



IPI
INSTITUTO
NACIONAL
DA PROPRIEDADE
INDUSTRIAL
Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0814754-0

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0814754-0

(22) Data do Depósito: 31/07/2008

(43) Data da Publicação do Pedido: 05/02/2009

(51) Classificação Internacional: C08F 8/10; C08F 8/12; C08F 8/18; C08F 8/30; C08F 8/32; C08F 8/44; C08F 8/46; D21H 17/36; D21H 17/54; D21H 21/02; D21H 17/56; D21H 21/10; D21H 21/18; C08F 126/00.

(52) Classificação CPC: C08F 8/10; C08F 8/12; C08F 8/18; C08F 8/30; C08F 8/32; C08F 8/44; C08F 8/46; D21H 17/36; C08F 2800/20; D21H 17/54; D21H 21/02; D21H 17/56; D21H 21/10; D21H 21/18; C08F 126/00.

(30) Prioridade Unionista: US 60/963,064 de 02/08/2007.

(54) Título: POLÍMEROS CONTENDO VINILAMINA MODIFICADA COMO ADITIVOS NA FABRICAÇÃO DE PAPEL

(73) Titular: SOLENIS TECHNOLOGIES CAYMAN, L.P., Pessoa Jurídica. Endereço: RHEINWEG 11, 8200 SCHAFFHAUSEN, SUIÇA(CH), Suíça

(72) Inventor: QU-MING GU; JONATHAN M. MCKAY; RICHARD J. RIEHLE.

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 05/02/2019, observadas as condições legais

Expedida em: 05/02/2019

Assinado digitalmente por:
Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

**Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "POLÍMEROS
CONTENDO VINILAMINA MODIFICADA COMO ADITIVOS NA FABRICA-
ÇÃO DE PAPEL".**

CAMPO DA INVENÇÃO

5 Esta invenção refere-se aos polímeros contendo vinilamina e processos para prepará-los, em que os grupos de amina são substituídos com (1) grupos funcionais catiônicos, (2) grupos funcionais aniônicos, (3) grupos funcionais hidrofóbicos, (4) grupos funcionais hidrófilos (5), grupos funcionais que conferem características anfotéricas aos polímeros, ou (6)
10 combinações destes.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

 Tanto polivinilformamida parcialmente hidrolisada quanto polivinilformamida totalmente hidrolisada (isto é, polivinilamina) podem ser utilizadas como aditivos de força seca, aditivos de força úmidos, auxiliares de re-
15 tenção, e auxiliares de drenagem na produção de papel. A polivinilamina é altamente catiônica devido à sua elevada densidade de amina primária ou funcionalidade amidina. Estes polímeros possuem forte capacidade de ligação de hidrogênio como um resultado desta alta densidade de grupos amina primária. A Patente US nº 2.721.140 divulga o uso de polivinilamina como
20 um aditivo para produzir papéis tendo resistência elevada a umidade, enquanto a Patente US nº 5.961.782 divulga o uso de polivinilamina para produzir formulações adesivas de papel crepom. A Patente US nº 4.421.602 divulga um polímero solúvel em água hidrolisado de N-vinilformamida que contém unidades de N-vinilformamida e unidades de vinilamina. Também
25 divulga a utilização de polivinilamina e uma polivinilformamida hidrolisada a 50% para aumentar a eficiência de floculação, retenção de finos, e a taxa de drenagem de fibra em polpa nos processos de fabricação de papel, enquanto a Patente US nº 6.159.340 divulga o uso de tais polímeros como aditivos força seca e úmidos na produção de papel e papelão. As Patentes US nº
30 6.616.807 e 6.797.785 divulgam o uso de polivinilaminas como auxiliares de drenagem, floculantes e auxiliares de retenção na fabricação de papel.

 As polivinilaminas são tipicamente produzidas pela polimeriza-

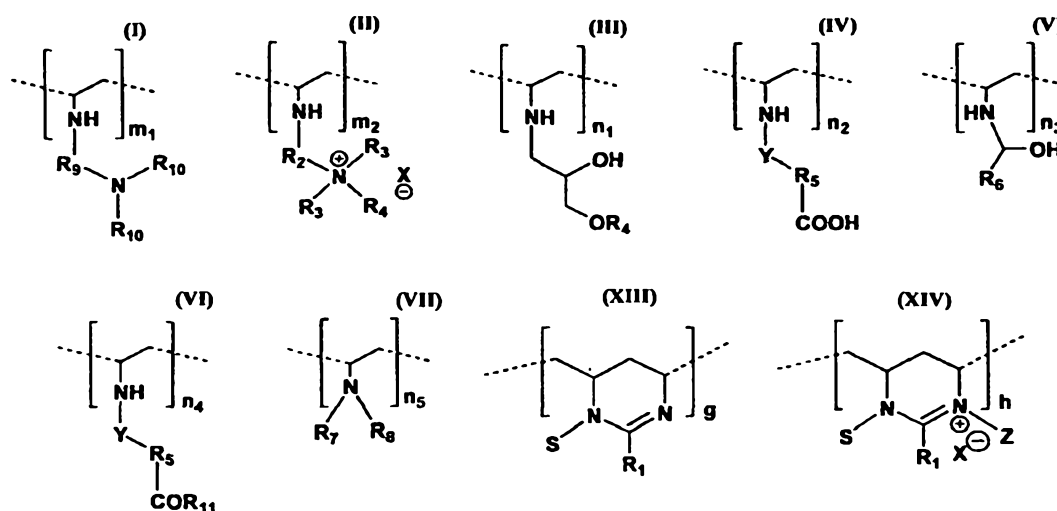
ção de radicais livres em solução de monômero de N-vinilformamida, seguido pela hidrólise catalisada por base ou ácido, por meio da qual a amina primária na cadeia principal polimérica é desprotegida, liberando o ácido fórmico. A Patente US nº 4.774.285 divulga que o monômero de N-vinilformamida pode ser copolimerizado com um monômero de vinila adicional, por exemplo, acetato de vinila, e subsequentemente hidrolisado para produzir um copolímero solúvel em água de vinilamina e álcool vinílico, que pode ser usado como aditivos de força úmidos e secos para a fabricação de papel. A Patente US nº 5.630.907 divulga composições de copolímero contendo unidades tanto de vinilamina quanto de ácido acrílico, assim como suas aplicações. A Patente US nº 6.824.650 divulga a utilização de um polímero de polivinilamina com um composto reativo aniônico polimérico para melhorar a resistência do papel. A Patente US nº 6.797.785 divulga copolímeros contendo unidades de vinilamina em combinação com dialildimetilamônio (cloreto) (DADMAC) ou unidades de acrilamida através da polimerização de emulsão inversa, e sua utilização como flocculantes e coagulantes na fabricação de papel. A EP 0251 182 divulga copolímeros contendo vinilamina e unidades de acrilonitrila para uso na fabricação de papel como auxiliares de drenagem, auxiliares de retenção, assim como os aditivos finais úmidos para aumentar a resistência seca dos produtos de papel. Em geral, estes copolímeros contêm unidades de vinilamina e unidades adicionais de vinila ligadas juntas aleatoriamente através de ligações carbono-carbono em uma forma linear, onde as unidades de vinila adicionais reduzem a densidade das unidades de vinilamina na cadeia principal do polímero, fornecendo assim uma densidade de carga catiônica mais baixa quando comparado com o homopolímero de polivinilamina.

A funcionalidade amina de polivinilamina pode reagir com uma variedade de compostos tendo grupos funcionais reativos. A modificação química pós-polimerização da polivinilamina com grupos funcionais é um método alternativo para produzir derivados de polivinilamina com propriedades físicas e de aplicação alteradas. A Patente US nº 5.292.441 divulga o uso de polivinilaminas quaternizadas como flocculantes para a clarificação

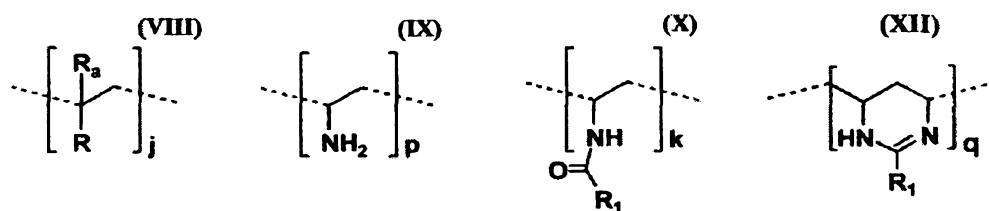
das águas residuais, onde as polivinilaminas quaternizadas são obtidas a partir da reação de polivinilamina com um agente de quaternização, tal como cloreto de metila, sulfato de dimetila ou cloreto de benzila. A Patente US nº 6.864.330 divulga um derivado de polivinilamina enxertado com PEG e também divulga que as aminas primárias do polímero enxertado podem ser ainda mais submetidas a cátion mediante a reação com um epóxido que contém o grupo de amônio quaternário. Os polímeros enxertados são preparados pela polimerização de vinilformamida na presença de um PEG através da polimerização de radical livre e são estruturalmente diferentes dos homopolímeros e copolímeros de polivinilamina. A Patente US nº 5.994.449 divulga uma composição de resina que é o produto de reação de epialoidrina com uma mistura de um copolímero de poli(álcool vinilamina-co-vinílico) e uma poliaminoamida, assim como o uso destas composições como um adesivo de papel crepom.

15 BREVE DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

Uma modalidade da presente invenção é um polímero que compreende unidades monoméricas de repetição aleatoriamente distribuídas tendo pelo menos uma das fórmulas (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (XIII) ou (XIV):



20 o dito polímero opcionalmente ainda compreendendo unidades monoméricas de repetição aleatoriamente distribuídas tendo pelo menos uma das fórmulas (VIII), (IX), (X) ou (XII):

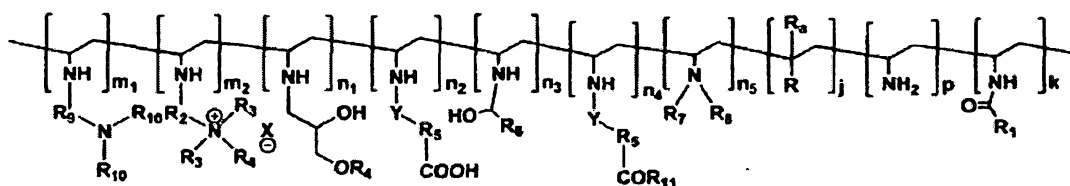


em que X^- é qualquer ânion, preferivelmente Cl^- , BR^- , ou I^- ; Y é $-C(=O)-$ ou $-CH_2-$ ou uma ligação única; R is qualquer funcionalidade, preferivelmente H, $-COOH$, $-COOR_1$, $-CH_2NR_1R_4$, $-NR_1R_4$, $-CONR_1R_4$, $-OH$, $-OCOR_1$, $-OR_1$, $-NO_2$, $-CN$, $-N^+(CH_3)_3$, alquenila, alquinila ou alcanoxila; R_1 e R_4 idênticos ou diferentes são H ou uma alquila de cadeia reta ou ramificada contendo até 22 carbonos; R_a é H ou CH_3 ; R_2 é um grupo de alquila de cadeia reta ou ramificada contendo até 12 carbonos, opcionalmente substituída com hidroxila, preferivelmente $CH_2CH(OH)CH_2-$ ou $-CH_2CH_2-$; R_3 e R_{10} são H ou uma alquila de cadeia reta ou ramificada contendo até 22 carbonos; preferivelmente $-CH_3$ ou $-CH_2CH_3$; R_5 é um grupo de alquila ou alquenila de cadeia reta ou ramificada contendo até 18 carbonos; R_6 é um componente de monossacarídeo ou oligossacarídeo ou polissacarídeo, ou um grupo de alquila reta ou ramificada de até 18 carbonos, ou um grupo de alquila contendo hidroxila ou contendo aldeído; R_9 é um grupo de alquila de cadeia reta ou ramificada contendo até 12 carbonos, preferivelmente $-CH_2CH_2-$; R_{11} é $-R_1$, $-OR_1$, $-NR_1R_4$, preferivelmente $-NH_2$; R_7 e R_8 e S e Z idênticos ou diferentes são $-R_9N(R_{10})_2$, $-R_2N^+(R_3)_2R_4$, X^- , $-CH_2CH(OH)CH_2OR_4$, $-Y-R_5-COOH$, $-Y-R_5-COR_{11}$ ou $-CH(OH)R_6$; k, j, m_1 , m_2 , n_1 , n_2 , n_3 , n_4 , n_5 , p, q, g e h são números não negativos de 0 a 100 indicando o percentual molar das unidades de repetição aleatoriamente distribuídas de fórmulas (I), (II), (III), (IV) (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X), (XII), (XIII) ou (XIV) presentes no referido polímero, em que k, j, m_1 , m_2 , n_1 , n_2 , n_3 , n_4 , n_5 , p, q, g e h independentemente podem ser 0 por cento molar; e a soma de m_1 , m_2 , n_1 , n_2 , n_3 , n_4 , n_5 , g e h é maior do que 0,1 por cento molar. A presente invenção não abrange um polímero etoxilado quando m_2 for mais do que 0,1 por cento molar e m_1 , n_1 , n_2 , n_3 e n_4 são 0 por cento molar. As linhas tracejadas representam as ligações que conectam as unidades de repetição dentro da cadeia principal do polímero.

Uma outra modalidade da presente invenção é um polímero ten-

do a seguinte fórmula (XI):

(XI)



em que, a soma de m_1 , m_2 , n_1 , n_2 , n_3 , n_4 e n_5 é maior do que 0,1 por cento molar.

Em uma modalidade da invenção a soma de k , j , m_1 , m_2 , n_1 , n_2 , n_3 , n_4 , n_5 , p e q é 100 por cento molar.

Uma outra modalidade da invenção é um processo para a preparação dos polímeros contendo vinilamina modificada, compreendendo a etapa de reagir um polímero contendo vinilamina durante um período de tempo em uma temperatura de reação com um composto selecionado do grupo consistindo em um agente de alquilação contendo um grupo funcional catiônico e um grupo funcional reativo à amina; um agente de alquilação ou acilação contendo um grupo funcional reativo à amina e que possui ou gera um ácido carboxílico ou uma amida ou um componente derivado de amida após a acilação ou alquilação; um éter alquil glicidílico, um composto contendo aldeído, tal como um monossacarídeo ou oligossacarídeo, e suas misturas; em que o polímero resultante é opcionalmente ainda reagido durante um período de tempo em uma temperatura de reação com um composto selecionado do grupo consistindo em um agente de alquilação contendo um grupo funcional catiônico e um grupo funcional reativo à amina; um agente de alquilação ou acilação contendo um grupo funcional reativo à amina e que possui ou gera um ácido carboxílico ou uma amida ou um componente derivado de amida após a acilação ou alquilação; um éter alquil glicidílico, um composto contendo aldeído, tal como um monossacarídeo ou oligossacarídeo, e suas misturas.

Mais uma outra modalidade da presente invenção é uma composição que compreende os polímeros contendo vinilamina modificada, em que a composição é selecionada do grupo consistindo em resinas de força

seca para produtos de papel, resinas de força úmidas para produtos de papel; adesivos, adesivos de papel crepom; auxiliares de drenagem para a fabricação de papel; auxiliares de retenção para a fabricação de papel; floculantes para tratamento de água; coagulantes para tratamento de água; agentes de controle de depósito para o processo de fabricação de papel; agente de controle de depósito pegajoso para uso na aplicação de fabricação de papel e tratamento de água; para plastificantes para otimizar as propriedades da resina, e modificadores para otimizar as propriedades da resina.

Ainda uma outra modalidade da presente invenção é um produto de papel que compreende os polímeros contendo vinilamina modificada.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Como aqui usado, os termos singular "um", "uma", "o" e "a" são sinônimos e usados de forma intercambiável com "um ou mais" ou "pelo menos um" a menos que o contexto claramente indique um sentido contrário.

Consequentemente, por exemplo, referência a "um composto" aqui ou nas reivindicações anexas pode se referir a um único composto ou mais de um composto. Adicionalmente, todos os valores numéricos, salvo indicação específica, são compreendidos de serem modificados pela expressão "cerca de".

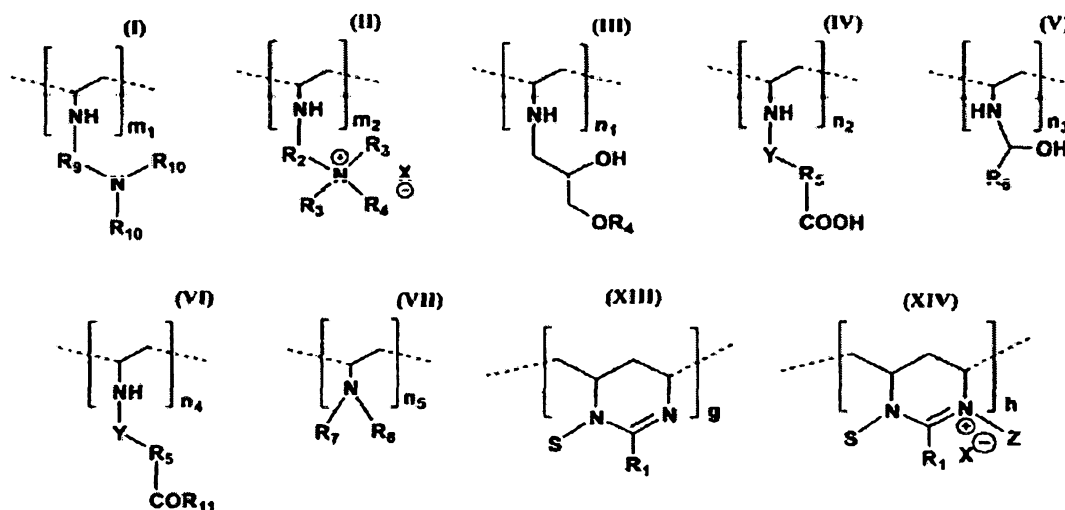
Um aspecto da presente invenção é direcionado aos polímeros contendo vinilamina em que os grupos de amina são substituídos com (1) componentes catiônicos, (2) componentes contendo ácido carboxílico, (3) componentes de éter alquil glicidílico, (4) componentes de monossacarídeo ou oligossacarídeo, ou (5) combinações destes.

