

MEMÓRIA DESCRITIVA

DA

PATENTE DE INVENÇÃO

Nº 93 473

NOME: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, alemã, industrial, com sede em D-6700 Ludwigshafen, República Federal da Alemanha

EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE CONDENSADOS CATIONICOS DE FORMALDEIDO-UREIA E DE FABRICAÇÃO DE PAPEL COM A SUA UTILIZAÇÃO"

INVENTORES: DR. KLAUS FLORY, DR. WOLFGANG EISELE e DR. ANDREAS STANGE

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4º da Convenção da União de Paris de 20 de Março de 1883.

Prioridade na República Federal da Alemanha em 18 de Março de 1989 sob o Nº P 39 09 007.8

W. J. J. J.

P. I. Nº 93473

MEMÓRIA DESCRITIVA DO INVENTO
para

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE CONDENSADOS CATIONÍ-
NICOS DE FORMALDEÍDO-UREIA E DE FABRICAÇÃO DE PA-
PEL COM A SUA UTILIZAÇÃO"

que apresenta

"BASF AKTIENGESELLSCHAFT, alemã, industrial, com se-
de em D-6700 Ludwigshafen, República Federal da Ale-
manha.

R E S U M O

A invenção refere-se ao processo para a preparação de conden-
sados cationínicos de formaldeído-ureia que compreende

- a) a reacção de ureia com uma alcanolamina numa proporção
molar compreendida entre 1:1 e 6:1;
- b) a metilolação dos produtos da reacção da fase a) com for-
maldeído, em meio aquoso de pH básico;
- c) a condensação dos produtos de reacção da fase b) em meio
aquoso de pH 0 a 6; e
- d) a interrupção da reacção da fase c) por regulação do pH
para um valor de 6,2 a 8.

Refere-se ainda ao processo para a fabricação de papel que

W. J. J. J.

- compreenda a utilização dos referidos condensados numa proporção em peso compreendida preferivelmente entre 0,1 e 10% em peso de fibras secas.

A invenção refere-se a condensados catiónicos de formaldeído-ureia, a um processo para a sua preparação e à sua aplicação como composição de reforço durante a fabricação do papel.

Na fabricação de papel empregam-se como já é conhecido, produtos de condensados de formaldeído-ureia como meios de reforço a húmido. Os condensados catiónicos modificados de formaldeído-ureia, que podem ser produzidos por condensação da ureia e do formaldeído em presença de aminas ou poliaminas, são igualmente empregados na fabricação do papel como agentes reforçadores a húmido. Eles têm uma acção aperfeiçoada em relação aos condensados de formaldeído-ureia não modificados. Também os produtos de condensação a partir de melamina, ureia e formaldeído são apropriados para o reforço a húmido papel.

Desde a patente EP-PS-0 123 196 que se conhece um processo para a preparação de resinas de formaldeído-ureia catiónicas, solúveis em água, no qual se condensam a ureia e o formaldeído na proporção molar de 1:1,5 a 3 em presença de poliaminas de forma que a mistura é primeiramente: (a) pré-condensada a valores de pH entre 8 e 14, e depois é adicionada, e (b) condensada a valores do pH entre 1 e 5 até ao início da formação do gel; (c) se adicionam, por cada mole da ureia empregada, 0,3 a 1,5 moles de formaldeído; (d) se realiza uma con-

W. J. J. J.

densação posterior e se neutraliza, em seguida, a solução da resina. Como poliamina empregam-se neste caso, por cada mole de ureia no produto final, 5 a 50 g de polietilenimina, que contém polimerizadas 20 a 15 000 unidades de etilenimina. As resinas de ureia-formaldeído catiónicas e solúveis em água, assim obtidas, são empregadas como agentes auxiliares na fabricação de papel, para aumentar a resistência do papel a seco e a húmido. Durante a secagem das tiras de papel, que contêm as referidas resinas como agentes de reforço, observa-se uma indesejável dissociação do formaldeído. A dissociação do formaldeído durante o processo de secagem de papel, que é equipado com as resinas de ureia-formaldeído inicialmente citadas como agentes de reforço a húmido, é, pelo contrário, muito mais forte do que com os produtos de condensação revelados na EP-PS O 123 196.

