

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

(22) Data de pedido: 1999.07.07	(73) Titular(es): BASF SE 67056 LUDWIGSHAFEN DE
(30) Prioridade(s): 1998.07.10 FI 981586 1999.02.05 FI 990228	
(43) Data de publicação do pedido: 2001.06.15	(72) Inventor(es): KARI LUUKKONEN FI
(45) Data e BPI da concessão: 2010.11.24 247/2010	(74) Mandatário: MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **COMPOSIÇÃO DE ADITIVO PARA PRODUZIR PAPEL**

(57) Resumo:

O OBJECTO DA PRESENTE INVENÇÃO É UMA COMPOSIÇÃO DE ADITIVO PARA PRODUZIR PAPEL QUE É ADICIONADA À PASTA ANTES DA FORMAÇÃO DE FOLHA, PARA AUMENTAR A RESISTÊNCIA DA FOLHA HÚMIDA. O COMPONENTE BÁSICO DA COMPOSIÇÃO É UM COMPONENTE PRODUZIDO A PARTIR DE AMIDO, CUJO PESO MOLECULAR FOI AFINADO PARA UM NÍVEL DE VISCOSIDADE DE 10 A 400 (5%, 60 °C, BLOOMFIELD) O QUAL, POR CATIONIZAÇÃO EM SOLUÇÃO UTILIZANDO UM COMPOSTO DE AZOTO QUATERNÁRIO, É CATIONIZADO PARA UMA CARGA < 4 MEKV/G, A COMPOSIÇÃO CONTENDO PELO MENOS UM COMPONENTE ADICIONAL TAL COMO: 1) UMA DISPERSÃO POLIMÉRICA À BASE DE AMIDO QUE CONTÉM AMIDO E UM COPOLÍMERO DE ENXERTO MONOMÉRICO, CUJO PRODUTO COMPREENDE, CALCULADO NA FORMA DE TEOR DE MATÉRIA SECA DO PRODUTO A) DE 5 A 40% DE AMIDO QUE TEM UMA CARGA CATIÓNICA DE 0,01 A 1 E UMA VISCOSIDADE INTRÍNSECA DE > 1,0 DL/G, B) DE 60 A 95% DE UMA MISTURA MONOMÉRICA QUE CONTÉM PELO MENOS UM MONÓMERO DE VINILO E QUE PROPORCIONA UM POLÍMERO QUE TEM UMA TEMPERATURA DE FORMAÇÃO DE PELÍCULA DE 0 A 70 °C, E ÁGUA, E/OU 2) RESINA DE POLIAMIDA EPICLORIDRINA (PAAE).

RESUMO

"COMPOSIÇÃO DE ADITIVO PARA PRODUZIR PAPEL"

O objecto da presente invenção é uma composição de aditivo para produzir papel que é adicionada à pasta antes da formação de folha, para aumentar a resistência da folha húmida. O componente básico da composição é um componente produzido a partir de amido, cujo peso molecular foi afinado para um nível de viscosidade de 10 a 400 (5%, 60 °C, Brookfield) o qual, por cationização em solução utilizando um composto de azoto quaternário, é cationizado para uma carga < 4 mEqv/g, a composição contendo pelo menos um componente adicional tal como: 1) uma dispersão polimérica à base de amido que contém amido e um copolímero de enxerto monomérico, cujo produto compreende, calculado na forma de teor de matéria seca do produto a) de 5 a 40% de amido que tem uma carga catiónica de 0,01 a 1 e uma viscosidade intrínseca de > 1,0 dL/g, b) de 60 a 95% de uma mistura monomérica que contém pelo menos um monómero de vinilo e que proporciona um polímero que tem uma temperatura de formação de película de 0 a 70 °C, e água, e/ou 2) resina de poliamida epicloridrina (PAAE).

DESCRIÇÃO

"COMPOSIÇÃO DE ADITIVO PARA PRODUZIR PAPEL"

No Pedido de Publicação de Patente Internacional N° WO97/46591 é revelado um método para produzir papel que compreende adicionar à composição do papel um amido modificado preparado por meio de um processo que compreende dilatar um amido reticulado cationizado para produzir um amido cationizado reticulado dilatado com uma viscosidade inferior a 400 cps.