Como aqui usado e a não ser que de outra maneira mencionada, os termos "polímeros contendo vinilamina", entendem-se homopolímeros de vinilamina (por exemplo, polivinilamina ou polivinilformamida totalmente hidrolisada), copolímeros de vinilamina com outros comonômeros, polivinilformamida parcialmente hidrolisada, copolímeros de vinilformamida parcialmente hidrolisados, terpolímeros de vinilamina, homo- e copolímeros de vinilamina fabricados pela modificação Hofmann de polímeros de acrilamida.

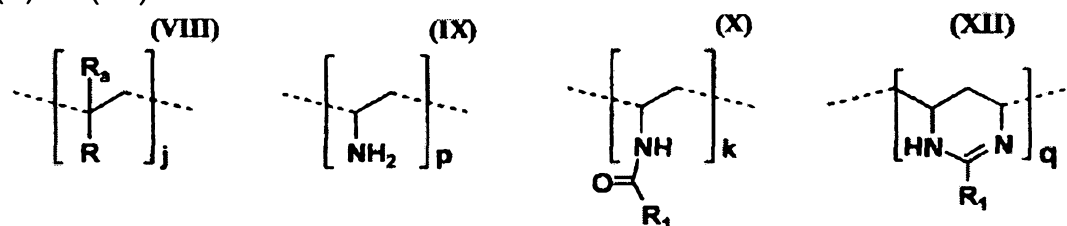
A presente invenção baseia-se na modificação de polímeros

contendo vinilamina que são quimicamente modificados após a polimerização. A presente invenção modifica os polímeros contendo vinilamina, sujeitando-os à modificação química pós-polimerização. A Fórmula (IX) é um componente de vinilamina em um polímero contendo vinilamina que pode ser modificado para produzir uma ou mais das fórmulas (I), (II), (III), (IV) (V), (VI) ou (VII), no polímero da presente invenção. A vinilformamida parcialmente hidrolisada pode conter a fórmula (XII) além da Formula (IX). Quando a fórmula (XII) for modificada de acordo com a presente invenção, pode produzir as fórmulas (XIII) ou (XIV), ou ambas no polímero da presente invenção.

Os polímeros da presente invenção compreendem unidades monoméricas de repetição aleatoriamente distribuídas tendo pelo menos uma das fórmulas (I), (II), (III), (IV) (V), (VI), (VII) (XIII) ou (XIV):



e opcionalmente ainda compreendem unidades monoméricas de repetição aleatoriamente distribuídas tendo pelo menos uma das fórmulas (VIII), (IX), (X) ou (XII):

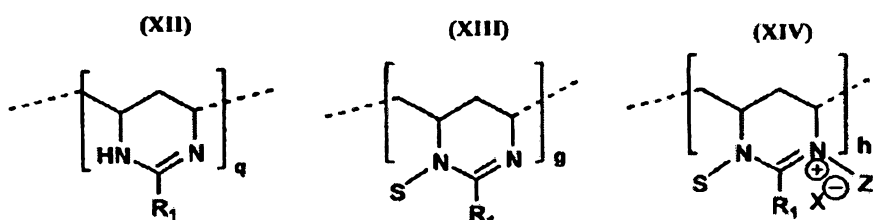


em que X^- é qualquer ânion, preferivelmente Cl^- , BR^- , ou I^- ; Y é $-C(=O)-$ ou $-CH_2-$ ou uma ligação única; R is H, $-COOH$, $-COOR_1$, $-CH_2NR_1R_4$, $-NR_1R_4$,

-CONR₁R₄, -OH, -OCOR₁, -OR₁, -NO₂, -CN, -N⁺(CH₃)₃, alquenila, alquinila ou alcanoxila; R₁ e R₄ idênticos ou diferentes são H ou uma alquila de cadeia reta ou ramificada contendo até 22 carbonos; R_a é H ou CH₃; R₂ é um grupo de alquila de cadeia reta ou ramificada contendo até 12 carbonos, 5 opcionalmente substituída com hidroxila, preferivelmente CH₂CH(OH)CH₂- ou -CH₂CH₂-; R₃ e R₁₀ são H ou uma alquila de cadeia reta ou ramificada contendo até 22 carbonos, preferivelmente -CH₃ ou -CH₂CH₃; R₅ é um grupo de alquila ou alquenila de cadeia reta ou ramificada contendo até 18 carbonos; R₆ é um componente de monossacarídeo ou oligossacarídeo ou 10 polissacarídeo, ou um grupo de alquila reta ou ramificada de até 18 carbonos, ou um grupo de alquila contendo hidroxila ou contendo aldeído; R₉ é um grupo de alquila de cadeia reta ou ramificada contendo até 12 carbonos, preferivelmente -CH₂CH₂-; R₁₁ é -R₁, -OR₁, -NR₁R₄, preferivelmente -NH₂; R₇ e R₈ e S e Z idênticos ou diferentes são -R₉N(R₁₀)₂, -R₂N⁺(R₃)₂R₄ X⁻, 15 -CH₂CH(OH)CH₂OR₄, -Y-R₅-COOH, -Y-R₅-COR₁₁, ou -CH(OH)R₆; k, j, m₁, m₂, n₁, n₂, n₃, n₄, n₅, p, q, g e h são números não negativos de 0 a 100 indicando o percentual molar das unidades de repetição aleatoriamente distribuídas de fórmulas (I), (II), (III), (IV) (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X), (XII), (XIII) ou (XIV) presentes no referido polímero, em que k, j, m₁, m₂, n₁, n₂, n₃, n₄, n₅, p, 20 q, g e h independentemente podem ser 0 por cento molar; e a soma de m₁, m₂, n₁, n₂, n₃, n₄, n₅, g e h é maior do que 0,1 por cento molar, preferivelmente maior do que 1 por cento molar, de preferência maior do que 2 por cento molar, preferivelmente maior do que 5 por cento molar, de preferência maior do que 10 por cento molar, preferivelmente maior do que 15 por cento mole, 25 preferivelmente maior do que 20 por cento molar e de preferência maior do que 30 por cento molar.

Além dos componentes de amina primária, polivinilformamida parcialmente hidrolisada e copolímeros de vinilamina tipicamente compreendem grupos funcionais de amidina aleatoriamente distribuídos tendo a fórmula geral (XII). O nível de funcionalidade de amidina é dependente das 30 condições de hidrólise tais como tempo, temperatura, quantidade cáustica, entre outros fatores. As pessoas de habilidade usual na técnica compreendem

- derão que a alquilação e acilação da funcionalidade de amina primária para fornecer as unidades monoméricas de repetição aleatoriamente distribuídas de fórmulas (I), (II), (III), (IV) (V), (VI) e (VII) também podem ocorrer nos átomos de nitrogênio dos grupos funcionais de amidina, resultando em unidades monoméricas aleatoriamente distribuídas de fórmulas (XIII) e (XIV):



em que q e g, independentemente, são 0 ou maior do que 1, 2, 5, 10, 20 ou 30 por cento molar, e podem ser de até 99 ou 90 ou 80 ou 70 por cento molar, em que h é 0 ou maior do que 0,5 ou 1 ou 2 ou 5 por cento molar, e pode ser de até 50 ou 40 ou 30 por cento molar.

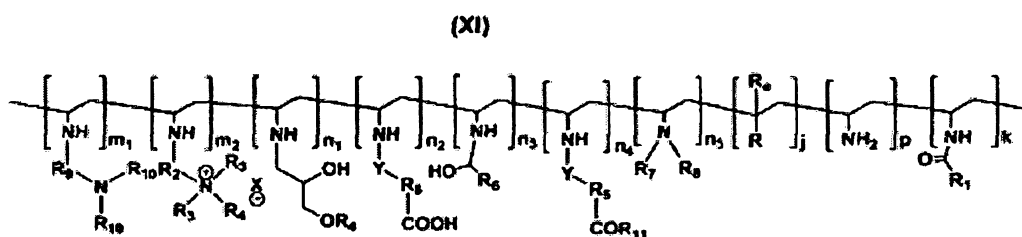
- O polímero da presente invenção pode compreender unidades de repetição de fórmula (XII), (XIII) e/ou (XIV).

- Os polímeros da presente invenção compreendem uma, ou qualquer combinação de duas ou mais das unidades monoméricas repetição aleatoriamente distribuídas selecionadas das fórmulas (I), (II), (III), (IV) (V), (VI), (VII), (XIII) ou (XIV).

A presente invenção não abrange um polímero etoxilado quando m_2 for mais do que 0,1 por cento molar e m_1 , n_1 , n_2 , n_3 e n_4 forem 0 por cento molar.

- As linhas tracejadas nas fórmulas representam as ligações que fazem conexão a ditas unidades de repetição dentro da cadeia principal de dito polímero.

Os polímeros preferidos da presente invenção compreendem a fórmula (XI):



em que a soma de m_1 , m_2 , m_3 , n_1 , n_2 , n_3 , n_4 e n_5 é maior do que 0,1 por cento molar, qualquer número de m_1 , m_2 , n_1 , n_2 , n_3 , n_4 e n_5 , ou qualquer um destes números em quaisquer combinações de dois e mais do que dois números é maior do que 0,1 por cento molar.

5 Em uma modalidade da invenção a soma de k , j , m_1 , m_2 , n_1 , n_2 , n_3 , n_4 e n_5 , p , q , g e h , é 100 por cento molar.

Uma modalidade da presente invenção é um polímero que compreende unidades de repetição aleatoriamente distribuídas de fórmula (I), em que um polímero contendo vinilamina é submetido a cátion por um agente de alquilação que possui um grupo de amina terciária. Nesta modalidade, m_2 , n_1 , n_2 , n_3 e n_4 são preferivelmente 0 por cento molar; R_1 é H ou alquila de cadeia reta ou ramificada contendo de 4 a 8 carbonos, mais preferivelmente H; R_9 é $-\text{CH}_2\text{CH}_2$; R_{10} é $-\text{CH}_2\text{CH}_3$; m_1 está na faixa de 0,1, 1, 2, 3 ou 5 por cento molar a 60, 70, 80, 90 ou 100 por cento molar; preferivelmente de 0,1 a 100 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 1 a 90 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 2 a 80 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 3 a 70 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 5 a 60 por cento molar.

Uma modalidade da presente invenção é um polímero que compreende unidades de repetição aleatoriamente distribuídas de fórmula (II), em que um polímero contendo vinilamina é submetido a cátion por um agente de alquilação que possui um grupo de amônio quaternário. Nesta modalidade, m_1 , n_1 , n_2 , n_3 e n_4 são preferivelmente 0 por cento molar; X^- é qualquer ânion, preferivelmente Cl^- ; R_1 é H ou alquila de cadeia reta ou ramificado contendo de 4 a 8 carbonos, mais preferivelmente H; R_2 é $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$; R_3 é $-\text{CH}_3$; R_4 é $-\text{CH}_3$ ou um grupo de alquila de cadeia reta ou ramificada de até 18 carbonos; m_2 está na faixa de 0,1, 1, 2 ou 5 por cento molar a 80, 85, 90 ou 100 por cento molar, preferivelmente de 0,1 a 100 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 1 a 90 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 2 a 85 por cento molar, mais preferível na faixa de 5 a 80 por cento molar.

Uma modalidade da presente invenção é um polímero que com-

preende unidades de repetição aleatoriamente distribuídas de fórmula (I) e fórmula (II), em que um polímero contendo vinilamina é submetido a cátion por agentes de alquilação que possuem um grupo de amina terciária e que possuem um grupo de amônio quaternário. Nesta modalidade, n_1 , n_2 , n_3 e n_4 são preferivelmente 0 por cento molar; X^- é qualquer ânion, preferivelmente Cl^- ; R_1 é H ou uma alquila de cadeia reta ou ramificada contendo de 4 a 8 carbonos, mais preferivelmente H; R_2 é $-CH_2CH(OH)CH_2-$; R_3 e R_{10} são CH_3- ou $-CH_2CH_3$; R_9 é $-CH_2CH_2$; R_4 é $-CH_3$ ou um grupo alquila de cadeia reta ou ramificada de até 18 carbonos; a soma de m_1 e m_2 está na faixa de 0,1, 1, 2 ou 5 por cento molar a 80, 85, 90 ou 100 por cento molar; preferivelmente de 0,1 a 100 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 1 a 90 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 2 a 85 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 5 a 80 por cento molar.

Uma modalidade da presente invenção é um polímero que compreende unidades de repetição aleatoriamente distribuídas de fórmula (V), em que um polímero contendo vinilamina é alquilado por um agente contendo aldeído. Nesta modalidade, m_1 , m_2 , n_1 , n_2 e n_4 são preferivelmente 0 por cento molar; R_6 é um componente de monossacarídeo ou oligossacarídeo ou polissacarídeo, ou um grupo de alquila reta ou ramificada de até 18 carbonos, ou um grupo de alquila contendo hidroxila ou contendo aldeído; n_3 está na faixa de 0,1, 1, 2 ou 5 por cento molar a 80, 85, 90 ou 100 por cento molar; preferivelmente de 0,1 a 100 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 1 a 90 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 2 a 85 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 5 a 80 por cento molar.

Uma modalidade da presente invenção é um polímero que compreende unidades de repetição aleatoriamente distribuídas de fórmula (II) e (V), em que um polímero contendo vinilamina é submetido a cátion por um agente de alquilação que possui um grupo de amônio quaternário e também alquilado por um agente contendo aldeído. Nesta modalidade, m_1 , n_1 , n_2 e n_4 são preferivelmente 0 por cento molar; X^- é qualquer ânion, preferivelmente Cl^- ; R_1 é H ou uma alquila de cadeia reta ou ramificada contendo de 4 a 8 carbonos, mais preferivelmente H; R_2 $-CH_2CH(OH)CH_2-$; R_3 é $-CH_3$; R_4 é $-CH_3$

ou um grupo de alquila reta ou ramificada de até 18 carbonos; R_6 é um componente de monossacarídeo ou oligossacarídeo ou polissacarídeo, ou um grupo de alquila reta ou ramificada de até 18 carbonos, ou um grupo de alquila contendo hidroxila ou contendo aldeído; m_2 está na faixa de 0,1, 1, 2, 3 ou 5 por cento molar a 50, 70, 80, 90 ou 99,8 por cento molar, preferivelmente de 0,1 a 99,8 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 1 a 90 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 2 a 80 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 3 a 70 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 5 a 50 por cento molar; n_3 está na faixa de 0,1, 1, 2, 3 ou 5 por cento molar a 20, 25, 30, 40, 50 ou 99,8 por cento molar, preferivelmente de 0,1 a 99,8 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 1 a 50 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 1 a 40 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 2 a 30 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 3 a 25 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 5 a 20 por cento molar.

Uma modalidade da presente invenção é um polímero que compreende unidades de repetição aleatoriamente distribuídas de fórmula (III), em que um polímero contendo vinilamina é alquilado por um éter glicídico. Nesta modalidade, m_1 , m_2 , n_2 , n_3 e n_4 são preferivelmente 0 por cento molar; R_1 é H ou uma alquila de cadeia reta ou ramificado contendo de 4 a 8 carbonos, mais preferivelmente H; R_4 é H ou uma alquila de cadeia reta ou ramificada contendo até 22 carbonos; mais preferivelmente H ou uma alquila de cadeia reta ou ramificada contendo de 4 a 16 carbonos; n_1 está na faixa de 0,1, 1, 2, 3 ou 5 por cento molar a 60, 70, 80, 90 ou 100 por cento molar, preferivelmente de 0,1 a 100 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 1 a 90 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 2 a 80 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 3 a 70 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 5 a 60 por cento molar.

Uma modalidade da presente invenção é um polímero que compreende unidades de repetição aleatoriamente distribuídas de fórmula (IV), onde um polímero contendo vinilamina é alquilado por um agente de alquilação que possui um ácido carboxílico ou acilado por um agente de acilação

que gera um ácido carboxílico após a acilação. Nesta modalidade, m_1 , m_2 , n_1 , n_3 e n_4 são preferivelmente 0 por cento molar; R_1 é H ou uma alquila de cadeia reta ou ramificada contendo de 4 a 8 carbonos, mais preferivelmente H; Y é $-C(=O)-$ ou $-CH_2-$ ou uma ligação única, mais preferivelmente $-C(=O)-$; R_5 é um grupo alquila ou alquenila de cadeia reta ou ramificada contendo até 18 carbonos, mais preferivelmente $-CH_2CH_2-$ ou $-CH=CH-$; n_2 está na faixa de 0,1, 1, 2, 3 ou 5 por cento molar a 60, 70, 80, 90 ou 100 por cento molar, preferivelmente de 0,1 a 100 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 1 a 90 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 2 a 80 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 3 a 70 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 5 a 60 por cento molar.

Uma modalidade da presente invenção é um polímero que compreende unidades de repetição aleatoriamente distribuídas de fórmulas (III) e (IV), em que um polímero contendo vinilamina é alquilado por éter glicidílico e também alquilado por um agente de alquilação que possui um ácido carboxílico ou acilado por um agente de acilação que gera um grupo de ácido carboxílico após a acilação. Nesta modalidade, m_1 , m_2 , n_3 e n_4 são preferivelmente 0 por cento molar; R_1 é H ou alquila de cadeia reta ou ramificada contendo de 4 a 8 carbonos, mais preferivelmente H; R_4 é H ou uma alquila de cadeia reta ou ramificada contendo até 22 carbonos, mais preferivelmente H ou alquila de cadeia reta ou ramificada contendo de 4 a 16 carbonos; Y é $-C(=O)-$ ou $-CH_2-$ ou uma ligação única, mais preferivelmente $-C(=O)-$; R_5 é um grupo de alquila ou alquenila de cadeia reta ou ramificada contendo até 18 carbonos; mais preferivelmente $-CH_2CH_2-$ ou $-CH=CH-$; n_1 está na faixa de 0,1, 1, 2, 3, 4 ou 5 por cento molar a 40, 60, 70, 80, 90 ou 99,9 por cento molar, preferivelmente de 0,1 a 99,9 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 1 a 90 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 2 a 80 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 3 a 70 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 4 a 60 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 5 a 40 por cento molar; n_2 está na faixa de 0,1, 1, 2, 3, 4 ou 5 por cento molar a 40, 60, 70, 80, 90 ou 99,9 por cento molar, preferivelmente na faixa de 0,1 a 99,9 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 1 a

90 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 2 a 80 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 3 a 70 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 4 a 60 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 5 a 40 por cento molar.