A presente invenção baseia-se no objectivo de proporcionar condensados de ureia-formaldeído, que na aplicação como agentes de reforço a húmido para o papel, propiciam, durante a secagem do papel, uma emissão mais reduzida do formaldeído, do que os condensados até agora empregados, à base de ureia e formaldeído.

O citado objectivo é alcançado com os condensados catiónicos de ureia-formaldeído, os quais podem ser obtidos por meio de:

- a) reacção da ureia com pelo menos uma alcanolamina em proporção molar de 1 até 6:1 a temperaturas no intervalo entre 130 e 180°C sob dissociação de amoníaco;
- b) metilolação dos produtos de reacção obtidos na operação(a) em meio aquoso na gama básica do pH, com formaldeído;
- c) condensação dos produtos da metilolação em meio aquoso a valores do pH entre 0 e 6, com formação de condensados de ureia-formaldeído catiónicos, solúveis em água, até ao início da formação do gel, e
- d) interrupção da reacção de condensação através da regulação



do valor do pH para 6,2 até 8, e, eventualmente, diluição da mistura reaccional por meio da adição de água.

Uma modificação dos condensados catiónicos de ureia-formaldeído é obtida quando se realiza a metilolação da fase (b) em presença de 0,5 a 5 moles, relativamente a 1 mole de alcanolamina na fase (a), de ureia, etileno-ureia, melamina, dicianodiamida ou respectivas misturas. Os condensados catiónicos de ureia-fórmaldeído assim obtidos são empregados como agentes de reforço na fabricação do papel. Durante o processo de secagem dos papéis, que contêm os citados condensados como a agentes de reforço, ocorre uma emissão reduzida de formaldeído em comparação com os agentes de reforço conhecidos á base de condensados de ureia-formaldeído eventualmente modificados.

Os condensados catiónicos de ureia-formaldeído consoante a invenção são preparados por uma reacção em várias fases. Na fase (a) reage-se, primeiramente, a ureia com pelo menos uma alcanolamina na proporção molar 1:1 até 6:1, de preferência entre 3:1 e 4:1, a temperaturas no intervalo entre 130 e 180°, de preferência entre 140 e 160°C, com dissociação do amoníaco. Como alcanolaminas podem empregar-se as alcanolaminas que são, em conjunto, usuais, por exemplo etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, dietil-etanolamina, n-eiso-propanolamina, di-iso-propanolamina, di-n-propanolamina, tri-iso-propanolamina, tri-n-propanolamina, amino-etoxi-etanol, dimetil-etanolamina, dietiletanolamina e dimetil-amino-etoxi-etanol. As alcanolaminas podem ser empregadas, ou isoladamente, ou em mistura umas com as outras, sendo especialmente preferido o emprego da trietanolamina. A reacção de condensação decorre sob dissociação do amoníaco em relação à ureia aplicada, de modo que se formam carbamatos. Além disso, a reacção está associada a um aumento da viscosidade da mistura reaccional. A condensação é, por exemplo, levada até ao ponto em que a mistura reaccional, a uma temperatura de 150°C, tenha uma viscosidade de pelo menos 300 mPas. Preferencialmente, a reacção prossegue

até que as viscosidades das misturas reaccionais, respectivamente avaliadas a 150°C, sejam de 300 a 3000 mPas. Os produtos reaccionais assim obtidos podem ser isolados sob a forma de um pó ou ser dissolvidos em água.

Na fase processual (b), a metilolação é feita nos produtos reaccionais obtidos na fase (a). A metilolação é realizada, de preferência, em solução aquosa, na gama básica do pH, com formaldeído. A concentração da solução aquosa em produtos reaccionais consoante a fase (a) e formaldeído é de 10 a 80, de preferência 40 a 60% (peso). O valor do pH das referidas soluções aquosas é ajustado para valores no intervalo entre 7,5 e 14, de preferência 8 a 11 para a metilolação. A própria metilolação decorre por meio da adição de formaldeído, que pode ser introduzido, ou sob a forma de uma solução aquosa, ou para formaldeído, ou também sob forma gasosa, na solução do produto reaccional (a). Preferivelmente, emprega-se formaldeído na solução aquosa usual na técnica com uma concentração entre 37 e 50% (peso).