A invenção se refere a uma composição de aditivo para a produção de papel a ser adicionada à polpa de fibra numa etapa que precede a etapa de formação de folha da produção de papel. O aditivo melhora essencialmente a resistência da folha húmida, que é importante no que diz respeito à parte húmida da máquina de papel, uma vez que a resistência melhorada diminui as rupturas e permite a utilização de velocidades mais altas de máquina.

O componente básico na composição do aditivo é o amido, que foi modificado para melhor atender os requisitos da invenção, pela redução do seu tamanho de molécula e fazendo reagir o mesmo com um composto de azoto adequado a fim de obter uma carga catiónica adequada para o amido.

A redução do tamanho de molécula foi realizada, de preferência, utilizando oxidação, tal como oxidação com peróxido. A redução em tamanho de molécula é, de preferência, realizada de tal modo que uma suspensão de amido com uma consistência de 5% possua uma viscosidade de 10 a 400 mPas (Brookfield), de preferência 100 a 400 mPas,

e mais preferencialmente 100 a 200 mPas a uma temperatura de 60 °C. Estes valores podem ser conseguidos, por exemplo, utilizando uma quantidade de peróxido de hidrogénio de cerca de 0,02 a 0,3% com base na matéria seca do amido em condições de reacção alcalinas suaves. O grau de degradação pretendido também depende da carga catiónica do produto final, uma vez que um aumento na carga catiónica tem um efeito de diminuição da viscosidade do produto final. Uma dependência prevalece também entre o tamanho da molécula e a carga catiónica, que tem uma influência no comportamento do amido sobre a máquina de papel.

O amido, que é modificado para um nível de viscosidade apropriado é, então, processado com um composto de azoto quaternário em conformidade com a invenção de modo que o mesmo possua uma carga catiónica na gama de < 4, preferencialmente 0,36 a 2,5, mais preferencialmente 0,72 a 1,10 mEq/g. De preferência, o produto é feito utilizando um processo de cationização em solução onde o amido é introduzido no processo de cationização em forma granular e as condições do processo são seleccionadas para solubilizar totalmente o amido durante o processo. Os parâmetros essenciais para o processo neste sentido são a percentagem do amido a ser cationizado, uma alcalinidade adequada e uma temperatura elevada.

A carga alcalina adequada (NaOH) é de cerca de 1,5 - 3% da matéria seca do amido e uma temperatura adequada é de cerca de 60 a 80 °C. O teor de matéria seca da mistura de reacção deveria, de preferência, estar acima de 50% o que, entre outras coisas, proporciona um bom rendimento para o produto final. Um produto químico quaternário adequado é o

cloreto de 2,4-epoxipropil-trimetilamónio, que deve ser utilizado numa quantidade de cerca de 10 a 40% do amido.

Para além do componente básico a composição de aditivo contém pelo menos um componente adicional, por meio do qual as propriedades do componente básico, que, como tal, são vantajosas para o processo de produção de papel, podem ser modificadas na direcção do sentido do efeito desejado, e/ou proporcionar uma composição, na qual o efeito sinérgico dos componentes proporciona propriedades claramente diferentes das propriedades do componente básico.

Um componente adicional possível é uma dispersão polimérica à base de amido que contém um copolímero enxertado de amido e monómeros, subsequentemente chamado componente de enxerto. Este componente contém, calculado como peso seco do produto, o seguinte

- a) de 5 a 40% de amido que tem uma carga catiónica de 0,01 a 1 e uma viscosidade intrínseca de $> 1,0$ dL/g,
- b) de 60 a 95% de uma mistura monomérica que contém pelo menos um monómero de vinilo e que proporciona um polímero que tem uma temperatura de formação de película de 0 a 70 °C, e água.

A composição pormenorizada do referido componente de enxerto e a sua preparação foi revelada na Patente Europeia EP 1 165 642 B1, data de prioridade de 5 de Fevereiro de 1999.

Um outro componente alternativo para a composição aditiva é a resina poliamida epicloridrina (PAAE) utilizada como

uma resina de resistência húmida na indústria de papel, a qual, a seguir será chamada o componente de resina.

A composição de aditivo pode ser produzida a partir desses componentes alternativamente dependendo da utilização pretendida, de tal modo que seja o componente de enxerto ou o de resina, ou ambos, são adicionados ao componente básico.