- 5 Uma modalidade da presente invenção é um polímero que compreende unidades de repetição aleatoriamente distribuídas de fórmula (II) e (IV), em que um polímero contendo vinilamina é submetido a cátion por um agente de alquilação que possui um grupo de amônio quaternário e também alquilado por um agente de alquilação que possui ou gera um componente de
- 10 ácido carboxílico ou acilado por um agente de acilação que possui ou gera uma componente de ácido carboxílico após a acilação. Nesta modalidade, m_1 , n_1 , n_3 e n_4 são preferivelmente 0 por cento molar; X^- é qualquer ânion, preferivelmente Cl^- ; R_1 é H ou uma alquila de cadeia reta ou ramificada contendo de 4 a 8 carbonos, mais preferivelmente H; R_2 é $-CH_2CH(OH)CH_2-$; R_3 é $-CH_3$; R_4 é $-CH_3$
- 15 ou um grupo de alquila reta ou ramificada de até 18 carbonos; Y é $-C(=O)-$ ou $-CH_2-$ ou uma ligação única, mais preferivelmente $-C(=O)-$; R_5 é um grupo de alquila ou alqueniia de cadeia reta ou ramificada contendo até 18 átomos de carbono, mais preferivelmente $-CH_2CH_2-$ ou $-CH=CH-$; m_2 está na faixa de 0,1, 1, 2, 3 ou 5 por cento molar a 60, 70, 80, 90 ou 99,8 por cento molar; preferivelmente de 0,1 a 99,8 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 1 a 90 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 2 a 80 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 3 a 70 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 5 a 60 por cento molar; n_2 está na faixa de 0,1, 1 ou 2 por cento molar a 20, 30, 40 ou 50 por cento molar; preferivelmente de 0,1 a
- 20 50 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 1 a 40 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 2 a 30 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 2 a 20 por cento molar, p está na faixa de 0,1, 0,5, 1, 2, 5, 10 ou 20 por cento molar a 60, 70, 75, 80, 90, 95, ou 99,8 por cento molar, preferivelmente de 0,1 a 99,8 por cento molar, preferivelmente de 0,5 a 95 por
- 25 cento molar, mais preferivelmente na faixa de 1 a 90 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 2 a 80 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 5 a 75 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 10 a 70 por
- 30

cento molar, mais preferivelmente na faixa de 20 a 60 por cento molar.

Uma modalidade da presente invenção é um polímero que compreende unidades de repetição aleatoriamente distribuídas de fórmula (II) e (VI), em que um polímero contendo vinilamina é submetido a cátion por um agente de alquilação que possui um grupo de amônio quaternário e também alquilado por um agente de alquilação que possui uma amida ou uma componente de derivado de amida. Nesta modalidade, m_1 , n_1 , n_2 e n_3 são preferivelmente 0 por cento molar; X^- é qualquer ânion, preferivelmente, Cl^- ; R_1 é H ou uma alquila de cadeia reta ou ramificada contendo de 4 a 8 carbonos, mais preferivelmente H; R_2 $-CH_2CH(OH)CH_2-$; R_3 é $-CH_3$; R_4 é $-CH_3$ ou um grupo de alquila reta ou ramificada de até 18 carbonos; Y é $-C(=O)-$ ou $-CH_2-$ ou uma ligação única, mais preferivelmente uma única ligação; R_5 é um grupo de alquila ou alquenila de cadeia reta ou ramificada contendo até 18 carbonos, mais preferivelmente $-CH_2-$; R_{11} é $-R_1$, $-OR_1$, $-NR_1R_4$, mais preferivelmente $-NH_2$; m_2 está na faixa de 0,1, 1, 2, 3 ou 5 por cento molar a 60, 70, 80, 90 ou 99,8 por cento molar, preferivelmente de 0,1 a 99,8 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 1 a 90 por cento molar, mais preferivelmente na faixa a partir de 2 a 80 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 3 a 70 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 5 a 60 por cento molar; n_4 está na faixa de 0,1, 1 ou 2 por cento molar a 20, 30, 40 ou 50 por cento molar; preferivelmente de 0,1 a 50 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 1 a 40 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 2 a 30 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 2 a 20 por cento molar, p está na faixa de 0,1, 1, 2, 5, 10 ou 20 por cento molar a 60, 70, 75, 80, 90 ou 95 por cento molar, preferivelmente de 0,1 a 95 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 1 a 90 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 2 a 80 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 5 a 75 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 10 a 70 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 20 a 60 por cento molar.

Uma modalidade da presente invenção é um polímero que compreende unidades de repetição aleatoriamente distribuídas de fórmula (II) e (III), em que um polímero contendo vinilamina é submetido a cátion por um

agente de alquilação que possui um grupo de amônio quaternário e também alquilado por um éter glicidílico. Nesta modalidade, m_1 , m_2 , m_3 e n_4 são preferivelmente 0 por cento molar; X^- é qualquer ânion, preferivelmente, Cl^- ; R_1 é H ou alquila de cadeia reta ou ramificada contendo de 4 a 8 carbonos, mais preferivelmente H; R_2 é $-CH_2CH(OH)CH_2-$; R_3 é $-CH_3$; R_4 é H ou uma alquila de cadeia reta ou ramificada contendo até 22 átomos de carbono; mais preferivelmente H ou alquila de cadeia reta ou ramificada contendo de 4 a 16 carbonos; m_2 está na faixa de 0,1, 1, 2, 3 ou 5 por cento molar a 50, 70, 80, 90 ou 99,8 por cento molar, preferivelmente de 0,1 a 99,8 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 1 a 90 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 2 a 80 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 3 a 70 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 5 a 50 por cento molar; n_1 está na faixa de 0,1, 1, 2, 3 ou 5 por cento molar a 20, 25, 30, 40 ou 50 por cento molar, preferivelmente de 0,1 a 50 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 1 a 40 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 2 a 30 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 3 a 25 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 5 a 20 por cento molar, p está na faixa de 0,1, 0,5, 1, 2, 5, 10 ou 20 por cento molar a 60, 70, 75, 80, 90, 95 ou 99,8 por cento molar, preferivelmente de 0,1 a 99,8 por cento molar, preferivelmente de 0,1 a 95 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 1 a 90 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 2 a 80 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 5 a 75 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 10 a 70 por cento molar, mais preferivelmente na faixa de 20 a 60 por cento molar.

Outra modalidade da presente invenção é um polímero que compreende aleatoriamente distribuído qualquer combinação de duas ou mais unidades monoméricas de repetição selecionadas das fórmulas (I), (II), (III), (IV) (V) (VI) (VII), (XIII) ou (XIV). Nesta modalidade, qualquer um de m_1 , m_2 , n_1 , n_2 , n_3 , n_4 , n_5 , g e h , em qualquer combinação de dois ou mais é maior do que 0,1 por cento molar. Uma modalidade da invenção possui três ou mais unidades monoméricas aleatoriamente distribuídas. Uma modalidade da invenção possui quatro ou mais unidades monoméricas aleatoriamente

distribuídas.

Outra modalidade da presente invenção é um polímero, em que 1 é 0 por cento molar e o polímero possui um peso molecular na faixa de cerca de 4.000 a cerca de 2.000.000 Dáltons, mais preferivelmente na faixa
5 de cerca de 10.000 a cerca de 1.000.000 Dáltons.

Outra modalidade é um processo para a preparação dos polímeros contendo vinilamina modificada, compreendendo a etapa de reagir um polímero contendo vinilamina, preferivelmente em solução, durante um período de tempo em uma temperatura de reação com um composto selecionado do grupo consistindo em um agente de alquilação contendo um grupo funcional catiônico e um grupo funcional reativo à amina; um agente de alquilação ou acilação contendo um grupo funcional reativo à amina e que possui ou gera um ácido carboxílico ou uma amida ou uma componente derivado de amida após a acilação ou a alquilação; um éter alquil glicídico, um
10 composto contendo aldeído, tal como um monossacarídeo ou oligossacarídeo, e misturas destes; em que o polímero resultante é opcionalmente ainda reagido por um período de tempo em uma temperatura de reação com um composto selecionado do grupo consistindo em um agente de alquilação contendo um grupo funcional catiônico e um grupo funcional reativo à amina;
15 uma agente de alquilação ou acilação contendo um grupo funcional reativo à amina e que possui ou gera um ácido carboxílico ou uma amida ou um componente derivado de amida após a acilação ou alquilação; um éter alquil glicídico, um composto contendo aldeído, tal como um monossacarídeo ou oligossacarídeo, e suas misturas.

Outra modalidade da presente invenção é o processo anteriormente mencionado, em que dito polímero contendo vinilamina está presente em dito meio de reação em uma quantidade de cerca de 1% a cerca de 50% de sólidos.

Uma outra modalidade da presente invenção é o processo anteriormente mencionado, em que o dito meio de reação compreende água ou um solvente orgânico.

Outra modalidade da presente invenção é o processo anterior-

mente mencionado, em que a dita temperatura de reação é de cerca de 10°C a cerca de 90°C.

Outra modalidade da presente invenção é o processo anteriormente mencionado, em que o dito período de tempo é de cerca de 15 minutos a cerca de 12 horas.

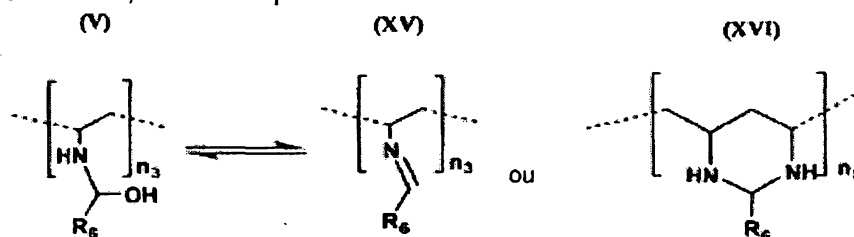
Adicionalmente, a pessoa de habilidade usual na técnica entenderá que a alquilação e a acilação da funcionalidade de amina primária para fornecer as unidades monoméricas de repetição aleatoriamente distribuídas de fórmulas (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) (VII), (XIII) ou (XIV), também pode ocorrer nos átomos de nitrogênio de comonômeros contendo amina ou grupos funcionais gerados durante a fabricação de copolímeros de vinilamina. Por exemplo, os átomos de nitrogênio de grupos funcionais gerados durante a hidrólise de copolímeros de vinilformamida com acrilamida e acrilonitrila podem ser alquilados ou acilados com um agente contendo um grupo funcional reativo à amina que possui ou gera um ácido carboxílico ou uma amida ou um componente derivado de amida após a acilação ou alquilação e/ou um agente de alquilação contendo um grupo catiônico e um grupo funcional reativo à amina e/ou um éter alquil glicidílico e/ou um composto contendo aldeído, tal como um monossacarídeo ou oligossacarídeo, e suas misturas.

A alquilação ou acilação de polímeros contendo vinilamina com um agente contendo um grupo funcional reativo à amina e que possui ou gera um ácido carboxílico ou uma amida ou um componente derivado de amida após a acilação ou alquilação pode ser executada antes ou após a alquilação com um agente de alquilação contendo um grupo catiônico e um grupo funcional reativo à amina ou um éter alquil glicidílico ou um composto contendo aldeído, tal como um monossacarídeo ou oligossacarídeo, e suas misturas. A alquilação de polímeros contendo vinilamina tanto com um agente de alquilação contendo um grupo catiônico quanto com um grupo funcional reativo à amina e um éter alquil glicidílico pode ser executada ao mesmo tempo ou sequencialmente. Os polímeros da presente invenção podem ser obtidos com ou sem purificação. O processo da presente invenção pode ser usado para anexar uma ampla variedade de grupos funcionais ao polímero

contendo vinilamina, incluindo aqueles que não transmitem funcionalidade aniônica ou catiônica ou caráter anfotérico ao polímero.

A alquilação de polímeros contendo vinilamina pode ser executada com um agente contendo um grupo funcional de aldeído tal como acetaldeído, propionaldeído, butiraldeído, glioxal ou um monossacarídeo ou oligossacarídeo que possui uma extremidade redutora de aldeído. Sem desejar ser limitado pela teoria, a reação de vinilamina com um monossacarídeo ou oligossacarídeo contendo extremidade redutora inicialmente foram uma hemi-aminal, como mostrado na estrutura (V). Outra reação (desidratação) pode formar um grupo funcional de imina (XV) que pode ainda reagir com uma outra amina para formar um grupo funcional aminal (XVI). O monossacarídeo ou oligossacarídeo de extremidade redutora utilizado nos processos da presente invenção é preferivelmente selecionado do grupo consistindo em glicose, maltose, lactose, maltodextrina, xarope de milho, amidos enzimaticamente hidrolisados e amidos quimicamente hidrolisados. O monossacarídeo ou oligossacarídeo contendo extremidade redutora utilizado nos processos da presente invenção é mais preferivelmente xarope de milho e lactose. Em geral, um monossacarídeo ou oligossacarídeo contendo extremidade redutora é adicionado como um pó ou uma solução aquosa a uma solução aquosa de polímero contendo vinilamina em uma temperatura na faixa de 20°C a 50°C em pH na faixa de 6,0 a 12,0 durante um período de cerca de 5 a 30 minutos. A reação é conduzida em um pH na faixa de 6, 8, 9 ou 10 a 11, 11,5, 12 ou 12,5, preferivelmente de 6 a 12,5; preferivelmente de 8,0 a 12,0, mais preferivelmente de 9,0 a 11,5, e o mais preferível de 10,0 a 11,0. A alquilação é conduzida durante um período de tempo na faixa de 5, 10, 15, 20 ou 30 minutos a 1, 3, 4, 5, 12 ou 15 horas; preferivelmente de 5 minutos a 15 horas, mais preferivelmente de 15 minutos a 12 horas, mais preferivelmente de 10 minutos a 8 horas, mais preferivelmente de 15 minutos a 6 horas, mais preferivelmente de 20 minutos a 4 horas, e o mais preferível de 30 minutos a 2 horas. Sem desejar ser limitado pela teoria, a ligação dos sacarídeos e componente de vinilamina é um hemiaminal (V) ou uma imina (XV). É relativamente estável sob condições alcalinas, mas é menos estável sob

condições ácidas. Pode reagir com uma amina de outra molécula de polivinilamina para formar um grupo amina e reticulação do polímero. O grupo de imina também pode reagir com a amina adjacente para formar um grupo funcional amina com anel de seis membros (XVI). Esta alquilação é conduzida com teor de polímero no meio de reação na faixa de 1, 2, 5 ou 10% de sólidos a 30, 35, 40 ou 50% de sólidos, preferivelmente de 1% a 50% de sólidos, preferivelmente de 2% a 40% de sólidos, mais preferivelmente de 5% a 35% de sólidos, e o mais preferível de 10% a 30% de sólidos.



O polímero contendo vinilamina utilizado nos processos da presente invenção é preferivelmente selecionado do grupo consistindo em homopolímero de vinilamina (isto é, polivinilamina), copolímeros de vinilamina, terpolímeros de vinilamina, homo- e copolímeros de vinilamina fabricados pela modificação Hofmann de polímeros de acrilamida ou polímeros contendo vinilamina quimicamente modificados após a polimerização. O polímero contendo vinilamina utilizado nos processos da presente invenção é mais preferivelmente polivinilamina.

Juntando os substituintes contendo grupo funcional catiônico às aminas pendentes de polímeros contendo vinilamina, aumenta o peso total do polímero resultante, aumentando assim o peso molecular do polímero, e também altera a distribuição da carga catiônica do polímero resultante. O agente de alquilação contendo um grupo funcional catiônico e um grupo funcional reativo à amina utilizado nos processos da presente invenção é preferivelmente selecionado do grupo consistindo em cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio e cloreto de 2-(dietilamino)etila. O agente de alquilação contendo um grupo funcional catiônico e um grupo funcional reativo à amina utilizado nos processos da presente invenção é mais preferivelmente cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio.

A alquilação de polímeros contendo vinilamina com um agente

de alquilação contendo um grupo funcional catiônico e um grupo funcional reativo à amina, por exemplo, cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio ou cloridreto de cloreto de 2-(dietilamino)etila, é geralmente executada em água, mas também pode ser executada em misturas de água/solvente orgânico. Estas alquilações podem ser conduzidas em um pH na faixa de 2, 4, 6, 8, 9 ou 10 a 11,5, 12, 12,5, 13, 14; preferivelmente em um pH na faixa de 2 a 14, mais preferivelmente de 4 a 14, mais preferivelmente de 6 a 14, mais preferivelmente de 8 a 14, mais preferivelmente de 9 a 13, mais preferivelmente de 10,0 a 12,5, e o mais preferível de 11,5 a 12,0. Estas alquilações podem ser conduzidas em uma temperatura na faixa de 10, 20, 30, 40 ou 50°C a 60, 70, 80, 85 ou 90°C, preferivelmente em uma temperatura na faixa de 10°C a 90°C, mais preferivelmente de 20°C a 85°C, mais preferivelmente de 30°C a 80°C, mais preferivelmente de 40°C a 70°C, e o mais preferível de 50°C a 60°C. Estas alquilações podem ser conduzidas durante um período de tempo na faixa de 5, 10, 15, 20, 30, 40 ou 60 minutos a 1, 2, 3, 4, 5, 10, 12 ou 25 horas; preferivelmente durante um período de tempo na faixa de 5 minutos a 25 horas, mais preferivelmente de 10 minutos a 10 horas, mais preferivelmente de 15 minutos a 5 horas, mais preferivelmente de 15 minutos a 12 horas, mais preferivelmente de 20 minutos a 4 horas, mais preferivelmente de 30 minutos a 3 horas, mais preferivelmente de 40 minutos a 2 horas, e é mais preferivelmente conduzida em 1 hora. Estas alquilações podem ser conduzidas com teor de polímero no meio de reação na faixa de 1, 3, 5, 8 ou 10% a 20, 25, 30, 40 ou 50% de sólidos poliméricos em água; preferivelmente conduzidas com teor de polímero no meio de reação na faixa de 1% a 50%, mais preferivelmente de 3% a 40%, mais preferivelmente de 5% a 30%, mais preferivelmente de 8% a 25%, e o mais preferível de 10% a 20% de sólidos poliméricos em água.