A metalização pode ser realizada em presença de agentes de modificação, tais como ureia, etileno-ureia, melamina, dicloro-diamida e/ou propileno-ureia. Os agentes de modificação podem ser adicionados sob a forma de uma solução aquosa, à solução aquosa do produto reaccional obtido na fase (a), ou também como pó. Os agentes auxiliares de modificação são introduzidos numa quantidade entre 0,5 e 5 moles, em relação a 1 mol da alcanolamina condensada na fase (a). A metilolação na fase processual (b) decorre, usualmente, a temperaturas entre 50 e 90°C. A metilolação, que também é designada como pré-condensação, termina, dependendo da temperatura, passados cerca de 10 minutos a 2 horas. Em seguida vem a condensação, na fase processual (c).

Para a condensação dos produtos metilolados consoante a fase (b) do processo, o valor do pH da solução aquosa é regulado para 0 a 6, de preferência 1 a 5. Para isso pode-se empregar

W. J. J. J.

tanto os ácidos minerais, como também os ácidos orgânicos, por exemplo ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorídrico, ácido acético, ácido propiónico, ácido p-tolueno-sulfónico, ácido benzo-sulfónico, ácido amido-sulfónico e ácido clo-ro-acético. É evidente que também é possível tomar misturas de diversos ácidos. A condensação na fase processual (c) é realizada a 60 até 100°, de preferência entre 70 e 90°C. Neste caso, formam-se condensados de ureia-formaldeído cationicos solúveis em água. A condensação prossegue, de preferência até que se observe a formação de gel, que se pode reconhecer no facto de que no dispositivo agitador—mesmo com números de rotações mais altos—não forma mais nenhuma helicoides, mas o produto reaccional sobe junto do agitador. Para a reacção é necessário, consoante a temperatura e o valor do pH, 15 minutos a 3 horas, de forma que, a temperaturas elevadas, correspondem tempos breves de reacção, e a valores de pH altos correspondem tempos longos de condensação.

Durante a condensação, logo que se observe uma formação de gel nos produtos da metilolação, segue-se na fase reaccional (d), a interrupção da reacção de condensação através do ajustamento do valor do pH entre 6,2 e 8, de preferência entre 6,5 a 7,5. A fim de neutralizar a mistura reaccional para valores na gama do pH indicada, emprega-se, por exemplo, lixívia sódica, lixívia potássica, amoníaco, amina, soda, carbonato de potássio, hidrogeno-carbonato de sódio ou misturas de duas ou várias bases. Emprega-se, preferencialmente, a lixívia sódica. À mistura reaccional pode-se adicionar água por diluição antes da interrupção ou também somente depois da adição de uma base para o ajustamento do valor do pH. Desta maneira, obtêm-se soluções aquosas com uma concentração de condensados cationicos de ureia-formaldeído entre 5 e 50% (peso). Preferivelmente, a concentração dos condensados é regulada de tal forma que se obtenham soluções aquosas a 8 até 40% (peso). É claro que se pode também isolar, sob forma só-

W. J. J. J.

lida, as resinas catiónicas de formaldeído-ureia das soluções aquosas após a interrupção da reacção de condensação, por meio da evaporação da água.

Os condensados catiónicos de ureia-formaldeído assim obtidos são empregados, de preferência sob forma de solução aquosa, como agentes de reforço na fabricação de papel. Para isso são necessárias quantidades entre 0,1 e 10% (peso) do condensado em relação às fibras de papel secas. Os condensados catiónicos de ureia-formaldeído conforme a invenção podem ser aplicados na fabricação de todas as qualidades de papel, de cartolina e de cartão conhecidas, por exemplo papel para escrever, papel de impressão e papel de embrulho. Os papéis podem ser fabricados a partir de uma multiplicidade de materiais fibrosos de diversos tipos, por exemplo celulose de sulfito ou de sulfato em estado branqueado ou não branqueado, aparas de madeira, papeis velhos, substâncias termo-mecânicas (TMP) e substâncias quimo-termo-mecânicas (CTMP).