As razões quantitativas entre o componente básico e o componente de enxerto podem ser escolhidas numa gama de 30 a 70/70 a 30%, preferencialmente 40 a 60/60 a 40%.⁸ Uma composição que contém partes iguais é especialmente preferida.

Em correspondência, as razões quantitativas entre o componente básico e o componente de resina podem variar nas gamas de 25 a 75/75 a 25%, preferencialmente 40 a 60/60 a 40%. Neste caso, do mesmo modo, uma composição que contém partes iguais é especialmente preferida.

No caso do aditivo ser composto de todos os três componentes, as proporções dos componentes podem estar dentro das gamas:

Componente básico	10 a 50%, preferivelmente	20 a 40%
Componente de enxerto	10 a 50%, preferivelmente	20 a 40%
Componente de resina	10 a 50%, preferivelmente	20 a 40%

de tal modo que a composição forme 100%.

Foi observado que podem ser obtidos resultado vantajosos com a composição de aditivo de acordo com invenção, por

exemplo, de modo que o componente básico juntamente com o componente de enxerto tenham levado a uma retenção melhorada na máquina de papel. Foi observado que as características de impressão de um papel produzido pela utilização desta composição de aditivo melhoraram, como também foram observadas características de resistência melhoradas e estabilidade dimensional melhorada.

O componente básico e o componente de resina diminuem a tendência de formação de fiapos do papel fabricado. Foram observadas uma retenção melhorada e uma remoção de água melhorada como efeitos vantajosos na etapa de fabrico. Foi também observado que o aditivo tem propriedades fixadoras, o que é de importância do ponto de vista da remoção de substâncias prejudiciais da circulação.

Foi observado que a resistência da folha na etapa húmida aumentou especialmente com a composição de aditivo que em adição ao componente básico inclui tanto um componente de enxerto como um de resina.

A operacionalidade da invenção está ilustrada com o seguinte exemplo.

Exemplo 1

Papel para jornal foi produzido numa máquina de papel em escala piloto, do qual a matéria prima da fibra consistia em 50% de madeira moída a pressão, e 50% de pasta termomecânica, que tinha sido branqueada com ditionita. Na execução do teste, a composição de aditivo numa quantidade de 1, 2 e 3 kg/t de papel (seco/seco) foi adicionada à pasta antes da formação da folha.

O componente básico da composição do aditivo utilizado nos testes foi amido afinado, que tinha sido cationizado utilizando 25%, calculado a partir da quantidade de amido do produto químico de cationização cloreto de 2,3-epoxipropil-trimetilamónio.

Como um segundo componente adicional, o componente de enxerto, a ser combinado com este componente básico foi utilizada uma composição que contém 20% de amido, com uma carga catiónica de aproximadamente 0,05 e uma viscosidade intrínseca de 3 a 15 dL/g, 19% de acrilonitrilo, 30% de acrilato de butilo, 31% de estireno e água.

Como segundo componente adicional, foi utilizado o componente de resina, a resina de poliamida epicloridrina (PAAE).

Os resultados do teste obtidos são dados na Tabela I no apêndice 1 deste.

A referência no teste foi um aditivo que era o mesmo que o componente básico da composição de aditivo de acordo com a invenção, e está indicado na Tabela com o símbolo "15".

O símbolo "S" na Tabela significa uma composição de aditivo que contém 50% do componente básico, 15 e 50% do componente de enxerto. O símbolo "P", por sua vez, significa uma composição de aditivo que contém 50% do componente básico e 50% do componente de resina. O símbolo "SP", por sua vez, significa uma composição que contém 1/3 do componente básico, 1/3 do componente de enxerto e 1/3 do componente de resina.

A resistência da folha húmida foi medida e baseado nela foi derivado o efeito do componente de aditivo sobre a resistência, levando em conta o efeito do teor de matéria seca da folha sobre a resistência da folha. A relação entre o teor de matéria seca e a resistência está revelado no gráfico em conexão com a Tabela I.

Com base nos resultados do teste pode ser deduzido que todas as composições S, P e SP aumentaram a resistência da folha húmida, e destas a composição SP é a melhor.