Sem desejar ser limitado pela teoria, uma faixa relativamente ampla de condições de reação são possíveis porque a ligação entre a 1-(N,N,N-trimetilamônio)-2-hidroxipropila e componentes de vinilamina é de forma relativa quimicamente estável sob condições tanto alcalinas quanto de alta temperatura.

Outros agentes de alquilação contendo um grupo funcional catiônico e um grupo funcional reativo à amina podem ser utilizados nos processos da presente invenção, incluindo cloreto de (dialquilamino)alquila, por exemplo, cloreto de 2-(dimetilamino)etila, cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropilalquil-dimetilamônio, por exemplo, cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropil-lauril-dimetilamônio, cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropil-cocoalquil-dimetilamônio, cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropil-estearil-dimetilamônio, cloreto de (haloalquila)trimetilamônio, por exemplo, cloreto de (4-clorobutil) trimetilamônio, (6-cloroexil) trimetilamônio, (8-clorooctil) trimetilamônio, cloreto de (glicidilpropil)trimetilamônio.

Outros agentes de alquilação que podem ser usados para modificar ainda mais a presente invenção, mas não produzem o polímero da presente invenção, são: haleto de alquila, por exemplo, cloreto de metila, cloreto de etila, cloreto de propila, cloreto de butila cloreto de benzila, cloreto de feniletila.

Outros agentes de alquilação incluem, mas não são limitados a eles, olefinas, por exemplo, 1-hexeno, 1-noneno, 1-deceno e 1-dodeceno, olefinas cíclicas, por exemplo, ciclo-hexeno, ciclopenteno e ciclo-octeno, arilalquilenos, por exemplo, estireno, estireno de metila, 3-fenilpropeno e 2-fenil-2-butenos.

Os polímeros contendo vinilamina também podem ser alquilados com compostos de éter alquil glicidílico, glicidol, ou cloropropanodiol. O éter alquil glicidílico utilizado nos processos da presente invenção é preferivelmente selecionado do grupo consistindo em éter butil glicidílico, éter 2-etilexil glicidílico, éter hexadecil glicidílico e éteres C12/C14 glicidílicos. A alquilação de polímeros contendo vinilamina com éter alquil glicidílico é geralmente executada em água, mas também pode ser executada em misturas de água/solvente orgânico. Estas alquilações podem ser conduzidas em um pH na faixa de 8, 9, 10 ou 11,5 a 12, 12,5, 13, 14 ou, preferivelmente de 8,0 a 14,0, mais preferivelmente de 9,0 a 13, mais preferivelmente de 10,0 a 12,5, e o mais preferível de 11,5 a 12,0. Estas alquilações podem ser conduzidas em uma temperatura na faixa de 10, 20, 30, 40 ou 50°C a 60, 70, 80, 85 ou

90°C; preferivelmente de 10°C a 90°C, mais preferivelmente de 20°C a 85°C, mais preferivelmente de 30°C a 80°C, mais preferivelmente de 40°C a 70 °C, e o mais preferível de 50°C a 60°C. Estas alquilações podem ser conduzidas durante um período de tempo na faixa de 5, 10, 15, 20, 30, 40 ou 60 minutos a 1, 2, 3, 4, 5, 10, 12 ou 25 horas; preferivelmente de 5 minutos a 25 horas, mais preferivelmente de 10 minutos a 10 horas, mais preferivelmente de 15 minutos a 5 horas, mais preferivelmente de 15 minutos a 12 horas, mais preferivelmente de 20 minutos a 4 horas, mais preferivelmente de 30 minutos a 3 horas, mais preferivelmente de 40 minutos a 2 horas, e o mais preferível durante 1 hora. Estas alquilações podem ser conduzidas com teor de polímero no meio de reação na faixa de 1, 3, 5, 8 ou 10% a 20, 25, 30, 40 ou 50%, preferivelmente de 1% a 50%, mais preferivelmente de 3% a 40%, mais preferivelmente de 5% a 30%, mais preferivelmente de 8% a 25%, e mais preferivelmente de 10% a 20%.

O agente de alquilação ou acilação contendo um grupo funcional reativo à amina e que possui ou gera um ácido carboxílico ou uma amida ou um componente de derivado de amida após a acilação ou alquilação utilizada nos processos da presente invenção é preferivelmente selecionado do grupo consistindo em anidrido succínico, anidrido succínico substituído com uma grupo de alquila ou alquenila de cadeia reta ou ramificada contendo até 18 átomos de carbono, anidrido maleico, anidrido glutárico, anidrido 3-metilglutárico, anidrido 2,2-dimetilsuccínico, anidridos alquil carboxílicos cíclicos, anidridos alquenil carboxílicos cíclicos, anidrido alquenil succínico (ASA), ácido cloroacético, sais de ácido cloroacético, ácido bromoacético, sais de ácido bromoacético, acrilamidas ácido alcânico substituído por halogênio e acrilamidas de ácido alquenoico substituído por halogênio. Anidrido alquenil succínico (ASA), que é um agente de dimensionamento comum utilizado em papel, pode ser preparado mediante a reação de anidrido maleico com uma olefina. O agente de alquilação ou acilação contendo um grupo funcional reativo à amina e que possui ou gera um componente de ácido carboxílico após a acilação ou alquilação utilizada nos processos da presente invenção é mais preferivelmente anidrido succínico ou anidrido succínico substituído

com um grupo de alquila ou alquenila de cadeia reta ou ramificada contendo até 18 carbonos, ou anidrido maleico. Quando os anidridos de ácido carboxílico cíclicos, tais como anidrido succínico ou maleico, forem reagidos com um polímero contendo vinilamina, grupos funcionais contendo ácido carboxílico são anexados nos grupos de amina pendentes do polímero contendo vinilamina através de acilação de abertura do anel da funcionalidade de amina. Anexando um grupo funcional contendo ácido carboxílico nos polímeros contendo vinilamina concede estes polímeros com propriedades anfotéricas.

A alquilação ou acilação de polímeros contendo vinilamina com agentes de alquilação ou acilação contendo um grupo funcional reativo à amina e que possui ou gera um ácido carboxílico ou uma amida ou um componente derivado de amida após acilação ou alquilação, tal como anidrido succínico, é tipicamente executada em água, mas também pode ser executada em misturas de água/solvente orgânico. Em geral, tais agentes são adicionados a uma solução aquosa de polímero contendo vinilamina em uma temperatura na faixa de 20°C a 50°C, pH na faixa de 7,0 a 10,0, durante um período de cerca de 20 a 30 minutos. A reação é conduzida em um pH na faixa de 6, 7, ou 7,5 a 8,5, 9 ou 10, preferivelmente de 6,0 a 10,0, mais preferivelmente de 7,0 a 9,0, e o mais preferível de 7,5 a 8,5. Estas alquilações e acilações são conduzidas em uma temperatura na faixa de 10, 15, 20 ou 30°C a 50, 60, 70 ou 90°C, preferivelmente de 10°C a 90°C, mais preferivelmente de 10°C a 70°C, mais preferivelmente de 15°C a 60°C, mais preferivelmente de 20°C a 50°C, e o mais preferível de 30°C a 40°C. Estas alquilações e acilações são conduzidas durante um período de tempo na faixa de 5, 10, 15, 20 ou 30 minutos a 1, 3, 4, 5, 12 ou 15 horas; preferivelmente de 5 minutos a 15 horas, mais preferivelmente de 15 minutos a 12 horas, mais preferivelmente de 10 minutos a 5 horas, mais preferivelmente de 15 minutos a 4 horas, mais preferivelmente de 20 minutos a 3 horas, e o mais preferível de 30 minutos a 1 hora. O pH e a temperatura mais elevadas aumentará a taxa de reação, mas também pode aumentar a taxa de hidrólise de anidrido succínico, reduzindo assim a eficiência da reação. A ligação do ácido alquil carboxílico e componente de vinilamina é uma amida. É relativamente

estável sob condição natural e acídica, mas é menos estável sob condições alcalinas, sendo suscetível à hidrólise gradual em pH mais elevado do que 9,0. Estas alquilações e acilações são conduzidas com teor de polímero no meio de reação na faixa de 1, 2, 5 ou 10% de sólidos a 30, 35, 40 ou 50% de sólidos, preferivelmente de 1% a 50% de sólidos, preferivelmente de 2% a 40% de sólidos, mais preferivelmente de 5% a 35% de sólidos, e o mais preferível de 10% a 30% de sólidos.

Não desejando ser limitado pela teoria, a vinilformamida completamente hidrolisada teoricamente consiste apenas de unidades de repetição de vinilamina (isto é, homopolímero de vinilamina), cada unidade de repetição de vinilamina possuindo uma amina primária e tendo um peso molecular de 43. Além disso, todas as unidades de repetição de vinilamina em vinilformamida completamente hidrolisada podem ser teoricamente (1) alquiladas por um agente de alquilação contendo um grupo catiônico e um grupo funcional reativo à amina, (2) alquiladas ou aciladas por um agente de alquilação ou acilação contendo um grupo funcional reativo à amina e que possui ou gera um ácido carboxílico ou uma amida ou um derivado de amida após a alquilação ou acilação, (3) alquiladas com um éter alquil glicidílico, ou (4) alquiladas por um monossacarídeo ou oligossacarídeo ou polissacarídeo em uma base molar de 1:1. Assim, por exemplo, se todas as aminas primárias de polivinilamina forem aciladas por anidrido succínico, a relação molar é 1:1. Quando cloreto de 3-cloro-2-hidroxi-3-(trimetilamônio)propiltrimetilamônio for usado como o agente de alquilação contendo um grupo catiônico e um grupo funcional reativo à amina, sua razão molar para as unidades de vinilamina é maior do que 0,03, 0,05, 0,1, 0,2, 0,25, ou 0,3, mas menor do que 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8 ou 1,0, preferivelmente maior do que 0,03, mas menor do que 1,0, preferivelmente maior do que 0,05, mas menor do que 0,8, mais preferivelmente maior do que 0,1, mas menor do que 0,7, mais preferivelmente maior do que 0,2, mas menor do que 0,6, mais preferivelmente maior do que 0,25, mas menor do que 0,5, e o mais preferível maior do que 0,3, mas menor do que 0,4.

Quando o polímero contendo vinilamina for acilado com anidrido

succínico e alquilado com cloreto de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetil amônio, a relação molar de anidrido succínico para unidades de vinilamina é maior do que 0,005, 0,01, 0,015, 0,02 ou 0,03, mas menor do que 0,2, 0,3, 0,5, 0,8 ou 1,0, preferivelmente maior do que 0,005, mas menor do que 1,0, preferivelmente maior do que 0,01, mas menor do que 0,8, mais preferivelmente maior do que 0,015, mas menor do que 0,5, mais preferivelmente maior do que 0,02, mas menor do que 0,3, e mais, o mais preferível maior do que 0,03, mas menor do que 0,2; enquanto a relação molar de cloreto de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamônio para unidades de vinilamina é preferivelmente maior do que 0,02, 0,05, 0,1, 0,2, 0,25 ou 0,3, mas menor do que 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8 ou 1,0; preferivelmente maior do que 0,02, mas menor do que 1,0, mais preferivelmente maior do que 0,05, mas menor do que 0,8, mais preferivelmente maior do que 0,1, mas menor do que 0,7, mais preferivelmente maior do que 0,2, mas menor do que 0,6, mais preferivelmente maior do que 0,25, mas menor do que 0,5, e o mais preferível maior do que 0,3, mas menor do que 0,4.

Sem desejar ser limitado pela teoria, os polímeros da presente invenção podem sofrer autorreticulação química sob várias condições, resultando em uma mudança nas propriedades físicas e químicas que acabariam por afetar as propriedades de aplicação, tais como afinidade de ligação à fibra da polpa e interações com outros polímeros etc. Exemplos típicos para a autorreticulação são a reticulação inter- e intramolecular da polivinilamina acilada por anidrido maleico através da adição de Michael e da reticulação de polivinilamina alquilada por cloroacetamida através da transamidação da acetamida anexada.

Qualquer reticulador bifuncional ou multifuncional pode ser usado para reticular os polímeros da presente invenção através de um processo de pós-tratamento. Os exemplos destes reticuladores bifuncionais ou multifuncionais são: diepóxido de alquila, 1,3-butadieno, poliepóxido, éter alquil diglicidílico, éter trimetilolpropano triglicidílico, éteres diglicídico neopentil glicol, 1,2-ciclo-hexanocarboxilato de diglicidila, dialoalcano, diclorometano, dicloroetano, 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano, di-isocianato de alquila, poli-

isocianato, polímeros com base em anidrido maleico, aziridina, epialoidrina, tris (2,3-epoxipropil) isocianurato, éter diglicidílico 1,4 butanodiol, éter triglicidílico glicerol, éter diglicidílico polietileno glicol, dialdeídos, diacrilato de etileno glicol, metilenobisacrilamida, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 5 bisfenol, diacrilato de polietileno glicol, diacrilato de hexanodiol, diacrilato de 1,10-decanodiol, acrilato de dicitlopentenila, metacrilato de dicitlopentenila, metacrilatometacrilato de polietóxi, acrilato de feniltioetila, acrilamida polifuncional, acrilatos polifuncionais, metacrilatos polifuncionais, maleatos polifuncionais, fumaratos polifuncionais, um haleta de metal, cloreto de alumínio, 10 brometo de alumínio, tricloreto de índio, tricloreto de gálio, pentacloreto de tântalo, tetracloreto de titânio, trifluoreto de boro, trifluoreto eterato de boro, tricloreto de boro, e cloreto de zircônio. Os polímeros da presente invenção também podem sofrer reticulação física através da interação eletrostática ou interação hidrofóbica sob várias condições e gerar os polímeros tendo dife-

15 rentes propriedades físicas e de aplicação. Os reticuladores inorgânicos podem ser qualquer material inorgânico aniônico com dois ou múltiplos íons aniônicos, tais como ácido bórico, ácido fosfórico ou ácido sulfúrico.

Outro aspecto da presente invenção é direcionado à utilização dos polímeros da presente invenção em uma variedade de aplicações de 20 fabricação de papel, tratamento de água, e outras. A capacidade em que os polímeros da presente invenção podem ser utilizados depende da natureza dos substituintes anexado aos grupos de amina pendentes do polímero contendo vinilamina, assim como o grau de substituição. As composições compreendendo polímeros contendo vinilamina que compreendem unidades de 25 repetição aleatoriamente distribuídas tendo as fórmulas (II), ou (I) e (II), ou (II) e (IV), ou (II) e (V), ou (II) e (VI), conforme definido acima, podem ser usadas na fabricação de papel como resinas de força seca, resinas força úmidas, auxiliares de retenção, auxiliares de drenagem, e como agentes de controle de piche e aderentes, floculantes para tratamento de água e coagu-

30 lantes para tratamento de água. As composições compreendendo polímeros contendo vinilamina que compreendem unidades de repetição aleatoriamente distribuídas tendo a fórmula (II) e (III), ou (I) e (II), ou (V), como definido

acima, são particularmente úteis para o controle de contaminantes em processos de fabricação de papel e tratamento de água, tais como tensoativos poliméricos catiônicos para o controle de piche e aderentes, e como adesivos, particularmente adesivos de papel crepom e adesivos de produto de construção. As composições compreendendo os polímeros da presente invenção também podem ser usados como plastificantes ou modificadores para otimizar as propriedades da resina, viscosificadores e materiais de revestimento para várias outras aplicações industriais. Os produtos de papel também podem compreender os polímeros da presente invenção.

A remoção e/ou controle reforçado de piche e aderentes no estoque de polpa de papel pode ser obtida pelo tratamento com uma combinação dos polímeros da presente invenção e uma ou mais enzimas. Tais enzimas tipicamente incluem hidrolases, tais como celulasas, hemicelulasas, amilases, proteases, beta-glicosidases, lipases, esterases e pectinases; liases, tais como pectato liase e oxidoreductases, tais como lacase, glicose oxidase e peroxidase. As enzimas geralmente podem ser utilizadas em qualquer forma, tal como na forma líquida ou sólida. As enzimas individuais ou quaisquer combinações de diferentes enzimas podem ser aplicadas juntamente com os polímeros da presente invenção, ou aplicadas sequencialmente antes ou após a aplicação dos polímeros da presente invenção. As enzimas individuais podem ser misturadas juntamente com os polímeros da presente invenção para formar uma composição misturada antes do uso.

Misturas de enzimas e polímeros da presente invenção em qualquer uma das formas descritas acima podem estar presentes ou introduzidas em um despulpador durante o estágio de polpação utilizando qualquer técnica de polpação convencional, tal como a polpação mecânica ou polpação química para fibras virgens ou tratamentos de fibra reciclada, ou combinações destes. As combinações de enzimas e polímeros da presente invenção de qualquer forma podem ser introduzidas ou levadas em contato em qualquer caixa de armazenamento de estoque ou outro tanque de retenção. Elas também podem ser administradas na água branca da máquina de papel ou, alternativamente, podem ser aplicadas nos circuitos de tratamento de água

de moinhos virgens ou de reciclagem para tratar os aderentes ou piche nos filtrados de água.

