



República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial



(11) BR 112018007308-3 B1

(22) Data do Depósito: 12/10/2015

(45) Data de Concessão: 07/03/2023

(54) Título: MÉTODO PARA AUMENTAR O DESEMPENHO DE DRENAGEM DE UMA PASTA DE POLPA E PRODUTO DE PAPEL

(51) Int.Cl.: D21H 17/37; D21H 11/18; D21H 17/38; D21H 21/10.

(30) Prioridade Unionista: 12/10/2015 US 14/880,873.

(73) Titular(es): SOLENIS TECHNOLOGIES, L.P.; UPM-KYMMENE CORPORATION.

(72) Inventor(es): JOHN C. HARRINGTON; KATE MARRITT LUSVARDI; FUSHAN ZHANG.

(86) Pedido PCT: PCT US2015055155 de 12/10/2015

(87) Publicação PCT: WO 2017/065740 de 20/04/2017

(85) Data do Início da Fase Nacional: 12/04/2018

(57) Resumo: MÉTODO DE AUMENTO DE DESEMPENHO DE DRENAGEM DE UMA PASTA DE POLPA DURANTE A FABRICAÇÃO DE PRODUTOS DE PAPEL E PRODUTOS DO MESMO. Um método para aumentar o desempenho de drenagem de uma pasta de polpa durante a fabricação de produtos de papel através da adição de (a) pelo menos uma celulose microfibrilada e de (b) pelo menos um polímero associativo ou pelo menos um copolímero ramificado ou reticulado à pasta de polpa. Esta adição ocorre antes da etapa de desidratação onde a pasta de polpa é formada em um tapete fibroso.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para “**MÉTODO PARA AUMENTAR O DESEMPENHO DE DRENAGEM DE UMA PASTA DE POLPA E PRODUTO DE PAPEL**”.

REFERÊNCIA CRUZADA AOS PEDIDOS RELACIONADOS /
INCORPORAÇÃO POR DECLARAÇÃO DE REFERÊNCIA

[001] Este pedido reivindica prioridade para o Patente U.S. No. de série 14/880.873, depositado em 12 de outubro de 2015. A sua totalidade é aqui expressamente incorporada por referência.

CAMPO

[002] Os conceitos da invenção agora divulgados e/ou reivindicados referem-se de uma forma geral a um método de aumento do desempenho de drenagem de uma pasta de polpa durante a fabricação de produtos de papel através da adição de (a) pelo menos uma celulose microfibrilada e (b) pelo menos um polímero associativo ou pelo menos um copolímero ramificado ou reticulado à pasta de polpa. Esta adição ocorre antes da etapa de desidratação, onde a pasta de polpa é formada em uma esteira fibrosa.

ANTECEDENTES

[003] O aumento do desempenho de drenagem de uma máquina de papel é um dos parâmetros mais críticos do processo de fabricação de papel. A produtividade de uma máquina de papel utilizada no processo de fabricação de papel é normalmente determinada pela taxa de drenagem de água de uma pasta fluida compreendendo a fibra de papel (isto é, a “pasta de polpa”, “estoque de polpa” ou “suprimento”) em um fio de formação. A taxa de drenagem de água de uma pasta de polpa também é referida simplesmente como “desempenho de drenagem”. À medida que a taxa de desempenho de drenagem aumenta, a produtividade de uma fábrica de papel é aumentada em termos de área e tonelagem de papel capaz de ser produzido em um determinado período de tempo. Um melhor desempenho de drenagem

pode: (i) permitir que as máquinas de papel funcionem mais rápido, (ii) diminuir a quantidade de vapor necessária para remover a água no final seco do processo de fabricação de papel e/ou (iii) permitir que o papel tendo pesos de base mais pesados seja produzido.

[004] Recentemente, houve várias tentativas de melhorar o desempenho de drenagem para o processo de fabricação de papel. Por exemplo, as Patentes U.S. Nos. 4.388.150, 4.753.710 e 5.185.206 descrevem o uso da combinação de materiais inorgânicos (intitulados “micropartículas” ou “micropartículas inorgânicas”) e polímeros naturais ou sintéticos solúveis em água de alto peso molecular para fornecer melhor retenção e eficácia de drenagem em comparação com os polímeros solúveis em água de elevado peso molecular convencionais.

[005] As Patentes U.S. Nos. 7.250.448 e 7.396.874 divulgam métodos de produção e/ou uso de polímeros associativos para fornecer desempenho melhorado de retenção e drenagem no processo de fabricação de papel. Estes polímeros associativos podem ser preparados por vários métodos diferentes.

