



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

(21) **PI0619140-1 A2**

(22) Data de Depósito: 23/11/2006
(43) Data da Publicação: 13/09/2011
(RPI 2123)



(51) *Int.Cl.:*
D21H 19/44

(54) Título: COMPOSIÇÃO INSOLUBILIZADORA COM BASE EM GLIOXILA AQUOSA PARA O TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DE PAPEL E PAPELÃO

(30) Prioridade Unionista: 02/12/2005 FR 05 12250

(73) Titular(es): Clariant Finance (BVI) Limited

(72) Inventor(es): Claudete Trouve

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006068822 de 23/11/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/063023 de 07/06/2007

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO INSOLUBILIZADORA COM BASE EM GLIOXILA AQUOSA PARA O TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DE PAPEL E PAPELÃO. A presente invenção refere-se a uma composição insolubilizadora aquosa para o tratamento de superfície de papel e papelão, compreendendo uma mistura composta de glioxal e de pelo menos um ortofosfato de metal de álcali, e também seu uso.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSIÇÃO INSOLUBILIZADORA COM BASE EM GLIOXILA AQUOSA PARA O TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DE PAPEL E PAPELÃO**".

5 A presente invenção refere-se a composições insolubilizadoras para o tratamento de superfície de papel e/ou papelão e suas aplicações na indústria do papel.

10 Na indústria do papel, sabe-se que para modificar a superfície do papel depende das aplicações desejadas. Dessa maneira, para certas utilizações, especialmente para impressão em "offset", um papel necessita ter não só rigidez e opacidade, mas também uma superfície que produz boa impressão ao mesmo tempo em que possui boa resistência ao atrito em ambiente úmido, ao toque em ambiente úmido, a elevação e pó, e também uma inércia satisfatória à água. A fim de alcançar isto, propõe-se tratar os papéis com coberturas de revestimento contendo, entre outras coisas, pigmentos
15 minerais e/ou agentes de enchimento tais como dióxido de titânio, argilas ou carbonatos de cálcio combinados, em determinados casos, com aglutinantes do tipo: amido, caseína, amido modificado ou outros "latex" do tipo SBR por exemplo.

20 A natureza hidrofílica aglutinante requer o uso de um insolubilizador que reticula o aglutinante, dessa maneira tornando ele mais hidrofóbico, e dessa forma melhora as propriedades de superfície do papel tratado.

A introdução de glioxal, resinas de aminoplasto com base em uréia e/ou melamina e formaldeído, o glioxal ou outras misturas de glioxal-formaldeído, e às vezes de sais de zircônio, nas coberturas de revestimento
25 é descrita nas Patentes US-A-3 869 296, 3 197 659, 4 343 655, 4 455 416 e 4 471 087.

Entretanto, esses agentes insolubilizantes têm numerosas desvantagens. As resinas de aminoplasto compreendendo formaldeído liberam o último no curso dos tratamentos, o que faz o uso deles incompatível com
30 certas legislações, especialmente pelos conhecidos efeitos alergênicos e irritantes do formaldeído.

Os sais de zircônio são praticamente ineficazes com amidos. O

glioxal tem excelentes propriedades de insolubilidade, mas ele não pode ser usado em coberturas de revestimento alcalino. Além do mais, os papéis revestidos com coberturas de revestimento compreendem glioxal amarelo em estado livre ou facilmente combinado, e não podem tolerar temperaturas de
5 secagem altas.