Não desejando ser limitado pela teoria, o peso molecular dos polímeros da presente invenção é importante para a sua utilização como um aditivo de fabricação de papel para a melhora da resistência dos produtos de papel. Se o peso molecular for muito baixo, o polímero pode ter retenção fraca na fibra da polpa. Se o peso molecular for muito alto, o polímero tende a coagular antes da ligação com a fibra, o que reduz a eficácia do polímero como um aditivo de força. O peso molecular (M_w) dos polímeros contendo vinilamina utilizados para preparar os polímeros da presente invenção está na faixa de 4.000, 10.000, 20.000, 50.000, 75.000, 100.000, 150.000, ou 200.000 a 400.000, 450.000, 500.000, 600.000, 700.000, 800.000 ou 1.000.000, preferivelmente de 4.000 a 1.000.000 Dáltons, mais preferivelmente de 10.000 a 1.000.000 Dáltons, mais preferivelmente na faixa de 20.000 a 800.000 Dáltons, mais preferivelmente na faixa de 50.000 a 700.000 Dáltons, mais preferivelmente na faixa de 75.000 a 600.000 Dáltons, mais preferivelmente na faixa de 100.000 a 500.000 Dáltons, mais preferivelmente na faixa de 150.000 a 450.000 Dáltons, e o mais preferível na faixa de 200.000 a 400.000 Dáltons. O M_w dos polímeros da presente invenção está preferivelmente na faixa de 100.000 a 1.000.000 Dáltons, mais preferivelmente na faixa de 200.000 a 600.000 Dáltons, e o mais preferível na faixa de 250.000 a 500.000, quando m_1 for 0, m_2 é maior que 0, X^- é Cl^- , R_2 é $-CH_2CH(OH)CH_2-$, e R_3 e R_4 são $-CH_3$. O M_w dos polímeros da presente invenção está preferivelmente na faixa de 100.000 a 1.000.000 Dáltons, mais preferivelmente na faixa de 200.000 a 600.000 Dáltons, e o mais preferível na faixa de 250.000 a 500.000 Dáltons, quando m_1 e n_1 forem 0, m_2 e n_2 forem maiores do que 0, X^- é Cl^- , Y é $-C(=O)-$, R_2 $-CH_2CH(OH)CH_2-$, R_3 e R_4 são $-CH_3$, e R_5 é $-CH_2CH_2$.

Não desejando ser limitado pela teoria, acredita-se que a densidade de carga dos polímeros contendo vinilamina desta invenção que possuem grupos de amônio quaternário aleatoriamente distribuídos é menos afetada pelo pH em meio aquoso devido a seus grupos funcionais de amina

quaternária. Adicionalmente, acredita-se que tais polímeros são mais adequados como agentes para o controle de aderentes e piche.

Os polímeros contendo vinilamina compreendendo unidades monoméricas de repetição aleatoriamente distribuídas tendo a fórmula (I) ou (II) apresentam viscosidade reduzida em comparação com o polímero contendo vinilamina modificada na mesma concentração de polímero. Isto é particularmente verdadeiro de polímeros contendo vinil-amina compreendendo unidades monoméricas de repetição aleatoriamente distribuídas tendo a fórmula (II). Não desejando ser limitado pela teoria, a viscosidade diminuída pode ser atribuída à capacidade de ligação de água reduzida do polímero. A viscosidade de solução dos polímeros contendo vinilamina acilados com anidrido succínico é observada ser muito mais elevada do que aquela do polímero contendo vinilamina modificada quando a relação molar de anidrido succínico para unidades de vinilamina está na faixa de 0,02 a 0,6. Não querendo ser limitado pela teoria, acredita-se que esta viscosidade de solução mais elevada é devido às interações de carga intermoleculares entre o ácido carboxílico e grupos de amina primária pendentess não reagidos. Por exemplo, a polivinilamina com uma concentração de polímeros ativos de 12% possui uma viscosidade Brookfield de cerca de 1200 cps, enquanto a viscosidade Brookfield da mesma quantidade de polivinilamina acilada com anidrido succínico é tipicamente mais do que 2700 cps e pode ser tão elevada quanto 4000 cps. Mediante a adição de funcionalidade de amônio quaternário pendente de tais polímeros, a viscosidade pode ser reduzida significativamente. Por exemplo, a viscosidade para a polivinilamina acilada com anidrido succínico e alquilada com cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio (as respectivas relações molares para unidades de vinilamina em 0,039/0,37/1,0 em sólidos poliméricos mais elevados) é de cerca de 700 cps. Não querendo ser limitado pela teoria, esta viscosidade diminuída pode ser atribuída às mudanças na conformação do polímero resultantes da conversão de 37% dos grupos de amina primária pendentess de polímero para aminas secundárias, reduzindo assim a capacidade de tais polímeros de se ligarem a água. Esta propriedade é benéfica para a produção em grande escala

a partir de um ponto de vista econômico.

Com respeito aos polímeros contendo vinilamina acilados ou alquilados com agentes contendo um grupo funcional reativo à amina e que possui ou gera um ácido carboxílico após a alquilação ou a acilação contendo grupos de ácido carboxílico pendentes distribuídos ao longo da cadeia principal linear do polímero, não desejando ser limitado pela teoria, as propriedades físicas alteradas em meio aquoso e interações de carga intermolecular e intramolecular melhoradas apresentadas por estes polímeros, comparados com aqueles polímeros contendo vinilamina não modificados, são prováveis devido ao seu caráter anfotérico. A solubilidade destes polímeros em água é dependente da relação molar de anidrido succínico utilizado para a acilação e do pH da solução de polímero. Em pH neutro a ácido, alguns polímeros contendo vinilamina acilada por succinila tendem a coagular e precipitar fora da solução durante o armazenamento. Não desejando ser limitado pela teoria, este comportamento é possivelmente devido à interação carga intramolecular forte entre o ácido carboxílico pendente e os componentes de amina primária do polímero. Anexando os substituintes contendo funcionalidade amônio quaternário ao polímero contendo vinilamina, por exemplo, mediante a alquilação de cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio, reduz a chance da interação entre o grupo de amina primária pendente e o ácido carboxílico. A funcionalidade de amônio quaternário tem uma densidade de carga independente em pH diferente e as formas de ligações eletrostáticas mais fracas com componentes de ácido carboxílico em comparação com as aminas primárias. Isto ajuda a estabilizar as soluções destes polímeros anfotéricos e impede a sua agregação e precipitação da solução.

Os polímeros contendo vinilamina compreendendo unidades de repetição aleatoriamente distribuídas tendo as fórmulas (II), ou (I) e (II), ou (II) e (IV), ou (II) e (V), ou (II) e (VI) são preferivelmente utilizados como aditivos de força seca para produtos de papel, para acelerar a drenagem da fibra de polpa, e para aumentar a retenção de finos e cargas pelas fibras de polpa durante o processo de fabricação de papel. Não querendo ser limitado

pela teoria, é preferível que este polímero contenha pelo menos 2%, mais preferivelmente pelo menos 5%, mais preferivelmente pelo menos 10%, mais preferivelmente pelo menos 15%, e o mais preferível pelo menos 20% em base molar de grupos de amina primária pendentess não reagidos na cadeia principal do polímero. Preferivelmente, o polímero possui uma densidade de carga positiva global em pH 4,0, preferivelmente em pH 5,0, mais preferivelmente em 6,0, e o mais preferível em pH 7,0 de modo a ser eficaz para uso na produção de papel. As composições de polímeros contendo vinilamina compreendendo unidades de repetição aleatoriamente distribuídas tendo as fórmulas (II), ou (I) e (II), ou (II) e (I), ou (II) e (V) ou (II) e (VI) também fornecem a propriedade de aplicação desejada para o produto de papelão. Estes polímeros são eficazes em um nível de tratamento na faixa de 0,01, 0,02, 0,03, 0,05, 0,08 ou 0,1% a 0,5, 0,6, 0,75, 1,0, 1,5 ou 2,0%, com base na polpa seca; preferivelmente de 0,01% a 2,0%, preferivelmente de 0,02% a 1,5%, mais preferivelmente de 0,03% a 1,0%, mais preferivelmente de 0,05% a 0,75%, mais preferivelmente de 0,08% a 0,6%, e o mais preferível de 0,1% a 0,5%, com base na polpa seca.

Os polímeros da presente invenção podem ser usados em uma combinação com outras composições de modo a melhorar as propriedades do polímero. As composições que podem ser utilizadas em combinação com os polímeros da presente invenção podem ser um polímero sintético ou natural catiônico ou aniônico ou anfotérico ou não iônico. Por exemplo, os polímeros da presente invenção podem ser usados juntamente com um amido catiônico ou um amido anfotérico para melhorar as propriedades de resistência dos produtos de papel. Os polímeros da presente invenção também podem ser usados em combinação com um polímero aniônico, tal como um ácido poliacrílico, um copolímero de acrilamida e ácido acrílico, ou uma carboximetil celulose; um polímero catiônico como uma poliamidoamina reticulado, um cloreto de polidialildimetilamônio, ou uma poliamina; para formar um complexo de polieletrólito para melhorar as propriedades de resistência dos produtos de papel. Os polímeros da presente invenção também podem ser usados em combinação com compostos funcionais de aldeído poliméri-

cos, tais como poliacrilamidas glioxaladas, celulosas de aldeído e polissacarídeos funcionais de aldeído. As composições individuais ou qualquer combinação de composições diferentes podem ser aplicadas juntamente com os polímeros da presente invenção, ou podem ser aplicadas em sequência antes ou após a aplicação dos polímeros da presente invenção. As composições individuais podem ser misturadas juntamente com os polímeros da presente invenção para formar uma composição misturada antes do uso.

As modalidades da invenção são definidas nos seguintes exemplos. Deve ficar entendido que estes Exemplos são fornecidos apenas a título de ilustração. Assim, várias modificações da presente invenção além daquelas aqui mostradas e descritas serão evidentes para aqueles versados na técnica a partir da descrição precedente. Embora a invenção tenha sido descrita com referência aos meios, materiais e modalidades particulares, deve ficar entendido que a invenção não se limita aos particulares divulgados, e se estende a todos os equivalentes dentro do escopo das reivindicações anexas.

EXEMPLOS

A polivinilamina é abreviada como PVAm. Nos exemplos a seguir, a PVAm alquilada com um agente de alquilação contendo um grupo funcional catiônico pode ser descrita, por exemplo, como amônio quaternário de PVAm (24). O número nos parênteses representa a% molar de cloreto de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamônio utilizada na reação em relação às unidades de vinilamina. Quando estes derivados de amônio quaternário de PVAm também forem acilados com anidrido succínico, eles podem ser descritos como, por exemplo, amônio quaternário de PVAm succinila (10:20). Os números 10 e 20 nos parênteses respectivamente representam a% molar de anidrido succínico e cloreto de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamônio utilizada na reação em relação às unidades de vinilamina. Se a eficiência de reação for 100%, 10% molar das unidades de vinilamina na polivinilamina são aciladas por anidrido succínico e 20% molar são alquiladas por cloreto de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamônio. As unidades de vinilamina não reagidas remanescentes neste derivado de polivinilamina seriam 70% molar. Como outro

exemplo, a PVAm succinila (36), indica que o anidrido succínico é usado para a reação de 36% molar em relação às unidades de vinilamina. Quando os derivados de amônio quaternário de PVAm também forem alquilados com um éter alquil glicidílico, eles podem ser descritos como, por exemplo, amônio quaternário de C4-PVAm (1:24). Os números nos parênteses indicam que um éter alquil glicidílico ou éter butil alquil glicidílico C4 é usado em 1% molar em relação às unidades de vinilamina, enquanto o cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio é utilizado em 24% molar.

A cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) foi usada para medir o peso molecular. A análise foi executada utilizando colunas de permeação em gel (CATSEC 4000 + 1000 + 300 + 100) e equipamento de cromatografia série Waters 515 com uma mistura de 1% $\text{NaNO}_3/0,1$ ácido trifluoroacético em 50:50 H_2O : CH_3CN como a fase móvel. A taxa de fluxo foi de 1,0 ml/min. O detector foi um refratômetro diferencial Hewlett Packard 1047A. A temperatura da coluna foi fixada em 40°C e a temperatura do detector foi de 35°C. O peso molecular médio número (M_n) e médio ponderado (M_w) dos polímeros foram calculados em relação à poli(2-vinil piridina) padrão de peso molecular limitado comercialmente disponível.

As densidades de carga (Mutek) dos polímeros ionizados na presente invenção foram medidas em pH 7,0 utilizando um método de titulação colóide. A densidade de carga (meq/g) é a quantidade de carga catiônica por peso unitário, em miliequivalentes por grama de sólidos do produto. A amostra de polímero é titulada com sulfato de potássio polivinila (PVSK) em um potencial de 0 mV com um autotitulado (Brinkmann Titrino) em uma taxa de titulação fixa (0,1 ml/dose, 5 seg) e um detector de carga de partícula Mutek (Model PCD 03, BTG, Mutek Analytic Inc., 2141 Kingston Ct., Marietta, GA, USA) é usado para a detecção do ponto final.

A viscosidade Brookfield (BV) foi medida utilizando um viscosímetro DV-II (Brookfield Viscosity Lab, Middleboro, MA). Um eixo selecionado (número 2) foi ligado ao instrumento, que foi definido para uma velocidade de 30 RPM. A solução de reação é preparada em um teor de sólido específico. O eixo de viscosidade Brookfield foi cuidadosamente inserido na solução

de modo a não prender as bolhas de ar e, em seguida girado na velocidade mencionada acima durante 3 minutos a 24°C. As unidades estão em centipoises (CPS).

O polímero ativo nos polímeros da presente invenção representa o peso total como uma porcentagem em uma solução de todos os monômeros e compostos de modificação usados para produzir um tal polímero em base seca. Por exemplo, N-vinilformamida é o precursor de monômero para a polivinilamina e tem peso molecular de 71,1. Assim, uma solução de polivinilamina de 100 g contendo um polímero originalmente produzido com 7,11 g de N-vinilformamida possui 7,11% de polímero ativo.

EXEMPLO 1 - Amônio Quaternário de PVAm (25)

A uma solução de polivinilamina (aditivo para o desempenho de papel Hercobond® 6363, disponível da Hercules Incorporated, polímero ativo a 12%, 300 g) em um frasco de reação de 1 L foi adicionado hidróxido de sódio aquoso para elevar o pH para 12,0. A mistura de reação foi aquecida para 50°C e depois cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio (Quat® 188, disponível da Dow Chemical Company, 69% ativo, 34,8 g) foi adicionado durante 10 minutos enquanto o pH foi mantido na faixa de 11,5 a 12,0 com hidróxido de sódio aquoso. A mistura resultante foi agitada em 50 °C durante 3 horas e o pH foi mantido na faixa de 11,0 a 11,5 usando hidróxido de sódio aquoso a 25%. Após o esfriamento para a temperatura ambiente, o pH foi ajustado para 8,5 com ácido clorídrico aquoso para fornecer o produto final com sólidos totais de 27,5% e polímero ativo total de 14,9%. A densidade de carga medida 7,77 meq/g em pH 7,0. A viscosidade Brookfield é 511 cps. SEC: Mw: 383,000; Mw/Mn: 4,17. SEC de polivinilamina (Hercobond® 6363): Mw: 306,000; Mw/Mn: 4,62.

Os Exemplos 1-1, 1-2 e 1-3 na Tabela I foram preparados como descrito no Exemplo 1 usando diferentes relações molares de cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetil-amônio (Quat 188, Dow Chemical Company, 65% ativo, 27,7 g) para polivinilamina (aditivo para o desempenho de papel Hercobond® 6363, disponível da Hercules, polímero ativo a 12%).

Tabela I. Derivado de Polivinilamina com Amônio Quaternário Pendente

exemplos	composições	% de poli- mero ativo	CD (meq/g)	viscosidade
Exemplo 1-1	amônio quaternário de PVAm (34)	16,5	7,09	447
Exemplo 1-2	amônio quaternário de PVAm (38)	16,0	6,83	470
Exemplo 1-3	amônio quaternário de PVAm (63)	21,7	5,02	509

EXEMPLO 2 – Amina Terciária de PVAm (41)

A uma solução de polivinilamina (aditivo para o desempenho de papel Hercobond® 6363, disponível da Hercules Incorporated, polímero ativo a 12%, 325 g) em um frasco de reação de 1 L foi adicionado hidróxido de sódio aquoso para elevar o pH para 11,5. Cloreto de 2-(dietilamino)etila HCl (disponível da Aldrich Chemical Company, 100%, 39 g) foi adicionado durante 10 minutos a 23°C, enquanto o pH foi mantido na faixa de 11,5 a 12,0 usando hidróxido de sódio aquoso a 25%. A mistura resultante foi aquecida para 60°C e agitada nesta temperatura durante 3 horas e o pH foi mantido na faixa de 11,0 a 11,5 usando hidróxido de sódio aquoso a 25%. Após o esfriamento para a temperatura ambiente, o pH foi ajustado para 8,0 para fornecer o produto final com polímero ativo total de 15,8%. A viscosidade Brookfield é de 625 cps.

15 EXEMPLO 3 – Amônio Quaternário de C4-PVAm (6:25)

A uma solução de polivinilamina (aditivo para o desempenho de papel Hercobond® 6363, disponível da Hercules Incorporated, polímero ativo a 12%, 300 g) em um frasco de reação de 1 L foi adicionado hidróxido de sódio aquoso para elevar o pH para 12,0. A mistura de reação foi aquecida para 50°C e éter butil glicidílico (disponível da SaChem, 99%, 4 g) foi adicionado durante 10 minutos seguido por cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropil-trimetilamônio (Quat® 188, disponível da Dow Chemical Company, 69% ativo, 34,8 g), enquanto o pH foi mantido na faixa de 11,5 a 12,0 com hidróxido de sódio aquoso. A mistura resultante foi agitada em 50°C durante 4 horas e o pH foi mantido na faixa de 11,0 a 11,5 usando hidróxido de sódio aquoso a 25%. Após o esfriamento para a temperatura ambiente, o pH foi ajustado para 8,3 para fornecer o produto final com polímero ativo total de 13,7%. A densidade de carga medida 6,5 meq/g em pH 7,0. A viscosidade Brookfield é

de 520 cps. SEC: Mw: 378,000; Mw/Mn: 3,96.

EXEMPLO 4 - Amônio Quaternário de C8-PVAm (4:25)

A uma solução de polivinilamina (aditivo para o desempenho de papel Hercobond® 6363, disponível da Hercules Incorporated, polímero ativo a 12%, 300 g) em um frasco de reação de 1 L foi adicionado hidróxido de sódio aquoso para elevar o pH para 12,0. A mistura de reação foi aquecida para 50°C e éter 2-etilexilglicídico (2-EHGE) (disponível da SaChem, 99%, 2 g) foi adicionado durante 10 minutos seguido por cloreto de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamônio (Quat® 188, disponível da Dow Chemical Company, 69% ativo, 34,8 g), enquanto o pH foi mantido na faixa de 11,5 a 12,0 com hidróxido de sódio aquoso. A mistura resultante foi agitada em 50°C durante 4 horas e o pH foi mantido na faixa de 11,0 a 11,5 usando hidróxido de sódio aquoso a 25%. Após o esfriamento para a temperatura ambiente, o pH foi ajustado para 8,0 para fornecer o produto final com polímero ativo total de 12,4%. A densidade de carga medida 7,5 meq/g em pH 7,0. A viscosidade Brookfield é de 530 cps. SEC: Mw: 650,000; Mw/Mn: 8,29.

