofurfurilo ou um monómero de fórmula geral (I):

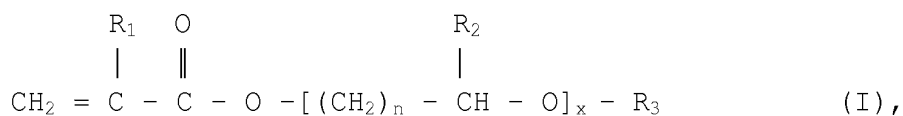


em que  $\text{R}_1$  é hidrogénio ou metilo,  $\text{R}_2$  é hidrogénio ou alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_2$ ,  $\text{R}_3$  é hidrogénio, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , fenilo ou benzilo,  $n = 1$  a  $4$ , e  $x = 1$  a  $50$ , e (c) um sal, estando a mistura de monómeros (M) substancialmente isenta de monómeros não solúveis em água.

**16.** Dispersão de polímero aquosa, que compreende:

(a) um polímero disperso, e (b) um polímero dispersante que é um copolímero de uma mistura de monómeros compreendendo pelo menos um monómero de vinilo catiónico ( $m_3$ ) e pelo menos um monómero ( $m_4$ ) que é acrilato de tetra-hidrofurfurilo, metacrilato de tetra-hidrofurfurilo ou um monómero de fórmula

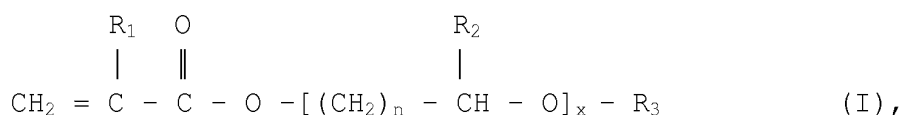
geral (I):



em que R<sub>1</sub> é hidrogénio ou metilo, R<sub>2</sub> é hidrogénio ou alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> é hidrogénio, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, fenilo ou benzilo, n = 1 a 4, e x = 1 a 50, e (c) um sal, sendo o polímero dispersante obténível por polimerização da mistura de monómeros (M) num meio que está substancialmente isento de solventes orgânicos.

**17.** Dispersão de polímero aquosa, que compreende:

(a) um polímero disperso, e (b) um polímero dispersante que é um copolímero de uma mistura de monómeros compreendendo pelo menos um monómero de vinilo catiónico (m<sub>3</sub>) e pelo menos um monómero (m<sub>4</sub>) que é acrilato de tetra-hidrofurfurilo, metacrilato de tetra-hidrofurfurilo ou um monómero de fórmula geral (I):



em que R<sub>1</sub> é hidrogénio ou metilo, R<sub>2</sub> é hidrogénio ou alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> é hidrogénio, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, fenilo ou benzilo, n = 1 a 4, e x = 1 a 50, e (c) um sal, sendo o polímero dispersante obténível por polimerização da mistura de monómeros (M) numa fase aquosa.

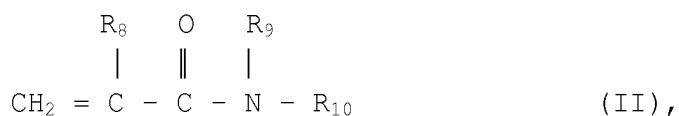
**18.** Dispersão de polímero aquosa de acordo com qualquer das reivindicações 15-17, caracterizada por compreender:

- (a) cerca de 12 a cerca de 25% em peso do polímero disperso, e
- (b) cerca de 0,8 a cerca de 1,5% em peso do polímero dispersante, calculado como polímero seco.

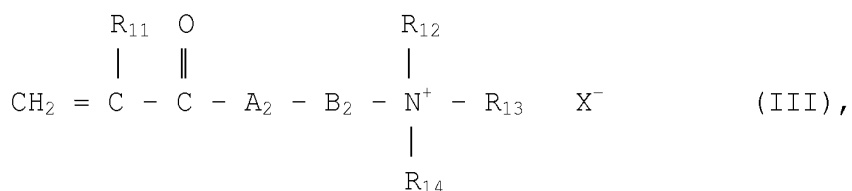
**19.** Dispersão de polímero aquosa de acordo com qualquer das reivindicações 15-18, caracterizada por compreender cerca

de 15 a cerca de 35% em peso de um sal.

**20.** Dispersão de polímero de acordo com qualquer das reivindicações 15-19, caracterizada por o polímero disperso ser um copolímero de pelo menos um primeiro monómero ( $m_1$ ) solúvel em água, de fórmula geral (II):



em que  $R_8$  é hidrogénio ou metilo, e  $R_9$  e  $R_{10}$  são, independentemente entre si, qualquer um de hidrogénio, alquilo  $C_1-C_2$  ou isopropilo, e pelo menos um segundo monómero ( $m_2$ ) solúvel em água, de fórmula geral (III):



em que  $R_{11}$  é hidrogénio ou metilo,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$  e  $R_{14}$  são, independentemente entre si, qualquer um de hidrogénio, alquilo  $C_1-C_8$  ou benzilo,  $A_2$  é oxigénio ou NH,  $B_2$  é alquilo  $C_2-C_4$  ou hidroxialquilo  $C_2-C_4$ ,  $X^-$  é um contra-íão aniónico.

**21.** Utilização de uma dispersão de polímero de acordo com qualquer das reivindicações 14-20 como adjuvante de retenção para fabrico de papel, como agente espessante e/ou como agente melhorador de solo.

**22.** Processo para a produção de papel a partir de uma suspensão aquosa contendo fibras celulósicas, e inertes opcionais, que compreende a adição à suspensão de uma dispersão de polímero de acordo com qualquer das reivindicações 14-20, formando e drenando a suspensão numa teia.

Lisboa,