O Pedido de Patente EP-A-O 637 644 descreve composições insolubilizadoras compreendendo, em solução aquosa, uma mistura constituída de glioxal, uréia, um sal de metal de álcali de um ácido contendo oxigênio de boro, e um metal de álcali ou hidróxido de metal alcalino-terroso. Entretanto, essas composições têm um conteúdo de glioxal muito alto.
10

São ainda procuradas composições insolubilizadoras que podem ser usadas no tratamento de superfícies de papel e papelão, tendo o conteúdo de glioxal mais baixo possível sem, ao mesmo tempo, diminuir a inércia a água, a resistência ao atrito em ambiente úmido, ao toque em ambiente úmido, elevação e pó, e sem prejudicar a brancura dos papéis tratados.
15

Um tópico da presente invenção é uma composição de insolubilizador aquoso destinado ao tratamento de superfície de papel e papelão, compreendendo uma mistura composta de glioxal e de pelo menos um ortofosfato de metal de álcali, o pH da dita composição sendo abaixo de 7.
20

Como o ortofosfato que pode ser usados nas composições de acordo com a invenção, os ortofosfatos de sódio, potássio e lítio, por exemplo, podem ser citados. Como exemplos, podem ser mencionados os seguintes compostos específicos: fosfato de diidrogênio de lítio (LiH_2PO_4), ortofosfato de monossódio (NaH_2PO_4), ortofosfato de dissódio (Na_2HPO_4), ortofosfato de trissódio (Na_3PO_4), ortofosfato de hemissódio ($\text{NaHS}(\text{PO}_4)_2$), ortofosfato de monopotássio (KH_2PO_4), ortofosfato de dipotássio (K_2HPO_4) e ortofosfato de tripotássio (K_3PO_4).
25

De acordo com a invenção, os ortofosfatos de metal de álcali podem ser usados sozinhos ou em combinação.
30

Os ortofosfatos de metal de álcali que podem ser usados de acordo com a invenção estão comercialmente disponíveis e podem ser usa-

dos de acordo com a invenção tanto em sua forma de anidro ou hidratada.

Vantajosamente, um ortofosfato de sódio será usado e, mais particularmente, dodecaidrato de ortofosfato de trissódio, também chamado dodecaidrato de monofosfato de trissódio.

5 Um tópico da invenção é, mais particularmente, as composições como definido acima que compreendem, em solução aquosa, uma relação de peso de ortofosfato/glioxal de metal de álcali entre cerca de 0,35 e 1,75, preferivelmente entre cerca de 0,5 e 1,2 e mais particularmente entre cerca de 0,8 e 1.

10 Entre as últimas composições, podem ser mencionadas aquelas caracterizadas pelo fato de que elas têm um conteúdo de sólidos entre cerca de 20% e 60% em peso, preferivelmente entre cerca de 35% e 45% em peso, e mais particularmente cerca de 40% em peso.

Um aspecto chave das composições de acordo com a invenção
15 é o pH das ditas composições, que deve ser abaixo de 7 para evitar a degradação do glioxal.

Certos ortofosfatos de metal de álcali têm, em solução aquosa, um pH razoavelmente ácido, tal como monofosfato de sódio (NaH_2PO_4), enquanto que outros são razoavelmente básicos, tais como fosfato de dissódio (Na_2HPO_4) ou fosfato de trissódio (Na_3PO_4).
20

Em certos casos, e dependendo dos ortofosfatos de metal de álcali usados, é necessário ajustar o pH das ditas composições para um valor abaixo de 7, preferivelmente entre 3 e 6, mais particularmente entre 4 e 5, pela dição de um ácido. Por exemplo, ácidos inorgânicos ou ácidos carboxílicos podem ser empregados.
25

Como ácido carboxílico, pode ser mencionado o ácido acético ou além desse o ácido cítrico.

Preferivelmente, um ácido mineral tal como ácido clorídrico, ácido sulfúrico e mais particularmente ácido fosfórico é usado.

30 Um tópico da invenção trata especialmente de composições que contêm, em solução aquosa, uma relação de peso de dodecaidrato/glioxal de ortofosfato de trissódio entre cerca de 0,35 e 1,75, preferivelmente entre

cerca de 0,5 e 1,2 e mais particularmente entre cerca de 0,8 e 1.

Entre as composições mais recentes, pode se mencionar aquelas que têm um conteúdo de sólidos entre cerca de 20% e 60% em peso, preferivelmente cerca de 35% e 45% em peso e mais particularmente cerca de 40% em peso.