[006] As Patentes U.S. Nos. 5.167.766, 5.171.808, 5.274.055, 6.310.157 e 7.250.448 divulgam métodos de produção e/ou uso de (co)polímeros ramificados ou reticulados para fornecer melhor desempenho de retenção e drenagem no processo de fabricação de papel. Estes (co)polímeros ramificados ou reticulados podem ser produzidos por vários métodos diferentes.

[007] As Patentes U.S. Nos. 6.395.134, 6.391.156 e 6.524.439 divulgam um aumento adicional no desempenho de retenção e drenagem para processos de fabricação de papel através da adição de uma combinação das micropartículas inorgânicas acima referidas e polímeros ramificados ou reticulados na pasta de polpa durante o processo de fabricação de papel.

[008] As Patentes U.S. Nos. 6.602.994 e 8.764.939, assim como

as WO 2013/072550 e WO 2012/098296, divulgam o uso de vários polímeros celulósicos modificados como auxiliares de drenagem, opcionalmente com polímeros catiônicos. Em particular, é divulgado a esse respeito o uso e/ou a fabricação de carboximetilcelulose microfibrilada (também referida como carboximetilcelulose nanofibrilada) para melhorar o desempenho de drenagem de uma pasta de polpa.

[009] No entanto, apesar de todas as melhoras que foram feitas para o desempenho de drenagem das pastas fluidas de polpa, ainda existe uma necessidade de melhora adicional a fim de aumentar a produtividade total do processo de fabricação de papel. Descobriu-se inesperadamente que a adição (a) de pelo menos uma celulose microfibrilada e (b) pelo menos um polímero associativo ou pelo menos um copolímero ramificado ou reticulado a uma pasta de polpa aumenta o desempenho de drenagem da pasta de polpa, o que pode levar a um aumento da produtividade para o processo de fabricação de papel.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[0010] Antes de explicar pelo menos uma modalidade dos conceitos da invenção agora divulgados e/ou reivindicados com detalhes, deve ficar entendido que os conceitos da invenção agora divulgados e/ou reivindicados não são limitados em sua aplicação aos detalhes da construção e da disposição dos componentes ou etapas ou metodologias apresentadas na seguinte descrição ou ilustradas nos desenhos. Os conceitos da invenção agora divulgados e/ou reivindicados são capazes de outras modalidades ou de serem praticados ou realizados de várias maneiras. Da mesma forma, deve ficar entendido que a fraseologia e a terminologia aqui empregadas são para o propósito de descrição e não devem ser consideradas como limitativas.

[0011] A menos que aqui definido de outra forma, os termos

técnicos utilizados em conexão com os conceitos da invenção divulgados e/ou reivindicados terão os significados que são comumente compreendidos por aqueles de habilidade prática na técnica. Além disso, a não ser que de outra maneira requerida pelo contexto, os termos no singular incluirão a pluralidade e os termos no plural incluirão o singular.

[0012] Todas as patentes, pedidos de patente publicados e publicações não patenteadas mencionadas no relatório descritivo são indicativas do nível de habilidade daqueles versados na técnica aos quais os conceitos da invenção agora divulgados e/ou reivindicados pertencem. Todas as patentes, pedidos de patente publicados e publicações não patenteadas referenciadas em qualquer parte deste pedido, são aqui expressamente incorporadas por referência na sua totalidade na mesma medida como se cada patente individual ou publicação fosse específica e individualmente indicada para ser incorporada por referência.

[0013] Todos os artigos e/ou métodos aqui divulgados podem ser criados e executados sem experimentação indevida à luz da presente divulgação. Embora os artigos e os métodos dos conceitos da invenção agora divulgados e/ou reivindicados tenham sido descritos em termos das modalidades preferidas, será evidente para aqueles de habilidade prática na técnica que variações podem ser aplicadas aos artigos e/ou métodos e nas etapas ou na sequência das etapas do método aqui descrito sem se afastar do conceito, espírito e escopo dos conceitos da invenção agora divulgados e/ou reivindicados. Todos esses substitutos e modificações semelhantes evidentes para aqueles versados na técnica, dado os conceitos da invenção agora divulgados e/ou reivindicados, são considerados dentro do espírito, escopo e conceito dos conceitos da invenção agora divulgados e/ou reivindicados.

[0014] Conforme utilizado de acordo com a presente divulgação, os

seguintes termos, salvo indicação em contrário, devem ser entendidos como tendo os seguintes significados.