EXEMPLO 5 - Amônio Quaternário de Succinila-PVAm (4/38)

A uma solução de polivinilamina (Hercobond® 6363, aditivo para o desempenho do papel, disponível da Hercules Incorporated, polímero ativo a 12%, 150 g) em um frasco de reação de 500 ml foi adicionado hidróxido de sódio aquoso para elevar o pH para 12,0. A mistura de reação foi aquecida para 50°C e cloreto de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamônio (Quat® 188, Dow Chemical Company, 65% ativo, 27,7 g) foi adicionado em 2 minutos. A mistura de reação foi agitada em 50°C durante 2 horas, enquanto o pH foi mantido na faixa de 11,5 a 12,0 usando hidróxido de sódio aquoso a 50%. Após o esfriamento para a temperatura ambiente, o pH foi ajustado para 8,0 com ácido clorídrico aquoso, seguido pela adição de anidrido succínico (Aldrich Chemical Co., 1 g). A mistura de reação foi agitada em uma temperatura na faixa de 24°C a 30°C durante 1 hora e o pH foi mantido na faixa de 7,0 a 8,0 usando hidróxido de sódio aquoso. O produto final foi obtido com sólidos totais de 30% e polímero ativo total de 19,0%. A densidade de carga medida 6,4 meq/g em pH 7,0. A viscosidade Brookfield é 690 cps; SEC: Mw:

440,000; Mw/Mn: 4,85. SEC de polivinilamina (Hercobond® 6363): Mw: 306,000; Mw/Mn: 4,62.

Os Exemplos 5-1, 5-2, 5-3, 5-4, 5-5 e 5-6 na Tabela II foram preparados como descrito no Exemplo 5 usando diferentes relações molares de anidrido succínico e cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio (Quat®188, Dow Chemical Company, 65% ativo, 27,7 g) para polivinilamina (Hercobond® 6363, aditivo para o desempenho do papel, disponível da Hercules Incorporated, polímero ativo a 12%).

SEC de Amônio Quaternário de succinila-PVAm (4:23): Mw: 390,000; Mw/Mn: 5,22. SEC de Amônio Quaternário de succinila PVAm (16:17): Mw: 437,000; Mw/Mn: 5,23.

Tabela II. Composições de Amônio Quaternário de Succinila-PVAm

exemplos	composições	% de polí- mero ativo	CD (meg/g)	viscosida- de
Exemplo 5-1	amônio quaternário de succinila PVAm (4:34)	15,5	6,09	391
Exemplo 5-2	amônio quaternário de succinila PVAm (4:25)	15,0	6,32	507
Exemplo 5-3	amônio quaternário de succinila PVAm (4:23)	11,9	6,77	380
Exemplo 5-4	amônio quaternário de succinila PVAm (16:17)	13,0	4,57	600
Exemplo 5-5	amônio quaternário de succinila PVAm (20:15)	12,3	4,58	650
Exemplo 5-6	amônio quaternário de succinila PVAm (24:13)	11,2	3,07	670

EXEMPLO 6 - Amônio Quaternário de Succinila-PVAm (8:25)

A uma solução de polivinilamina (Hercobond® 6363, aditivo para o desempenho do papel, disponível da Hercules Incorporated polímero ativo a 12%, 300 g) em um frasco de reação de 1 L foi adicionado hidróxido de sódio aquoso para elevar o pH para 12,0. A mistura de reação foi aquecida para 70°C e depois cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio (Quat® 188, Dow Chemical Company, 69% ativo, 34,8 g) foi adicionado em 2 minutos. A mistura de reação foi agitada a 70°C durante 1 hora, enquanto o pH foi mantido na faixa de 11,5 a 12,0 usando hidróxido de sódio aquoso a 50%. Após o esfriamento, o pH foi ajustado para 8,0 e anidrido succínico (Aldrich Chemical Company, 4 g) foi adicionado. A mistura de reação foi agitada em

uma temperatura na faixa de 24°C a 30°C durante 2 horas e o pH foi mantido na faixa de 7,0 a 8,0 usando hidróxido de sódio aquoso. Após diluição com água, o produto final foi obtido com um polímero ativo total de aproximadamente 14,5%. A viscosidade Brookfield é 810 cps. SEC: Mw: 404,000; Mw/Mn: 4,95. Densidade de carga: 5,9 meq/g (pH 7,0).

EXEMPLO 7 - Amônio Quaternário de Maleil-PVAm (4:38)

A uma solução de polivinilamina (Hercobond® 6363, aditivo para o desempenho do papel, disponível da Hercules Incorporated polímero ativo a 12%, 300 g) em um frasco de reação de 1 L foi adicionado hidróxido de sódio aquoso para elevar o pH para 12,0. A mistura de reação foi aquecida para 50°C e depois cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio (Quat® 188, Dow Chemical Company, 69% ativo, 52,2 g) foi adicionado em 2 minutos. A mistura de reação foi agitada em 50°C durante 2 horas, enquanto o pH foi mantido na faixa de 11,5 a 12,0 usando hidróxido de sódio aquoso a 50%. Após o esfriamento, o pH foi ajustado para 8,0 e anidrido maleico (Aldrich Chemical Company, 2 g) foi adicionado. A mistura de reação foi agitada em uma temperatura na faixa de 24°C a 30°C durante 1 hora e o pH foi mantido na faixa de 7,0 a 8,0 usando hidróxido de sódio aquoso. O produto final é obtido com um sólido total de 30% e um polímero ativo total de 19,0%. A densidade de carga foi 6,14 meq/g (pH 7,0).

EXEMPLO 8 - Succinil-PVAm (36)

Uma solução de polivinilamina (Hercobond® 6363, aditivo para o desempenho do papel, disponível da Hercules Incorporated 12% ativo, 500 g) em um frasco de reação de 1 L em pH 8,5 foi aquecida para 40 °C e depois anidrido succínico (Aldrich Chemical Company, 30 g) foi adicionado em 45 minutos enquanto o pH foi mantido na faixa de 7,0 a 8,0 com hidróxido de sódio aquoso a 50%. Durante a reação, 90 g de água foram adicionados a 40 °C para reduzir a viscosidade e o pH foi mantido na faixa de 7,0 a 8,0 com hidróxido de sódio aquoso. O produto final tinha polímero ativo a 12%. A viscosidade Brookfield é de 1210 cps. Densidade de carga: 0,38 meq/g (pH 7,0).

Os Exemplos 8-1, 8-2, 8-3, 8-4, 8-5 e 8-6 na Tabela III são pre-

parados como descrito no Exemplo 8 usando diferentes relações molares de anidrido succínico para polivinilamina (Hercobond® 6363, aditivo para o desempenho do papel, disponível da Hercules Incorporated, polímero ativo a 12%).

5 Tabela III. Composições de Succinila PVAm

exemplos	composições	% de polí- mero ativo	CD (meq/g)	viscosidade
Exemplo 8-1	Succinila PVAm (18)	13,0	4,90	3100
Exemplo 8-2	Succinila PVAm (24)	14,2	2,88	3690
Exemplo 8-3	Succinila PVAm (32)	13,9	—	3054
Exemplo 8-4	Succinila PVAm (40)	14,6	—	2629
Exemplo 8-5	Succinila PVAm (48)	13,5	-0,91	2490
Exemplo 8-6	Succinila PVAm (56)	14,8	-2,08	3639

EXEMPLO 9 - Maleil-PVAm (85)

A uma solução de polivinilamina (Hercobond® 6363, aditivo para o desempenho do papel, disponível da Hercules Incorporated 12% ativo, 150 g) em um frasco de reação de 500 ml em pH 7,0 na temperatura ambiente foi adicionado anidrido maleico (Aldrich Chemical Company, 21,5 g) durante 35 minutos enquanto o pH foi mantido em 7,0 com hidróxido de sódio aquoso a 10%. A mistura foi agitada em temperatura ambiente durante 2 horas enquanto água foi adicionada para reduzir a viscosidade e o pH foi mantido ao redor de 7,0. A mistura foi ajustada para pH 4,0 com ácido clorídrico aquoso para fornecer o produto final contendo polímero ativo a 13,7%.

Exemplo 10 - Amônio Quaternário de PVAm Terciária (18:18)

Uma solução agitada de polivinil amina (Hercobond® 6363, Hercules, Inc., 250 g) aquecida para 50 °C em um frasco de 500 ml foi ajustada para pH 10 mediante o tratamento com hidróxido de sódio aquoso a 50%. Durante 8 minutos, cloreto de 3-cloro-hidroxipropiltrimetilamônio (Quat 188®, Dow Chemical Company, 65% em peso de solução aquosa, 22,05 g) foi adicionado e a mistura resultante agitada durante 2 h. A isto foi adicionado de uma vez cloridreto de cloreto de 2-(dietilamino)etila (DEC, Sigma-Aldrich, 13,11 g), seguido por água destilada (10 g). O pH foi ajustado para 10 com hidróxido de sódio aquoso a 50% e agitado durante 2,5 h. A mistura foi esfriada para a temperatura ambiente e ajustada para pH 7,5 com ácido clorídrico concentrado para fornecer um produto com um teor total de sólidos de

27,8% e um teor calculado de sólidos ativos de 17,5%. Viscosidade Brookfield (30 rpm, fuso 3): 678 cps; Densidade de carga: 8,70 meq/g em pH 7,0.

Os Exemplos 10-1 e 10-2 foram preparados como descrito no Exemplo 10 usando diferentes relações molares de Quat[®] 188 e DEC para polivinilamina.

Tabela III-(A) Composições de Amônio Quaternário de PVAm Terciária

Exemplo	composições	% de polí- mero ativo	CD (meq/g)	viscosidade
Exemplo 10-1	amônio quaternário de PVAm terciária (33.3:3.3)	17,7	8,31	733
Exemplo 10-2	amônio quaternário de PVAm terciária(44:10)	19,9	6,90	671

Exemplo 11 – Ácido Metil Carboxílico de PVAm Terciária

Uma solução agitada de polivinil amina (250 g) aquecida para 50°C em um frasco de 500 ml foi ajustada para pH 10 mediante o tratamento com hidróxido de sódio aquoso a 50%. A isto foi adicionado DEC (21,44 g) de uma vez, seguido por água destilada (20 g). O pH foi ajustado para 10 com hidróxido de sódio aquoso a 50%. Após agitação durante 3 h, cloroacetato de sódio (Sigma-Aldrich, 3,44 g) foi adicionado e a mistura foi agitada durante 4 h mais. A mistura foi esfriada para a temperatura ambiente e ajustada para pH 8 com ácido clorídrico concentrado para fornecer um produto com um teor total de sólidos de 36,6% e um teor ativo calculado de sólidos de 16,4%. A viscosidade Brookfield (30 rpm, fuso 3) é de 696 cps; Densidade de carga 6,06 meq/g em pH 7,0.

Exemplo 12 – Ácido Metil Carboxílico de PVAm Quaternária (29:7)

Uma solução agitada de polivinil amina (250 g) aquecida para 50 °C em um frasco de 500 ml foi ajustada para pH 10 mediante o tratamento com hidróxido de sódio aquoso a 50%. Durante 10 minutos, Quat 188[®] (36,06 g) foi adicionado e a mistura resultante agitada durante 2 h. O pH foi mantido em 10 usando hidróxido de sódio aquoso a 50%. A isto foi adicionado cloroacetato de sódio (Sigma-Aldrich, 3,22 g) de uma vez, seguido por água destilada (15 g). A mistura foi agitada 4 h mais. A mistura foi esfriada para a temperatura ambiente e ajustada para pH 4,8 com ácido clorídrico concentrado para fornecer um produto com um teor total de sólidos de

16,2% e um teor ativo calculado de sólidos de 38,85%. Viscosidade Brookfield (30 rpm, fuso 3): 608 cps.

EXEMPLO 13 - Glicose (28%)-PVAm

5 A uma solução de polivinilamina (Hercobond® 6363, aditivo para o desempenho do papel, disponível da Hercules Incorporated 12% ativo, 166,7 g) em um frasco de reação de 500 ml em pH 9,0 na temperatura ambiente foi adicionado glicose (8,6 g) dissolvido em 66 g de água durante 10 minutos. A mistura resultante foi agitada a 23 °C durante 2 horas. O produto tinha 14,0% de polímero ativo, pH 7,9. A viscosidade Brookfield foi de 352
10 cps.

EXEMPLO 14 - Lactose (20%)-PVAm

A uma solução de polivinilamina (Hercobond® 6363, aditivo para o desempenho do papel, disponível da Hercules Incorporated 12% ativo, 240,6 g) em um frasco de reação de 500 ml em pH 12,0 na temperatura ambiente foi adicionado lactose (8,0 g) dissolvida em 37 g de água durante 10
15 minutos. A mistura resultante foi agitada a 35°C durante 1 hora. A mistura foi ajustada para pH 8,0 com 20,9 g de HCl a 37,5% e diluída com água para fornecer o produto final contendo polímero ativo a 12%. A viscosidade Brookfield foi de 1856 cps.

20 EXEMPLO 15 - Maltodextrina (33%)-PVAm

A uma solução de polivinilamina (Hercobond® 6363, aditivo para o desempenho do papel, disponível da Hercules Incorporated 12% ativo, 188 g) em um frasco de reação de 500 ml em pH 11,8 na temperatura ambiente foi adicionada uma maltodextrina (Maltrin M200, Grain Processing Corp.,
25 12,5 g) dissolvida em 67,4 g de água durante 10 minutos. A mistura resultante foi agitada em 35 °C durante 75 minutos. A mistura foi ajustada para pH 8,0 com 17,3 g de HCl a 37,5% e diluída com água para fornecer o produto final contendo polímero ativo a 12%. Densidade de carga: 4,26 meq/g; A viscosidade Brookfield foi 704 cps.

30 EXEMPLO 16 - Amônio Quaternário de Maltodextrina (12,5%)-PVAm (25)

A uma solução de polivinilamina (Hercobond® 6363, aditivo para o desempenho do papel, disponível da Hercules Incorporated polímero ativo

a 12%, 270,7 g) em um frasco de reação de 1 L, em pH 12,5, foi adicionado cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio (Quat[®] 188, Dow Chemical Company, 65% ativo, 36,9 g) durante 30 minutos a 50 °C. Depois uma maltodextrina (Maltrin M200, Grain Processing Corp., 10,0 g) dissolvida em 172 g água foi adicionada durante 30 minutos a 50 °C, seguido pela adição de 10 g de NaOH a 50% em 30 minutos. A mistura resultante foi agitada em 50 °C durante 2 horas, e depois esfriada para a temperatura ambiente. O pH foi ajustado para 7,5 usando 27,6 g de HCl a 37,5%. O material foi diluído com 55,7 g de água para fornecer o produto final contendo polímero ativo a 12%. SEC: Mw: 338,000; Mw/Mn: 7,25. Viscosidade Brookfield foi 189 cps.

Exemplo 17 - PVAm Acetamida Quaternário (29:7)

Uma solução agitada de polivinil amina (Hercobond[®] 6363, Hercules, Inc., 250 g) aquecida para 50 °C em um frasco de 500 ml foi ajustada para pH 10 mediante o tratamento com hidróxido de sódio aquoso a 50%. Durante 8 minutos, cloreto de 3-cloroidroxipropiltrimetilamônio (Quat 188[®], Dow Chemical Company, 65% em peso de solução aquosa, 36,06 g) foi adicionado e a mistura resultante agitada durante 2 h. A isto foi adicionado de uma vez cloroacetamida (Sigma-Aldrich, 2,65 g), seguido por água destilada (6 g). Após agitação durante 2,5 h mais, a mistura foi esfriada para a temperatura ambiente e ajustada para pH 7,5 com ácido clorídrico concentrado para fornecer um produto com um teor ativo calculado de sólidos de 16,3%. Viscosidade Brookfield: 697 cps; SEC: Af_w: 414,000 MJM_n: 5,59; Densidade de carga: 6,88 meq/g em pH 8,0. Este produto não encontrou a estabilidade de gelação-alvo e tinha uma viscosidade maior do que 1500 cps dentro de dois meses. Porções deste produto foram ainda acidificados e tinham boa estabilidade em pH <5.

Exemplo 18 - PVAm Acetamida (29)

Uma solução agitada de polivinil amina (Hercobond[®] 6363, Hercules, Inc., 250 g) aquecida para 50 °C em um frasco de 500 ml foi ajustada para pH 8,0 mediante o tratamento com hidróxido de sódio aquoso a 50%. A isto foi adicionado de uma vez cloroacetamida (Sigma-Aldrich, 11,656 g), seguido por água destilada (14 g). Após agitação durante 1 h mais, a mistura

foi diluída com 50 g de água destilada. A mistura de reação foi agitada 4 h mais, depois esfriada para a temperatura ambiente e ajustada para pH 4,5 com ácido clorídrico concentrado para fornecer um produto com um teor total de sólidos de 25,9% e um teor ativo calculado de sólidos de 11,6%. Viscosidade Brookfield: 505 cps.

Exemplo 19 – PVAmidina Terciária (29)

Uma solução agitada de aproximadamente 50% de polivinil formamida hidrolisada (Hercobond® 6350, Hercules, Inc., 250 g) aquecida para 50°C em um frasco de 500 ml foi ajustada para pH 11,0 mediante o tratamento com hidróxido de sódio aquoso a 50%. A isto foi adicionado de uma vez DEC (Sigma-Aldrich, 21,460 g), seguido por água destilada (23 g). Assim que esta adição se completou, o pH foi ajustado para 10 com hidróxido de sódio aquoso a 50%. A mistura foi agitada durante 2 h mais, depois esfriada para a temperatura ambiente e ajustada para pH 7,5 com ácido clorídrico concentrado para fornecer um produto com um teor total de sólidos de 23,4% e um teor ativo calculado de sólidos de 14,8%. Viscosidade Brookfield: 550 cps; SEC: M_w : 356,000 M/M_n : 1,90; Densidade de carga: 7,41 meq/g em pH 7,0.