As composições de acordo com a invenção podem ser obtidas pela simples mistura de seus constituintes em água.

A invenção também refere-se a um método de preparar uma composição como descrito acima, compreendendo as etapas que consistem em:

- introduzir a quantidade de ortofosfato de metal de álcali desejada em uma solução aquosa de glioxal;
- se necessário, adicionar água, para ajustar a percentagem de sólidos na composição; e
- se necessário, ajustar o pH da composição para um valor abaixo de 7 através da adição de um ácido.

O glioxal usado é preferencialmente na forma de um 20 % em peso a 60 % em peso, preferivelmente 30 % em peso a 50 % em peso, solução aquosa.

Mais particularmente, as composições de acordo com a invenção são preparadas a partir de uma solução de glioxal aquoso a 40 % em peso na qual, com agitação a temperatura ambiente, a quantidade desejada de ortofosfato de metal de álcali e depois água, se necessário, para ajustar a percentagem de sólidos da composição, são introduzidas.

Sob condições ainda mais preferenciais, as composições de acordo com a invenção são obtidas introduzindo na solução de glioxal aquosa, com agitação e a temperatura ambiente, a quantidade desejada de ortofosfato de metal de álcali, depois a quantidade desejada de ácido para ajustar o pH para um valor abaixo de 7 e por último água, se necessário, para ajustar a percentagem de sólidos da composição.

As composições de acordo com a invenção têm propriedades vantajosas quando elas são introduzidas nas coberturas de revestimento

com base em pigmentos e aglutinante(s) de mineral, destinados para o revestimento do papel. Elas especialmente tornam possível melhorar a resistência ao atrito em ambiente úmido, ao toque em ambiente úmido, a elevação e pó e também a inercia à água de papéis tratados com coberturas de revestimento que compreendem as composições de acordo com a invenção.

Além do mais, esses melhoramentos são obtidos sem prejudicar a brancura dos papéis, a despeito do fato de que elas compreendem glixal, que são conhecidas por tornarem o papel amarelo, quando as condições de secagem são rigorosas. Essas propriedades justificam sua aplicação na indústria de papel quanto a obter banhos de revestimentos, tais como coberturas de revestimento, e as formulações de revestimento de impressão de tamanhos diversos, destinadas especialmente para aplicação de superfície sobre papéis.

Outro tópico da invenção é o banho de revestimento compreendendo as composições acima, e também os papéis obtidos pelo uso de banhos de revestimento de acordo com a invenção.

Um tópico final da invenção é o uso de pelo menos uma composição definida acima para o tratamento de superfície do papel ou papelão.

Os exemplos abaixo ilustram a invenção de uma maneira não limitante.

Exemplo 1

Misturados, com agitação a temperatura ambiente, são:

- 112 g de uma solução de glixal aquosa comercial de 40 % em peso (Clariant),
- 30 g de ácido fosfórico de 85% em peso,
- 37 g de dodecaidrato de ortofosfato de trissódio,
- 88 g de água.

Uma solução clara é obtida tendo um pH de 3,5, a 37% de conteúdo de sólidos e um conteúdo de glixal 40 tal como 42%.

A relação de peso do dodecaidrato/glixal de fosfato de trissódio é 0,83.

Exemplos de aplicações

1/ tratamento por prensa de calibre

Esse tratamento é executado em uma prensa de calibre, compreendendo uma montagem de rolos e entre os quais a folha passa para receber um revestimento uniforme da cobertura.

Uma solução de 14 % em peso de amido oxidizado C*5591 de Cerestar foi usada.

Várias formulações de C1 a C6 foram preparadas cujas composições são dadas na Tabela 1 abaixo. As quantidades são expressas em g do produto como tal.

A formulação C1 não contém insolubilizador.

As formulações C4 a C6 correspondem ao uso de uma composição de insolubilizador como descrito no Exemplo 1.