Os condensados catiónicos podem ser adicionados não só à massa do papel antes da formação das folhas, como também aplicados sobre a superfície de uma folha de papel, por exemplo na prensagem com cola. Após a secagem do papel, obtêm-se, em todos os casos, papeis com valores de resistência melhorados. Preferivelmente, os condensados catiónicos de ureia-formaldeído são adicionados à suspensão do material do papel em quantidades entre 0,5 e 5% (peso) em relação à massa de papel seca. O valor do pH da suspensão fica entre 4,0 e 10, de preferência entre 6,0 e 8,5. Os condensados catiónicos podem ser empregados, tanto na fabricação de papel em bruto para originar papéis com reduzido peso por superfície (papéis LWC), como também para cartões ou cartolinas. O peso por superfície dos papéis tem um valor entre 30 e 200, de preferência entre 35 e 150g/m², enquanto, no caso dos cartões, pode ser de 600 g/m².

As partes indicadas nos Exemplos a seguir são partes em peso,



os dados em presentagem refere-se também ao peso.

Exemplo 1

15 partes de trietanolamina e 27 partes de ureia são aquecidas com agitação numa atmosfera de azoto, até uma temperatura de 160°C e são mantidas nesta temperatura, até que se dissociam 6,5 partes de amoníaco. Em seguida, a mistura reacional é arrefecida até uma temperatura de 100°C e diluída em 17 partes de água.

A solução aquosa é, a seguir misturada com 42 partes de uma solução aquosa de formaldeído e 10 partes de ureia, e é metilolada durante 30 minutos, a 60°C.

Depois adiciona-se tanto ácido fórmico que a mistura reacional tenha um valor de pH de 5,0, aquece-se até 80°C e condensa-se nesta temperatura tanto tempo até que a helicóide originalmente existente no dispositivo agitador tenha desaparecido. Em seguida, acrescentam-se 100 partes de água e junta-se tanta lixívia sódica que o valor do pH da mistura reacional seja de 7,0. Obtém-se uma solução aquosa que contém cerca de 30% de substâncias sólidas, de um condensado catiónico de ureia-formaldeído. A solução aquosa do condensado pode ser diluída com água, conforme se desejar.

Exemplo de comparação I

de acordo com a patente EP-B-0 123196.

565 partes (7,5 moles) de formaldeído sob a forma de uma solução aquosa a 40%, 220 partes (3,7 moles) de ureia e 190 partes de água foram misturadas com 50 partes de uma solução aquosa a 50% de polietilenimina, que continha 35 unidades de etilenimina polimerizadas, e foram aquecidas, sob agitação, até uma temperatura de 70°C. Em seguida, a mistura foi agitada durante 30 minutos nesta temperatura, e, por meio de adição de ácido fórmico, ajustou-se o valor do pH para 4,3. Neste valor do pH e na temperatura de 70°C, a mistura reacci

W. Amara

onal foi condensada até se iniciar a formação do gel. A duração da condensação foi de 2 horas. Na sequência desta condensação principal, adicionou-se uma mistura de 151 partes (0,2 moles) de formaldeído sob a forma de uma solução aquosa a 50%, 7 partes de etilenodiamina, 30 partes de água e 50 partes de metanol e regula-se o valor do pH para 5,8 com uma solução sólida aquosa a 20%. A mistura reaccional foi condensada a seguir durante 1 hora, a 70°C, e depois o valor do pH foi ajustado para 6,2. Obteve-se uma solução aquosa contendo cerca de 35% de substâncias sólidas de um condensado de ureia-formaldeído modificado com polietilenimina.

Resina de comparação 2

De acordo com o exemplo 1 da DE-PS 22 41 713, colocaram-se previamente no recipiente do dispositivo agitador, por cada mole de melamina, 3,2 moles de formaldeído a 25% e, após ter colocado toda a melamina, aqueceu-se uniformemente até 70°C durante 30 minutos, de modo que, na gama de pH entre 6 e 7, formou-se numa solução límpida.

Depois de se ter agitado durante uma hora na referida temperatura, adicionou-se, sob um arrefecimento activo, 6,8 moles de formaldeído a 22%. Decorridos cerca de 40 minutos, atingiu-se uma temperatura de 30°C. Nesta temperatura adicionaram-se 0,09 moles de solução de sal concentrada e 0,25 moles de ácidos fosfórico a 89% e dilui-se a solução de resina com 52 moles de água.

Exemplo 2

Aplicação do condensado cationóico de acordo com o exemplo 1, como agente de reforço para papel.