Exemplo 20 - Amônio Quaternário de PVAmidina (29)

Uma solução agitada de aproximadamente 50% de polivinil formamida hidrolisada (Hercobond® 6350, Hercules, Inc., 250 g) aquecida para 50°C em um frasco de 500 ml foi ajustada para pH 10,4 mediante o tratamento com hidróxido de sódio aquoso a 50%. A isto foi adicionado Quat® 188 (solução a 65%, 36,57 g), por gotejamento durante 10 min. Após esta adição estar completa, o pH foi ajustado para 10 com hidróxido de sódio aquoso a 50%. A mistura foi agitada durante 4 h mais, depois esfriada para a temperatura ambiente e ajustada para pH 7,5 com ácido clorídrico concentrado para fornecer um produto com um teor ativo calculado de sólidos de 17,8%. Viscosidade Brookfield: 885 cps.

Exemplo 21 - PVAmidina Acetamida Terciária (29:7)

Uma solução agitada de aproximadamente 50% de polivinil formamida hidrolisada (Hercobond® 6350, Hercules, Inc., 250 g) aquecida para

50 °C em um frasco de 500 ml foi ajustada para pH 7,5 mediante o tratamento com ácido clorídrico concentrado. A isto foi adicionado de uma vez cloroacetamida (Sigma- Aldrich, 11,642 g), seguido por água destilada (7 g). Após agitação durante 1 h mais, a mistura foi diluída com 50 g de água destilada.

- 5 A mistura de reação foi agitada 2,5 h, depois foi tratada com DEC (6,35 g) e água destilada (12 g). O pH foi ajustado para 7,8, e a mistura agitada 2 h mais, após o que foi esfriada para a temperatura ambiente e ajustada para pH 4,5 com ácido clorídrico concentrado para fornecer um produto com um teor total de sólidos de 18,07% e um teor ativo calculado de sólidos de 13,3%. Viscosidade Brookfield: 239 cps.

EXEMPLO 22 – PVAm modificada por Cloropropanodiol

- A 208,9 g de uma solução de polivinilamina (Hercobond® 6363, aditivo para o desempenho do papel, disponível da Hercules Incorporated) em um frasco de reação de 500 ml, em pH 11,8, foi adicionado 84,34 g de água e 9,78 g de 3-cloro-2-hidroxipropanol (cloropropanodiol, CPD, Aldrich Chemical Company) a 25°C. Após 22 horas, o pH tinha caído para 10,0 e o produto foi engarrafado. A análise GC indicou 277 ppm de CPD residual.

EXEMPLO 23 - PVAm modificada por Cloropropanodiol (usado relação de CPD:PVAm 2 vezes mais elevada referente ao Exemplo 22)

- 20 A 160,3 g de uma solução de polivinilamina (Hercobond® 6363, aditivo para o desempenho do papel, disponível da Hercules Incorporated) em um frasco de reação de 500 ml, em pH 11,8, foi adicionado 124,7 g de água. A solução foi aquecida para 60 °C e depois 15,0 g de CPD foram adicionados durante 5 minutos. Após 6 horas, a mistura de reação foi deixada esfriar para a temperatura ambiente (21 °C) durante a noite. O pH tinha caído para 8,8 e o produto foi engarrafado. A análise GC indicou 1373 ppm de CPD residual.

EXEMPLO 24 – PVAm modificada por Cloropropanodiol (relação de CPD:PVAm 4 vezes mais elevada referente ao Exemplo 22)

- 30 A 109,35 g de uma solução de polivinilamina (Hercobond® 6363, aditivo para o desempenho do papel, disponível da Hercules Incorporated) em um frasco de reação de 500 ml, em pH 11,8, foi adicionado 170,18 g de

água. A solução foi aquecida para 60 °C e depois 20,49 g de CPD foram adicionados durante 7 minutos. Após 6 horas, a mistura de reação foi deixada esfriar para a temperatura ambiente (21 °C) durante a noite. O pH tinha caído para 8,1 e o produto foi engarrafado. A análise GC indicou 22,340 ppm de CPD residual.

EXEMPLO COMPARATIVO 1 - Poli(Vinilamina-co-Ácido Acrílico) (80:20)

A uma frasco de reação equipado com um agitador foi carregado com 771,5 g de água destilada, 0,99 g de ácido fosfórico a 75% e 0,68 g de solução de hidróxido de sódio a 50%. A mistura resultante foi aquecida para 70 °C sob uma corrente de nitrogênio. Quando a temperatura alcançou 70 °C, uma solução de 50 g de água, 30 g de ácido acrílico e 33,3 g de solução de hidróxido de sódio a 50%, e 118,2 g de N-vinilformamida, e uma solução de 18,5 g de água e 0,037 g de dicloridreto de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) foram adicionadas simultaneamente através de três funis de gotejamento separados e a adição levou 2 horas. Após o final da adição de monômero, uma solução de 0,11 g de dicloridrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) em 55,6 g de água foi adicionada em 1 hora. A mistura de reação foi depois agitada durante mais 4 horas a 70 °C e foi finalmente diluída com 586 g de água, seguido pela adição de 5 g de solução de bissulfito de sódio a 0,5%. À mistura resultante foram adicionados 800 g de hidróxido de sódio a 10% no decorrer de 20 minutos. A mistura de reação foi aquecida em 70°C durante 6 horas e foi esfriada para a temperatura ambiente, e 40 g de ácido clorídrico a 37,5% foram adicionados. A solução tinha o polímero ativo em 6,06% e pH em 7,6. A viscosidade Brookfield é de 520 cps. A densidade de carga do copolímero é 1,8 meq/g (em pH 7,0).

EXEMPLO COMPARATIVO 2. Poli(Vinilamina-co-Ácido Acrílico) (30:70)

A uma frasco de reação equipado com um agitador foi carregado com 683 g de água destilada, 0,953 g de ácido fosfórico a 75% e 0,654 g de solução de hidróxido de sódio a 50%. A mistura resultante foi aquecida para 70 °C sob uma corrente de nitrogênio. Quando a temperatura alcançou 70 °C, uma solução de 167 g de água, 100 g de ácido acrílico e 110,8 g de solução de hidróxido de sódio a 50%, e 42,2 g de N-vinilformamida, e uma so-

lução de 18 g de água e 0,036 g de dicloridreto de 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina) foram adicionadas simultaneamente através de três funis de gotejamento separados e a adição levou 2 horas. Após o final da adição de monômero, uma solução de 0,18 g de dicloridreto de 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina) em 56 g de água foi adicionada em 1 hora. A mistura de reação foi depois agitada durante mais 4 horas a 70°C e foi finalmente diluída com 365 g de água, seguido pela adição de 5 g de solução de bissulfito de sódio a 0,5%. À mistura resultante foi adicionado 69,5 g de ácido clorídrico a 37,5. A mistura de reação foi aquecida em 70°C durante 8 horas e foi esfriada para a temperatura ambiente, e 242,7 g de um hidróxido de sódio a 2% foram adicionados. A solução tinha o polímero ativo em 7,68% e pH em 7,6. A viscosidade Brookfield é de 860 cps. A densidade de carga do copolímero é -1,2 meq/g (em pH 7,0).

Exemplo 25 - Avaliação dos Aditivos de Força Seca nas Aplicações de Fabricação de Papel

As forças secas dos papeia produzidos com os derivados de polivinilamina dos exemplos acima são comparados com as forças secas do papel produzido com uma resina de força seca de referência polivinilamina (aditivo para o desempenho do papel Hercobond® 6363, disponível da Hercules Incorporated).

O papel Lineboard é produzido usando uma máquina de fabricação de papel. A polpa do papel é um meio reciclado a 100% com 50 ppm de dureza, 25 ppm de alcalinidade, 2,5% GPC D15F e 2000 uS/cm de condutividade. O pH do sistema é de 7,0 e a liberdade de polpa é 350-420 CSF com a temperatura de estoque em 52°C. O peso base é de 45,36 kg(100 lb) por 3000 pé². Os derivados de polivinilamina preparados nos exemplos acima são adicionados como agentes de força seca na extremidade úmida da máquina de fabricação de papel no nível de 0,1 ou 0,2 ou 0,3% em peso de polímero ativo versus polpa de papel seca. O papel é curado em 80°C durante 0,5 hora. A força de tração seca, Esmagamento de Anel e Ruptura de Mullen são usados para medir os efeitos da força seca.

Os resultados do teste de força seca são mostrados na Tabela

IV. Os desempenhos dos derivados polivinilamina são expressos como um aumento percentual sobre a força seca do papel produzido com polivinilamina (aditivo de desempenho de papel Hercobond® 6363, disponível da Hercules Incorporated).

5 Tabela IV. Desempenhos de Força Seca de Derivados de Polivinilamina versus Polivinilamina

Produtos	composições	ruptura de Mullen	Esmagamento de anel	Tração seca
marca de referência	(Hercobond® 6363) PVAm	100	100	100
Exemplo 1	amônio quaternário de PVAm (25)	114,7	104,7	100,3
Exemplo 1-1	amônio quaternário de PVAm (34)	112,6	96,7	99,5
Exemplo 1-2	amônio quaternário de PVAm (38)	102,1	102,7	108,6
Exemplo 2	amina terciária de PVAm (41)	105,8	99,4	102,1
Exemplo 3	amônio quaternário de C4-PVAm (6:25)	101,4	103,8	104,4
Exemplo 4	amônio quaternário de C8-PVAm (4:25)	99,6	100,9	106,1
Exemplo 5	amônio quaternário de succinila PVAm (4/38)	106,1	97,2	103,5
Exemplo 5-1	amônio quaternário de succinila PVAm (4/34)	106,0	91,5	101,2
Exemplo 5-2	amônio quaternário de succinila PVAm (4/25)	110,1	101,1	101,1
Exemplo 7	amônio quaternário de maleil PVAm (4/38)	95,2	100,2	106,5
Exemplo 8	succinila PVAm (36)	103,6	97,7	97,8
Exemplo 8-1	succinila PVAm (18)	98,6	97,8	95,4

Para a Tabela IV os dados foram avaliados usando 0,1% em peso de polímero ativo versus polpa seca de papel.

10 A Tabela IV compara os polímeros representativos da presente invenção com polivinilamina (Hercobond® 6363). Amônio quaternário, amina terciária de PVAm e derivados de amônio quaternário de succinila PVAm de polivinilamina fornecem desempenhos de força seca equivalentes ou ligeiramente melhores do que aqueles da polivinilamina em Ruptura de Mullen, Esmagamento de Anel e Tração Seca. A Tabela IV ilustra que o amônio quaternário de succinila-PVAm (4/25) (Exemplos 5-2) fornece uma melhora de 10% sobre a polivinilamina na Ruptura de Mullen e uma melhoria de 1% sobre a polivinilamina tanto no Esmagamento de Anel quanto na Tração Seca.

- 5 A succinila-PVAm desempenha comparativamente a polivinilamina em Ruptura de Mullen, mas é ligeiramente menos eficaz do que a polivinilamina no Esmagamento de Anel e Força de Tração Seca. Deve-se notar que mesmo nos exemplos onde o desempenho é menor do que a marca de referência do aditivo de força seca Hercobond® 6363 o desempenho é melhor do que o em branco (sem aditivos) e os exemplos têm melhor relação custo-eficácia em relação ao Hercobond® 6363.

Tabela V. Desempenhos de Força Seca de Amônio Quaternário de PVAm Terciária versus a Polivinilamina

Produtos	composições	ruptura de Mullen	Esmagamento de anel	Tração Seca
Exemplo 10	amônio quaternário de PVAm terciária (18:18)	105	110	108
Exemplo 10-1	amônio quaternário de PVAm terciária (33.3:3.3)	105	104	110
Exemplo 10-2	amônio quaternário de PVAm terciária (44:10)	102	107	109

- 10 Para a tabela V os dados foram avaliados usando 0,3% em peso de polímero ativo versus polpa seca de papel.

- 15 A Tabela V compara os polímeros de amônio quaternário de PVAm terciária representativos da presente invenção com polivinilamina (Hercobond® 6363). Todos os três derivados de amônio quaternário de PVAm terciária tiveram melhor desempenho do que a polivinilamina em todos os três testes de força seca, Ruptura de Mullen, Esmagamento de Anel e Tração Seca.

Tabela VI. Desempenhos de Força Seca de Polivinilamina Modificada por Oligossacarídeos

Produtos	composições	ruptura de Mullen	Esmagamento de anel	Tração Seca
marca de referência	PVAm (Hercobond® 6363)	100	100	100
Exemplo 14	lactose (20%)-PVAm	107,1	104,6	101,1
Exemplo 15	maltodextrina (33%)-PVAm	104,7	108,0	100,0
Exemplo 16	amônio quaternário de maltodextrina (12,5%)-PVAm (25)	102,2	109,3	101,4

- 20 Para a Tabela VI os dados foram avaliados usando 0,3% em peso de polímero ativo versus polpa seca de papel.

A Tabela VI mostra a eficiência de força seca comparável ou

melhor de derivados de polivinilamina modificados por monossacarídeos ou oligossacarídeos em relação ao aditivo de força seca Hercobond® 6363 em todos os três testes.

Tabela VII. Desempenhos de Força Seca de Polivinilamina e Polivinilamidina Modificadas

Produtos	composições	ruptura de Mullen	Esmagamento de anel	Tração Seca
Exemplo 17	PVAm acetamida quaternária (29:7)	97,0	101,3	103,4
Exemplo 18	PVAm acetamida (29)	102,3	105,0	96,5
Exemplo 19	PVAmidina terciária (29)	84,8	98,5	97,3
Exemplo 20	amônio quaternário de PVAmidina (29)	106,5	97,2	103,5
Exemplo 21	PVAmidina acetamida terciária (29:7)	104,1	103,8	99,9

Para a Tabela VII os dados foram avaliados usando 0,3% em peso de polímero ativo versus polpa seca de papel, contra Hercobond® 6363 no mesmo nível de aditivo.

A tabela VII mostra o desempenho de força seca comparável ou melhor de dois derivados de polivinilamina alquilada por cloroacetamida e três derivados de polivinilamidina alquilada em comparação com o aditivo de força seca Hercobond® 6363 em todos os três testes.

Tabela VIII. Desempenhos de Força Seca de Poli(Vinilamina-co-Ácido Acrílico) VS Polivinilamina

Produtos	composições	ruptura de Mullen	Esmagamento de anel	Tração Seca
marca de referência	PVAm (Hercobond® 6363)	100	100	100
Exemplo comp. 1	poli(vinil-co-ácido acrílico) (80:20)	100	93	91
Exemplo comp. 2	poli(vinil-co-ácido acrílico) (30:70)	92	87	95

Na Tabela VIII os dados foram avaliados usando 0,2% em peso de polímero ativo versus polpa seca de papel.

Os resultados da Tabela VIII mostram o desempenho de força seca de poli(vinilamina-co-ácido acrílico) anfotérico, preparado semelhante ao descrito na Patente US nº 5.530.907, comparado com a PVAm (Hercobond® 6363). Os resultados indicam que estes copolímeros da técnica ante-

rior não são tão eficazes quanto o homopolímero, polivinilamina, no desempenho de força seca.

EXEMPLO 26 - Avaliação como Auxiliares de Drenagem nas Aplicações de Fabricação de papel

5 A eficiência de drenagem e as propriedades fixadoras dos derivados de polivinilamina alquilados com grupos catiônicos preparados nos exemplos acima também foram comparadas com o Canada Freeness Test Method com a resina de força seca Hercobond® 6363 e um em branco. A turvação dos filtrados também foi medida calcular as propriedades fixadoras dos polímeros. A dose de polímero ativo de todos os aditivos foi de 0,1, ou 10 0,2 ou 0,3% em peso com base na polpa seca. Os resultados são resumidos na Tabela V e o desempenho de drenagem destas composições é expresso como o aumento percentual sobre o em branco. As propriedades fixadoras das composições são expressas como porcentagem da turvação remanescente com base nesta do controle na ausência de uma resina. Quanto mais 15 baixa a porcentagem, tanto mais eficiente a composição é como um agente fixador.

Tabela IX. Propriedades de Drenagem e Fixadoras dos Derivados de Polivinilamina com Grupo Catiônico Pendente

Produtos	composições	melhora de liberdade vs. em branco, %	turvação remanescente, %
marca de referência	PVAm (Hercobond® 6363)	141,3	45,7
Exemplo 1	amônio quaternário de PVAm (25)	134,1	43,8
Exemplo 1-1	amônio quaternário de PVAm (34)	122,2	----
Exemplo 1-2	amônio quaternário de PVAm (38)	124,4	42,7
Exemplo 2	amina terciária de PVAm	135,3	39,2
Exemplo 3	amônio quaternário de C4-PVAm (6:25)	117,1	47,1
Exemplo 4	amônio quaternário de C8-PVAm (4:25)	112,5	47,0

20 Para a Tabela IX, os dados foram avaliados usando 0,2% em peso de polímero ativo versus polpa seca de papel.

Na Tabela IX, quanto mais elevado o percentual de liberdade e quanto mais baixo o percentual na turvação, tanto melhor o desempenho. Esta avaliação mostra que todos os derivados de PVAm alquilados com grupos catiônicos melhoraram o desempenho de drenagem da polpa de 12% 25 para 35% em relação ao em branco (sem aditivos) sob as condições empre-

gadas. Tanto o Amônio Quaternário de PVAm (34) (Exemplo 1-1) quanto a Amina Terciária de PVAm (41) (Exemplo 2) executaram comparativamente com a polivinilamina (aditivo de força seca Hercobond® 6363). Deve ser observado que mesmo nos exemplos onde o desempenho é menor do que a marca de referência de Hercobond 6363, os exemplos têm melhor relação custo-eficácia em relação ao Hercobond 6363. A Amina Terciária de PVAm (41) (Exemplo 2) fornece uma melhor propriedade fixadora do que a PVAm. Sob as condições empregadas, a Amina Terciária de PVAm (41) reduz a turvação da polpa em 39% da não tratada (sem aditivos). Ao contrário, a polivinilamina reduz a turvação da polpa em 45,7% da não tratada.