As formulações C2 e C3, como exemplos comparativos, correspondem ao uso de uma composição como descrito em EP-A-O 637 644 e tendo as características a seguir:

- pH = 3,5 +/- 0,5;
- conteúdo de sólidos = 42 +/- 1%;
- conteúdo de glioxal 40 como tal = 86%;
- relação de peso de decaidrato/glioxal de tetraborato de sódio = 0,10.

Tabela 1

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Amido	200	200	200	200	200	200
Insolubilizador (Exemplo comparativo)		3,5	7			
Insolubilizador (Exemplo 1)				3,5	7	14
Proporção (insolubilizador seco/amido seco)		5%	10%	5%	10%	20%

Nos exemplos, um papel não revestido sem conteúdo de madeira foi usado, tendo um peso de base de 80 g/m², a Cobb₆₀ de 34,7 segundos e vendido por Arjo Wiggins.

A impregnação do papel foi realizada com as formulações C1 a C6, com um *acúmulo* de cerca de 20% como tal usando uma prensa de cali-

bre SP 350 de Mathis, em uma variação de 12 m/min e uma pressão de 300 KPa 3 bars, seguida por secagem a 90°C durante 90 segundos. O atrito "Taber" em ambiente úmido foi depois determinado para o papel impregnado.

O atrito "Taber" em ambiente úmido foi realizado de acordo com o padrão francês modificado Q 03-055, com peças de teste anular de diâmetro exterior e interior respectivamente de 120 e 7 mm, para 10 ciclos e 20 ciclos, rodas desgastadas CS-O, sob uma pressão de 100 g, na presença de 10 g de água, seguida por enxágue com 10 g de água; essas 20 g de água são recuperadas até perfazer 25 g de água, depois a turvação dessas 25 g de água é determinada turbidômetro de Hach. A turvação observada é expressa em unidade de NTU e os resultados obtidos estão na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
10 ciclos de Turvação (NTU)	87	17,5	13,5	22,5	10	7
20 ciclos de Turvação (NTU)	170	65	45	68	53	20

Os resultados mostram que a composição da invenção tem um efeito insolubilizador de amido.

Além do mais, os resultados obtidos mostram que a composição da invenção utiliza os desempenhos de resistência em ambiente úmido que são pelo menos equivalentes em relação à composição da técnica anterior, para a mesma quantidade de ingrediente ativo.

20 2/ Tratamento de revestimento

Um carbonato de cálcio vendido por Omya, referência HYDRO-CARB® 90, um caulim vendido por Huber Engineered Materials, referência HYDRAGLOSS® 90, um latex SBR (estireno- butadieno) vendido por Dow, referência DL 950, e um amido oxidizado vendido por Cerestar, referência C*5591, foram usados.

Várias formulações de C7 a C11 foram preparadas cujas composições são dadas na Tabela 3 abaixo. As quantidades estão expressas em g do produto como tal.

A formulação C7 não contém insolubilizador.

As formulações C10 e C11 correspondem ao uso de uma com-

posição de insolubilizador como descrito no Exemplo 1.

As formulações C8 e C9, como exemplos comparativos, correspondem ao uso de uma composição como descrito em EP-A-O 637 644 e tendo as características a seguir:

- 5 - pH = 3,5 +/- 0,5;
 - conteúdo de sólidos = 42 +/- 1%;
 - conteúdo de glioxal 40 como tal = 86%;
 - relação de peso de decaidrato/glioxal tetraborato = 0,10.

Tabela 3

	C7	C8	C9	C10	C11
Carbonato de cálcio	70	70	70	70	70
Caulim	30	30	30	30	30
Latex	10	10	10	10	10
Amido	2	2	2	2	2
Insolubilizador (Exemplo comparativo)		0,4	0,8		
Insolubilizador (Exemplo1)				0,4	0,8

- 10 Nos exemplos, foi usado um papel não contendo madeira, não revestido, que tem um peso de base de 80 g/m², um Cobb₆₀ de 34,7 segundos e vendido por Arjo Wiggins.