[0015] O uso da palavra “um” ou “uma” quando utilizada em conjunto com o termo “compreendendo” pode significar “um”, mas também é consistente com o significado de “um ou mais”, “pelo menos um”, e “um ou mais do que um”. O uso do termo “ou” é utilizado para significar “e/ou”, a menos que explicitamente indicado para se referir a alternativas apenas se as alternativas forem mutuamente exclusivas, embora a divulgação suporte uma definição que se refere apenas alternativas e “e/ou”. Ao longo deste pedido, o termo “cerca de” é utilizado para indicar que um valor inclui a variação inerente de erro para o dispositivo de quantificação, o método que é empregado para determinar o valor ou a variação que existe entre os objetos de estudo. Por exemplo, mas não por meio de limitação, quando o termo “cerca de” é utilizado, o valor designado pode variar em mais ou menos doze por cento, ou onze por cento, ou dez por cento, ou nove por cento, ou oito por cento, ou sete por cento, ou seis por cento, ou cinco por cento, ou quatro por cento, ou três por cento, ou dois por cento ou um por cento. O uso do termo “pelo menos um” será compreendido como incluindo um, bem como qualquer quantidade de mais do que um, incluindo, mas não limitado a 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 100, etc. O termo “pelo menos um” pode se estender até 100 ou 1.000 ou mais, dependendo do termo ao qual ele está ligado. Além disso, as quantidades de 100/1000 não devem ser consideradas limitativas, pois limites mais baixos ou mais altos também podem produzir resultados satisfatórios. Além disso, o uso do termo “pelo menos um de X, Y e Z” será entendido como incluindo X isoladamente, Y isoladamente e Z isoladamente, assim como qualquer combinação de X, Y e Z. O uso da terminologia do número ordinal (ou seja, “primeiro”, “segundo”, “terceiro”, “quarto”, etc.) é apenas para o propósito de diferenciar entre dois ou mais itens e, a

não ser que de outra maneira mencionada, não implica qualquer sequência ou ordem ou importância de um item sobre outro ou qualquer ordem de adição.

[0016] Como usado aqui, as palavras “compreendendo” (e qualquer forma de compreendendo, tal como “compreendem” e “compreende”), “tendo” (e qualquer forma de tendo, como “ter” e “tem”), “incluindo” (e qualquer forma de incluindo, tal como “inclui” e “incluir”) ou “contendo” (e qualquer forma de contendo, tal como “contém” e “conter”), são inclusivas ou abertas e não excluem os elementos adicionais não citados ou etapas de método. O termo “ou suas combinações” como aqui utilizado refere-se a todas as permutações e combinações dos itens listados que precedem o termo. Por exemplo, “A, B, C, ou suas combinações” pretende incluir pelo menos um de: A, B, C, AB, AC, BC ou ABC e, se a ordem for importante em um contexto particular, também BA, CA, CB, CBA, BCA, ACB, BAC ou CAB. Continuando com este exemplo, expressamente incluídas são as combinações que contêm repetições de um ou mais itens ou termos, tais como BB, AAA, AAB, BBC, AAABCCCC, CBBAAA, CABABB, e assim por diante. O especialista versado compreenderá que tipicamente não há limite no número de itens ou termos em qualquer combinação, a não ser que de outra maneira fique claro a partir do contexto.

[0017] Como usado aqui, o termo “substancialmente” significa que o evento ou a circunstância subsequentemente descrita ocorre completamente ou que o evento ou a circunstância subsequentemente descrito ocorre em grande parte ou grau. Por exemplo, quando associado a um evento ou circunstância particular, o termo “substancialmente” significa que o evento ou a circunstância subsequentemente descrito ocorre pelo menos 80 % do tempo, ou pelo menos 85 % do tempo, ou pelo menos 90 % do tempo ou pelo menos 95 % do tempo.

[0018] Embora o termo "celulose microfibrilada" seja conhecido das pessoas de habilidade prática na técnica e tenha sido bem descrito na literatura, para propósitos dos conceitos da invenção agora divulgados e/ou reivindicados, a celulose microfibrilada é definida como celulose consistindo de microfibrilas na forma de microfibrilas de celulose isoladas e/ou feixes de microfibrilas de celulose, ambos derivados de uma matéria-prima de celulose.

[0019] A relação de aspecto das microfibrilas é tipicamente elevada e o comprimento das microfibrilas individuais pode ser de mais do que um micrômetro e o diâmetro pode estar dentro de uma faixa de 5 a 60 nm com um diâmetro médio numérico menor do que 20 nm. O diâmetro dos feixes de microfibrila pode ser maior do que 1 micron, no entanto, é geralmente menor do que um.