A eficiência de drenagem e as propriedades fixadoras dos derivados de polivinilamina anfotéricos preparados nos exemplos acima também são comparados usando o Canada Freeness Test Method com a resina de força seca Hercobond® 6363 e uma em branco. Os resultados são resumidos na Tabela X.

Tabela X. Propriedades de Drenagem e Fixadoras de Derivados de Polivinilamina

Produtos	composições	melhora de liberdade vs. em branco, %	turvação remanescente, %
marca de referência	PVAm (Hercobond® 6363)	127,8	70,4
Exemplo 5	amônio quaternário de succinila PVAm (4/38)	113,9	87,7
Exemplo 5-1	amônio quaternário de succinila PVAm (4/34)	112,9	82,7
Exemplo 5-2	amônio quaternário de succinila PVAm (4/25)	122,2	69,1
Exemplo 7	amônio quaternário de maleil PVAm (4/38)	115,3	84,0
Exemplo 8	succinila PVAm (36)	103,5	98,0
Exemplo 8-1	succinila PVAm (18)	97,6	104,8

Para a Tabela X os dados foram avaliados utilizando 0,2% em peso de polímero ativo versus polpa seca de papel.

Os resultados da Tabela X mostram um desempenho de drenagem melhorado de amônio quaternário de succinila-PVAm e amônio quaternário de maleil-PVAm (4/38) em relação ao em branco sem aditivos. O resultado indica que a succinila PVAm (18) aumenta um pouco a turvação, com a

turvação remanescente em 104,8%.

Tabela XI. Propriedades de Drenagem e Fixadoras de Amônio Quaternário de PVAm Terciária

Produtos	composições	melhora de liberdade vs. em branco, %	turvação remanescente, %
Exemplo 10	amônio quaternário de PVAm terciária (18:18)	149,2	43
Exemplo 10-1	amônio quaternário de PVAm terciária (33.3:3.3)	157,1	42
Exemplo 10-2	amônio quaternário de PVAm terciária (44:10)	161,0	49

5 Para a tabela XI os dados foram avaliados usando 0,3% em peso de polímero ativo versus polpa seca de papel.

Os resultados da Tabela XI apresentam desempenho de drenagem melhorado de Amônio Quaternário de PVAm Terciária em relação ao em branco sem aditivos.

10 **Tabela XII. Propriedades de Drenagem e Fixadoras de Polivinilamina Modificada por Oligossacarídeos**

Produtos	composições	melhora de liberdade vs. em branco, %	turvação remanescente, %
marca de referência	PVAm (Hercobond® 6363)	158	41,5
Exemplo 14	Lactose (20%)	147	42
Exemplo 15	PVAm – Maltodextrina (33%)	142	51
Exemplo 16	Amônio Quaternário de Maltodextrina (12,5%) – PVAm	163	40,5

Para a Tabela XII os dados foram avaliados usando 0,3% em peso de polímero ativo versus polpa seca de papel.

15 Os resultados na Tabela XII apresentam desempenho de drenagem e redução da turvação comparáveis em relação à PVAm (Hercobond® 6363).

Tabela XIII. Propriedades de Drenagem e Fixadoras de Polivinilamina Modificada

Produtos	composições	melhora de liberdade vs. em branco, %	turvação remanescente, %
marca de referência	PVAm (Hercobond® 6363)	161,8	40,5
marca de referência	PVAmidina (Hercobond® 6350)	161,8	39,1
Exemplo 17	PVAm acetamida quaternária (29:7)	196,8	43,6
Exemplo 18	PVAm acetamida (29)	159,4	25,5

Exemplo 19	PVAmidina terciária (29)	141,2	55,3
Exemplo 20	amônio quaternário de PVAmidina	145,5	38,3
Exemplo 21	PVAmidina Acetamida terciária	144,9	50,9

Para a tabela XIII os dados foram avaliados usando 0,3% em peso de polímero ativo versus polpa seca de papel.

Os resultados da Tabela XIII mostram desempenho de drenagem melhorada dos dois derivados de polivinilamina alquilada por cloroacetamida e três derivados de polivinilamidina alquilada em relação ao em branco sem aditivos. A PVAm Acetamida Quaternária (29:7) possui muito melhor desempenho de drenagem do que Hercobond® 6363, enquanto a PVAm Acetamida (29) é a resina mais eficaz que reduz a turvação da polpa.

10 Tabela XIV. Propriedades de Drenagem e Fixadoras de Poli(Vinilamina-co-ácido acrílico)

Produtos	composições	melhora de liberdade vs. em branco, %	turvação remanescente, %
marca de referência	PVAm (Hercobond® 6363)	131	46
exemplo comp. 1	poli(vinilamina-co-ácido acrílico) (80:20)	138	43
exemplo comp. 2	poli(vinilamina-co-ácido acrílico) (30:70)	106	105,2

Para a tabela XIV os dados foram avaliados usando 0,2% em peso de polímero ativo versus polpa seca de papel.

Os resultados na Tabela XIV apresentam desempenho de drenagem melhorada e redução da turvação do copolímero poli(vinilamina-co-ácido acrílico) anfotérico da técnica anterior (80:20), em comparação com PVAm (Hercobond® 6363). O copolímero poli(vinilamina-co-ácido acrílico) anfotérico (30:70) da técnica anterior apresenta uma ligeira melhora na drenagem em comparação com a PVAm (Hercobond® 6363), mas aumenta a turvação da polpa.

20 EXEMPLO 27 - Avaliações como Agentes de Controle de Aderente e Piche em Aplicações de Fabricação de Papel

A eficácia dos derivados de polivinilamina alquilados com grupos catiônicos e os derivados de polivinilamina anfotéricos preparados nos exemplos acima, foi comparada com um produto de referência, De Tac® DC

3970, um promotor de menos aderência com base em poli(álcool vinílico-co-acetato de vinila), para a inibição de depósitos orgânicos e contaminantes pegajosos.

O Pitch Deposit Test (PDT) foi utilizado para as avaliações de aplicação e é um método utilizado para determinar a capacidade das composições em inibir a deposição de piche. O PDT usou um talão produzido de fitas sustentadas com adesivo como a superfície de depósito, que foi submersa em uma solução de polpa de madeira-de-lei submetida ao branqueamento a 0,5% contendo piche sintético. Após 45 minutos de imersão, os talões foram enxaguados três vezes com água deionizada e secados. A deposição de piche no talão foi determinada pela coleta de oito leituras em 300 nm usando um espectrofotômetro e a determinação da média destes valores. Em cada teste, uma amostra controle (sem tratamento) foi usada para comparação. As composições de polivinilamina anfotéricas foram manipuladas em uma concentração de 2 ppm. O desempenho dos materiais é expresso como redução percentual do teor de piche sobre o em branco, sem aditivos. As doses de materiais são baseadas nos sólidos ativos nas formulações das composições e no produto de referência. Os resultados para dois exemplos representativos e o produto de referência são mostrados na tabela XV.

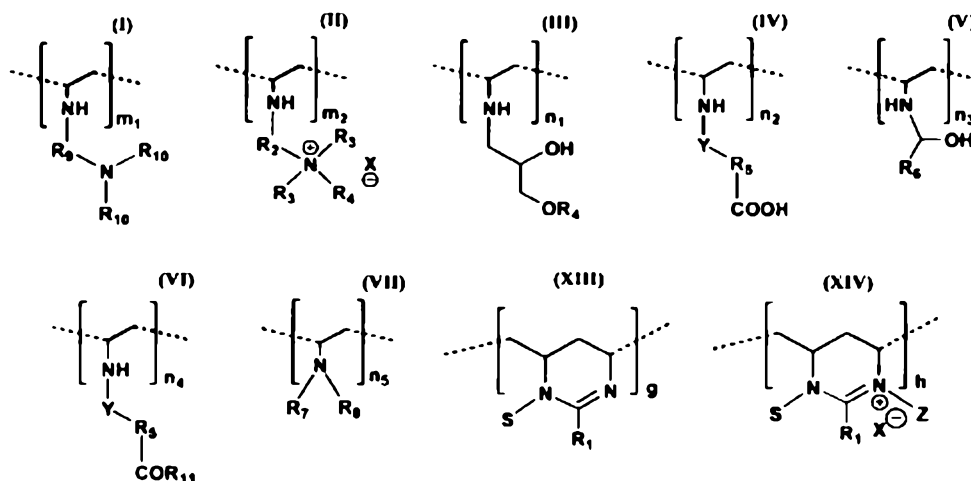
Tabela XV. Redução de Piche (%) de Polivinilamina Cationicamente alquila-da

Produtos	Composições	PDT (%)	PDT de DeTac® DC3970 (%)
Exemplo 1-1	amônio quaternário de PVAm (34)	60	42
Exemplo 1-2	amônio quaternário de PVAm (38)	56	42
Exemplo 3	amônio quaternário de C4-PVAm (6:25)	78	77
Exemplo 4	amônio quaternário de C8-PVAm (4:25)	65	77
Exemplo 5	amônio quaternário de succinila PVAm (4/38)	71	70
Exemplo 5-1	amônio quaternário de succinila PVAm (4/34)	66	70

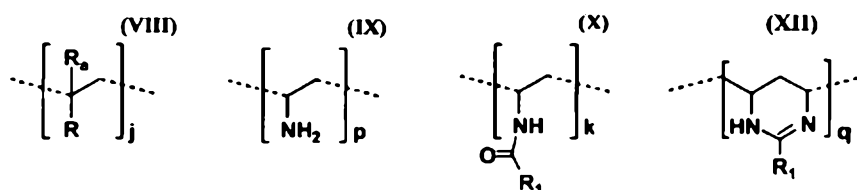
Quanto maior o número percentual, tanto melhor a eficiência de redução de piche que o produto oferece. Os resultados resumidos na Tabela XV mostram que os derivados de polivinilamina fornecem desempenhos melhores ou comparáveis na redução de piche e aderentes nos processos de fabricação em relação ao produto comercial DeTac® DC3970. Nas experiên-

REIVINDICAÇÕES

1. Polímero, caracterizado pelo fato de que compreende unidades monoméricas de repetição aleatoriamente distribuídas tendo pelo menos duas das fórmulas (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) (VII), (XIII) ou (XIV):



5 o dito polímero opcionalmente ainda compreendendo unidades monoméricas de repetição aleatoriamente distribuídas tendo pelo menos uma das fórmulas (VIII), (IX), (X) ou (XII):



em que

X⁻ é qualquer ânion;

10 Y é -C(=O)- ou -CH₂- ou uma ligação única;

R é H, -COOH, -COOR₁, -CH₂NR₁R₄, -NR₁R₄, -CONR₁R₄, -OH, -OCOR₁, -OR₁, -NO₂, -CN, -N⁺(CH₃)₃, alquenila, alquinila ou alcanoxila;

R₁ e R₄ idênticos ou diferentes são H ou uma alquila de cadeia reta ou ramificada contendo até 22 carbonos;

15 R_a é H ou CH₃;

R₂ é um grupo de alquila de cadeia reta ou ramificada contendo até 12 carbonos, opcionalmente substituída com hidroxila;

R₃ é H ou uma alquila de cadeia reta ou ramificada contendo até 22 carbonos;

R_5 é um grupo alquila ou alquênica de cadeia reta ou ramificada contendo até 18 carbonos;

R_6 é uma porção monossacarídeo ou oligossacarídeo, ou polissacarídeo, ou um grupo alquila reta ou ramificada de até 18 carbonos, ou
5 um grupo de alquila contendo hidroxila ou contendo aldeído;

R_9 é um grupo alquila de cadeia reta ou ramificada contendo até 12 carbonos;

R_{10} é H ou uma alquila de cadeia reta ou ramificada contendo até 22 carbonos;

10 R_{11} é $-R_1$, $-OR_1$, $-NR_1R_4$ ou $-NH_3$;

R_7 e R_8 e S e Z idênticos ou diferentes são $-R_9N(R_{10})_2$, $-R_2N^+(R_3)_2R_4 X^-$, $-CH_2CH(OH)CH_2OR_4$, $-CH(OH)R_6$, $-Y-R_5-COOH$, ou $-Y-R_5-COR_{11}$;

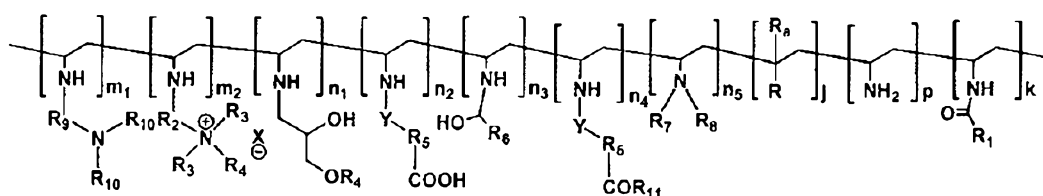
e

15 k, j, m_1 , m_2 , n_1 , n_2 , n_3 , n_4 , n_5 , p, q, g e h independentemente podem ser 0 por cento molar; e

em que a soma de m_1 , m_2 , n_1 , n_2 , n_3 , n_4 , n_5 , g e h, é maior do que 0,1 por cento molar.

2. Polímero de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo
20 fato de que o polímero compreende a fórmula (XI), e a soma de k, j, m_1 , m_2 , n_1 , n_2 , n_3 , n_4 , n_5 e p é 100 por cento molar, e a soma de m_1 , m_2 , n_1 , n_2 , n_3 , n_4 e n_5 é maior do que 0,1 por cento molar.

(XI)



3. Polímero de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
pelo fato de que R_2 é $-CH_2CH(OH)CH_2-$; R_3 e R_4 são $-CH_3$; Y é $-C(=O)-$
25 ; R_5 é $-CH_2CH_2-$ ou $-CH=CH-$; m_2 está na faixa de 0,1 a 99,8 por cento molar; n_2 está na faixa de 0,1 a 99,8 por cento molar.

4. Polímero de acordo com a reivindicação 1, caracterizado

pelo fato de que R_2 é $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$; R_3 e R_4 são $-\text{CH}_3$; m_2 está na faixa de 0,1 a 100 por cento molar.

5 5. Polímero de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que Y é $-\text{C}(=\text{O})-$; R_5 é $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ou $-\text{CH}=\text{CH}-$; n_2 está na faixa de 0,1 a 100 por cento molar.

6. Polímero de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que R_2 é $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$; R_3 e R_4 são $-\text{CH}_3$; Y é uma ligação única; R_5 é CH_2- ; R_{11} é $-\text{NH}_2$; m_2 está na faixa de 0,1 a 99,8 por cento molar; n_4 está na faixa de 0,1 a 99,8 por cento molar.

10 7. Polímero de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que R_2 é $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$; R_3 e R_4 são $-\text{CH}_3$; R_9 é $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$; R_{10} é $-\text{CH}_2\text{CH}_3$; m_1 está na faixa de 0,1 a 99,8 por cento molar; m_2 está na faixa de 0,1 a 99,8 por cento molar.

15 8. Polímero de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que R_2 é $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$; R_3 e R_4 são $-\text{CH}_3$; R_6 é uma porção de monossacarídeo ou oligossacarídeo ou polissacarídeo; m_2 está na faixa de 0,1 a 99,8 por cento molar; n_3 está na faixa de 0,1 a 99,8 por cento molar.

20 9. Processo para a preparação do polímero como definido na reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que compreende a etapa de reagir um polímero contendo vinilamina por um período de tempo em uma temperatura de reação com um composto selecionado do grupo consistindo em um agente de alquilação contendo um grupo funcional catiônico e um grupo funcional reativo à amina; um agente de alquilação ou acilação
25 contendo um grupo funcional catiônico e um grupo funcional reativo à amina; um agente de alquilação ou acilação contendo um grupo funcional reativo à amina e que possui ou gera um componente de ácido carboxílico após a acilação ou alquilação; um éter alquil glicidílico; um agente contendo um grupo funcional de aldeído, e suas misturas;

30 em que o polímero resultante é opcionalmente ainda reagido durante um período de tempo em uma temperatura de reação com um composto selecionado do grupo consistindo em um agente de alquilação

contendo um grupo funcional catiônico e um grupo funcional reativo à amina; um agente de alquilação ou acilação contendo um grupo funcional reativo à amina e que possui ou gera um componente de ácido carboxílico após a acilação ou alquilação; um éter alquil glicidílico; um agente contendo um grupo funcional de aldeído, e misturas destes; e

em que dito polímero contendo vinilamina possui um peso molecular na faixa de 4.000 a 2.000.000 Dáltons.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que dito agente de alquilação contendo um grupo catiônico e um grupo funcional deamina é selecionado do grupo consistindo em cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio, cloreto de 2-(dietilamino)etila e suas combinações.

11. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o dito agente de alquilação ou acilação contendo um grupo funcional reativo à amina e que possui ou gera um componente de ácido carboxílico após a alquilação ou acilação, é selecionado do grupo consistindo em anidrido succínico, anidrido succínico substituído com um grupo de alquila ou alquenila de cadeia reta ou ramificada contendo até 18 carbonos, anidrido maleico, anidrido glutárico, anidrido 3-metilglutárico, anidrido 2,2-dimetilsuccínico, anidridos carboxílicos de alquila cíclicos, anidridos carboxílicos de alquenila cíclicos, anidrido succínico de alquenila (ASA), ácido cloroacético, ácido bromoacético, acrilamidas de ácido alcânico substituído por halogênio, acrilamidas de ácido alquenoico substituído por halogêneo e combinações destes.

12. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o dito éter alquil glicidílico é selecionado do grupo consistindo em éter butil glicidílico, éter 2-etilexil glicidílico, éter hexadecil glicidílico, éteres glicidílicos C12/C14 e combinações destes.

13. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o agente contendo um grupo funcional de aldeído é selecionado do grupo consistindo em glicose, maltose, lactose, maltodextrina, xarope de milho, amidos enzimaticamente hidrolisados, amidos quimicamente

hidrolisados e combinações destes.

14. Produto de papel, caracterizado pelo fato de que compreende o polímero como definido na reivindicação 1.