Numa máquina de papel experimental, com uma largura operacional de 65 cm, produziu-se, a uma velocidade de produção de 60 metros por minuto, um papel a partir de 50% de sulfito-celulose de abeto branqueado e 50% de sulfito-celulose de faia branqueada, com uma massa em superfície de 70g/m². O valor

W. J. Soares

do pH da suspensão da substância foi ajustado para 4,5 com a adição de 2% de sulfato de alumínio (calculados em relação às fibras secas) e ácido clorídrico. O grau de moagem era de 30° Schopper-Riegler (°SR). Com base neste modelo de substância, ensaiou-se, respectivamente, a eficácia do condensado catiónico consoante o exemplo 1 e a das resinas de comparação 1 e 2. A adição do agente de reforço decorreu, respectivamente, na substância já espessa.

No papel assim produzido determinaram-se o comprimento do rasgamento a seco consoante DIN 53 112, folha 1, e o comprimento do rasgamento a húmido consoante DIN 53 112, folha 2. Os valores indicados na tabela são valores médios a partir dos sentidos longitudinal e transversal do papel em relação à máquina de papel.

Além disso determinou-se a emissão de formaldeído na tira de papel na primeira cobertura de sucção do primeiro grupo de secagem (I) e do segundo grupo de secagem(II) da máquina de papel experimental.

Primeiramente produziu-se um papel a partir do modelo de substância acima descrito, dispensando-se a adição de um agente de reforço. Depois adicionou-se, respectivamente, o condensado catiónico consoante o Exemplo 1, e, em seguida, as resinas de comparação 1 e 2, como agentes de reforço. As quantidades de adição, assim como os resultados daí obtidos, podem ser vistos na tabela.

TABELA

Exemplo	Exemplo de Comparação	Adição	Comp. do rasgamento a seco (m)	Comp. do rasgamento a húmido(m) na máquina	Comp. do rasgamento a húmido após envelhecimento do papel 5min-130°C	Emissão de formaldeído (mg/m ³) nos grupos de secagem I II
1		sem adição	2912	178	195	0 0
2		2% resina, calculada sólida consoante o Exemplo 1	3743	1151	1657	0,37 0,24
2		2% resina de comparação1 calculada sólida	3703	954	1450	0,7 0,61
3		2% de resina de comparação2 calculada sólida	4206	1576	1731	1,9 5,0

W. J. J. J.



R-E-I-V-I-N-D-I-C-A-C-Õ-E-S

1.- Processo para a preparação de condensados catiónicos de ureia-formaldeído, caracterizado pelo facto de

(a) se fazer reagir pelo menos com uma alcanolamina numa proporção molar de preferência compreendida entre cerca de 1:1 a 6:1, a temperaturas entre 130 e 180°C, com libertação de amoníaco;

(b) se metilolarem os produtos reaccionais obtidos na fase a), no seio do meio aquoso com um valor de pH básico, com formaldeído eventualmente em presença de 0,5 a 5 moles (relativamente a 1 mole da alcanolamina empregada) na fase (a) de ureia, etileno-ureia, melamina, diciano-diamida, ou suas misturas;

c) se condensarem os produtos da metilolação em meio aquoso com valores de pH entre 0 e 6, com formação de condensados catiónicos de ureia-formaldeído solúveis em água até ao início de gelificação; e

d) se interromper a reacção de condensação por meio do ajustamento do valor do pH da mistura reaccional a 6,2 - 8 e eventualmente se diluir a mistura reaccional por adição de água.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a metilolação da fase b) ser realizada adicionalmente em presença de 0,5 a 5 moles (em relação a 1 mole da alcanolamina usada na fase (a) de ureia, etileno-ureia, melamina, diciano-diamida ou suas misturas.

3.- Processo para a fabricação de papel, caracterizado pelo

W. J. J. J.

facto, como agentes de aumento da resistência mecânica, se empregam condensados catiónicos de formaldeído-ureia de acordo com as reivindicações 1 a 2, numa quantidade de preferência compreendida entre 0,1 e 10% em peso em relação ao peso de fibras secas.

Lisboa, 16 de Março de 1990

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

A. de li / J. J. J.

Américo da Silva Carvalho
Agente Oficial da Propriedade Industrial
Rua Castilho, 201 - 3.º Esq.
Telef. 65 13 39 - 1000 LISBOA