O desenvolvimento da resistência da folha húmida tal como obtido a partir dos resultados do teste também é revelado como um gráfico de acordo com o apêndice 2. Os símbolos 15, S, P e SP correspondem às composições definidas acima.

Lisboa, 17 de Dezembro de 2010

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de aditivo para produzir papel, a ser adicionado à pasta antes da formação da folha, a referida composição contendo como seu componente básico um componente feito de amido, cujo peso molecular foi reduzido para obter um nível de viscosidade de 10 a 400 mPas (5%, 60 °C, Brookfield) e que foi cationizado por cationização em solução utilizando um composto de azoto quaternário para uma carga de < 4 mEq/g e pelo menos um componente adicional, que é
 - 1) uma dispersão polimérica à base de amido que contém amido e um copolímero de enxerto monomérico, calculado no teor de matéria seca do produto
 - a) de 5 a 40% de amido que tem uma carga catiónica de 0,01 a 1 e uma viscosidade intrínseca de > 1,0 dL/g,
 - b) de 60 a 95% de uma mistura monomérica que contém pelo menos um monómero de vinilo e que proporciona um polímero que tem uma temperatura de formação de película de 0 a 70 °C, e água.
 - 2) resina de poliamida epicloridrina (PAAE).
2. Composição de aditivo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada pelo fato** de no amido do componente básico, o peso molecular ter sido reduzido para obter um nível de viscosidade de 100 a 400 mPas (5%, 60 °C, Brookfield).
3. Composição de aditivo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizada pelo fato** de no amido do

componente básico, o peso molecular ter sido reduzido para obter um nível de viscosidade de 100 a 200 mPas (5%, 60 °C, Brookfield).

4. Composição de aditivo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores 1 a 3, **caracterizada pelo fato** de o amido do componente básico ter sido cationizado a um nível de carga de 0,36 a 2,5 mEq/g.
5. Composição de aditivo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores 1 a 3, **caracterizada pelo fato** de o amido do componente básico ter sido cationizado a um nível de carga de 0,72 a 1,10 mEq/g.
6. Composição de aditivo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores 1 a 5, **caracterizada pelo fato** de as razões quantitativas entre o componente básico e o componente 1) estarem na gama de 30 a 70/70 a 30%, preferencialmente 40 a 60/60 a 40%, mais preferencialmente sendo em partes iguais.
7. Composição de aditivo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores 1 a 5, **caracterizada pelo fato** de as razões quantitativas entre o componente básico e o componente 2) estarem na gama de 25 a 75/75 a 25%, especialmente 40 a 60/60 a 40%, mais preferencialmente sendo em partes iguais.
8. Composição de aditivo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores 1 a 5, **caracterizada pelo fato** de as razões quantitativas entre o componente básico e os componentes 1) e 2) serem na gama de:

Componente básico	10 a 50%, preferivelmente	20 a 40%
Componente de enxerto	10 a 50%, preferivelmente	20 a 40%
Componente de resina	10 a 50%, preferivelmente	20 a 40%

de tal modo que a composição forme 100%.

9. Método para aumentar a resistência de uma folha húmida, por meio da adição de suspensão de fibra antes da formação de folha qualquer das composições de acordo com as reivindicações anteriores 1 a 8.
10. Método de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado pelo fato** da composição que aumenta a resistência húmida ser adicionada numa quantidade de 1,0 a 3,0 kg/t.
11. Utilização da composição de aditivo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8 para aumentar a resistência da folha húmida no fabrico de papel.

Lisboa, 17 de Dezembro de 2010

#

1/2

Figura 1**Tabela 1**

Aditivo	Dose (kg/t)	Teor de matéria seca (%)	Resistência de folha húmida N/m	Efeito do aditivo, N/m
15	1	31,6	65,73	1,83
15	2	30,4	57,51	-1,18
15	3	33,8	72,81	-0,64
S	1	33,6	78,14	5,55
S	2	29,9	64,27	7,75
S	3	29,6	65,08	9,86
P	1	28,2	59,22	10,08
P	2	30,0	75,82	18,86
P	3	29,3	66,79	12,85
SP	1	27,8	72,41	24,63
SP	2	25,0	62,11	27,04
SP	3	26,1	60,99	21,10