[0020] Em um exemplo não limitativo, a celulose microfibrilada pode compreender pelo menos parcialmente a nanocelulose. A nanocelulose pode compreender principalmente fibrilas de tamanho nano tendo um diâmetro que é menor do que 100 nm e um comprimento que pode estar na faixa de microns ou menor. As microfibrilas menores são semelhantes às assim chamadas fibrilas elementares, cujo diâmetro é tipicamente de 2 a 4 nm. Evidentemente, as dimensões e estruturas das microfibrilas e dos feixes de microfibrila dependem das matérias-primas utilizadas, além dos métodos de produção da celulose microfibrilada. Todavia, espera-se que uma pessoa com habilidade prática na técnica compreenda o significado de "celulose microfibrilada" no contexto dos conceitos da invenção agora divulgados e/ou reivindicados.

[0021] Como aqui utilizado, "celulose microfibrilada" pode ser empregada alternadamente com "celulose microfibrilar", "celulose nanofibrilada", "celulose de nanofibrila", "nanofibras de celulose", "celulose fibrilada em nanoescala", "microfibrilas de celulose" e/ou simplesmente como "MFC". Adicionalmente, como aqui utilizado, os

termos listados acima que são intercambiáveis com “celulose microfibrilada” podem se referir à celulose que foi completamente microfibrilada ou celulose que foi substancialmente microfibrilada, mas ainda contém uma quantidade de celulose microfibrilada em níveis que não interferem com os benefícios da celulose microfibrilada como descrito e/ou como aqui reivindicado.

[0022] Como aqui utilizado, o termo "copolímero" é definido como uma composição polimérica compreendendo duas ou mais unidades monoméricas diferentes.

[0023] Como aqui utilizado, os termos "polímero associativo" ou "copolímero associativo" são definidos como um ou mais polímeros fornecidos por uma quantidade eficaz de pelo menos um tensoativo de emulsificação selecionado de tensoativos poliméricos de dibloco e tribloco, em que a relação de tensoativo de dibloco ou tribloco para monômero é de pelo menos cerca de 0,03 e o pH é ajustado para cerca de 2 a cerca de 7 e em que nenhum agente de ligação cruzada adicional é adicionado ao sistema, e em que dito polímero associativo possui uma constante de Huggins (k') determinada em NaCl 0,01 M maior do que 0,75; e possui um módulo de armazenamento (G') de 1,5 % em peso de solução polimérica ativa em 4,6 Hz maior do que 175 Pa.

[0024] A expressão "copolímero ramificado ou reticulado" como aqui utilizada é direcionada a um ou mais copolímeros compreendendo pelo menos um monômero não iônico, pelo menos um monômero iônico e um agente de ramificação ou reticulação.

[0025] Os termos “ativos” e “sólidos ativos” como aqui utilizados são definidos como a porcentagem em peso não volátil de uma composição (por exemplo, um aditivo, um reagente e/ou um produto) que é funcional. Tipicamente, os sólidos ativos, ou simplesmente "ativos", são indicados por um fabricante de uma composição. Os teores de sólidos ativos para os materiais nos exemplos aqui descritos (por exemplo, para a celulose

microfibrilada, polímero associativo e/ou copolímero ramificado ou reticulado) são fornecidos onde necessário. Em particular, o teor de sólidos ativos para a celulose microfibrilada é a quantidade de celulose seca que é subsequentemente submetida ao cisalhamento quando se forma a celulose microfibrilada utilizando o método de homogeneização bem conhecido. Adicionalmente, o teor de sólidos ativos para o polímero associativo ou para o copolímero ramificado ou reticulado é a quantidade de polímero polimerizado em uma composição ou produto final. No entanto, o teor de sólidos ativos para o polímero associativo ou copolímero ramificado ou reticulado não corresponde à quantidade total de material não volátil em uma composição ou produto final devido, por exemplo, aos tensoativos que também estão presentes na composição ou produto final.

[0026] Voltando agora aos conceitos da invenção agora divulgados e/ou reivindicados, certas modalidades são direcionadas a um método de fabricação de produtos de papel, em que se descobriu que o método aumenta inesperadamente o desempenho de drenagem de uma pasta de polpa durante o processo de fabricação de papel. Certas outras modalidades dos conceitos da invenção agora divulgados e/ou reivindicados são direcionadas a um ou mais produtos de papel que foram produzidos pelo método atualmente divulgado e/ou reivindicado.