- O revestimento do papel foi executado com as formulações C7-C11, com um depósito de cerca de 20 g/m² usando uma barra de revestimento de Champion 010, seguida por secagem a 105°C em um forno durante 1 minuto. O atrito "Taber" em ambiente úmido foi depois determinado para o papel impregnado como descrito anteriormente. Uma medida da turvação foi também executada depois do tratamento no forno a 105°C, por 20 minutos na prensa.

- 20 As medições da brancura WCIE foram também executadas usando Minolta CM 3720/lâmpada D65/10 equipamento.

Os resultados obtidos estão reportados na Tabela 4 abaixo.

Tabela 4

	C7	C8	C9	C10	C11
Turvação – 10 ciclos antes do tratamento no forno (NTU)	193	113	110	75	67
Turvação – 10 ciclos depois do tratamento no forno (NTU)	88	74	67	63	48
Brancura (%)	82,4	83,6	84,5	83,5	85

Os resultados obtidos mostram que a composição do insolubilizador da invenção, usado no tratamento de revestimento de papel, tem propriedades vantajosas com relação à resistência do papel tratado para a atrito

5 em ambiente úmido.

Pode ser observado também que as composições da invenção não prejudicam a brancura dos papéis tratados.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de insolubilizador aquoso destinada ao tratamento de superfície de papel e papelão, caracterizada pelo fato de que ela compreende uma mistura composta de glioxal e de pelo menos um ortofosfato de metal de álcali, e pelo fato de que o pH da dita composição é abaixo de 7.
2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que ela compreende, em uma solução aquosa, uma relação de peso de ortofosfato/glioxal de metal de álcali entre cerca de 0,35 e 1,75.
3. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, caracterizada pelo fato de que a relação de peso de ortofosfato/glioxal de metal de álcali é entre cerca de 0,5 e 1,2.
4. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que a relação de peso de ortofosfato/glioxal de metal de álcali é entre cerca de 0,8 e 1.
5. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o conteúdo de sólido da dita composição é entre cerca de 20% e 60% em peso.
6. Composição de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que o conteúdo de sólidos da dita composição é entre cerca de 35% e 45% em peso.
7. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 e 6, caracterizada pelo fato de que o conteúdo de sólidos da dita composição é cerca de 40% em peso.
8. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que o ortofosfato de metal de álcali é dodecaidrato de ortofosfato de trissódio.
9. Método de preparar uma composição como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que ele compreende as etapas que consistem em:
- introduzir a quantidade desejada de ortofosfato de metal de álcali em uma solução de glioxal aquosa;
 - se necessário, adicionar água para ajustar a percentagem de

sólidos na composição;

- e se necessário, ajustar o pH da composição para um valor abaixo de 7 pela adição de um ácido.

5 10. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o ortofosfato de metal de álcali é dodecaidrato de ortofosfato de trissódio e pelo fato de que o pH da dita composição é ajustado para um valor abaixo de 7 pela adição de ácido fosfórico.

10 11. Banho de revestimento para papel e papelão, caracterizado pelo fato de que ele compreende uma composição como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 8.

12. Papel ou papelão tendo uma resistência ao atrito em ambiente úmido melhorada, caracterizado pelo fato de que ele foi tratado por um banho de revestimento como definido na reivindicação 11.

15 13. Uso de uma composição como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 8, para o tratamento de superfície de papel ou papelão.

RESUMO

Patente de Invenção: **"COMPOSIÇÃO INSOLUBILIZADORA COM BASE EM GLIOXILA AQUOSA PARA O TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DE PAPEL E PAPELÃO".**

- 5 A presente invenção refere-se a uma composição insolubilizadora aquosa para o tratamento de superfície de papel e papelão, compreendendo uma mistura composta de glioxal e de pelo menos um ortofosfato de metal de álcali, e também seu uso.