[0027] Em uma modalidade, os conceitos da invenção agora divulgados e/ou reivindicados são direcionados a um método de fabricação de produtos de papel compreendendo a adição de (a) pelo menos uma celulose microfibrilada e (b) pelo menos um polímero associativo ou pelo menos um copolímero ramificado ou reticulado a uma pasta de polpa. Os produtos de papel podem ser selecionados do grupo que consiste em papel, papelão e/ou cartão. Os produtos de papel também podem ser qualquer outro produto de papel produzido de acordo com os métodos divulgados e/ou reivindicados, conforme

determinado por uma pessoa de habilidade prática na técnica.

[0028] A pasta de polpa pode compreender polpa obtida de uma variedade de fontes incluindo, por exemplo, mas sem limitação, materiais à base de madeira, materiais à base de plantas e/ou produtos de papel reciclados. Em uma modalidade, a pasta de polpa compreende a polpa obtida de fontes de madeira. A pasta de polpa pode compreender a polpa obtida utilizando pelo menos um de um processo mecânico, um processo termomecânico, um processo mecânico termoquímico e/ou um processo químico. O processo químico pode incluir, por exemplo, mas sem limitação, o processo kraft e/ou o processo sulfito.

Celulose Microfibrilada

[0029] A pelo menos uma celulose microfibrilada pode ser formada de uma ou mais matérias-primas contendo celulose incluindo, por exemplo, mas sem limitação, (a) matérias-primas à base de madeira como madeiras rijas e/ou madeiras macias, (b) matérias-primas como resíduos agrícolas, gramíneas, palha, casca, cariopses, legumes, algodão, milho, trigo, aveia, centeio, cevada, arroz, linho, cânhamo, abacá, sisal, kenaf, juta, rami, bagaço, bambu, cana, algas, fungos e/ou suas combinações, e/ou (c) fibras recicladas, por exemplo, mas sem limitação, de jornais e/ou outros produtos de papel.

[0030] Em uma modalidade, a pelo menos uma celulose microfibrilada é produzida a partir de fiapos de algodão. Os fiapos de algodão geralmente contêm uma maior pureza de celulose e possuem um peso molecular mais elevado de celulose em suas fibras. Em outra modalidade, a pelo menos uma celulose microfibrilada é produzida a partir da polpa de madeira. A polpa de madeira pode ser produzida por um processo mecânico e/ou químico. Em uma modalidade, a polpa de madeira é produzida pelo processo de polpação kraft de tal modo que pelo menos uma parte da lignina e outras impurezas provenientes da

fonte da polpa de madeira são removidas.

[0031] Em uma modalidade, a polpa de madeira utilizada para produzir a pelo menos uma celulose microfibrilada é de uma árvore de madeira macia. Geralmente, as fibras de árvores de madeira macia possuem um peso molecular mais elevado do que as fibras de árvores de madeira rija e/ou produtos de papel reciclado.

[0032] A pelo menos uma celulose microfibrilada pode ser produzida por qualquer método de redução do tamanho de partícula de polissacarídeos como deve ser conhecido de uma pessoa de habilidade prática na técnica. No entanto, os métodos para reduzir o tamanho de partícula enquanto se preserva uma elevada relação de aspecto no polissacarídeo são preferidos. Em particular, a pelo menos uma celulose microfibrilada pode ser produzida por um método selecionado do grupo que consiste em trituração; aplicação de energia sonora; homogeneização; misturador de impacto; calor; explosão a vapor; ciclo de pressurização-despressurização; ciclo de congelamento e descongelamento; impacto; trituração (tal como um triturador de discos); bombeamento; mistura; ultrassom; explosão de micro-ondas e/ou moagem. Várias combinações destas também podem ser utilizadas, tais como moagem seguida de homogeneização. Em uma modalidade, a pelo menos uma celulose microfibrilada formada por submeter uma ou mais matérias-primas contendo celulose a uma quantidade suficiente de cisalhamento em uma suspensão aquosa de tal modo que uma parte das regiões cristalinas das fibras de celulose na uma ou mais matérias-primas contendo celulose seja fibrilada.

[0033] Em uma modalidade, a pelo menos uma celulose microfibrilada pode ser produzida por qualquer um dos métodos acima citados na presença de um ou mais dos polímeros associativos descritos mais adiante. Alternativa e/ou adicionalmente, a pelo menos uma celulose microfibrilada pode ser produzida por qualquer um dos

métodos acima citados antes da mistura com um ou mais dos polímeros associativos descritos aqui posteriormente.

[0034] A celulose microfibrilada pode estar na forma de pelo menos uma de uma dispersão (por exemplo, em um gel ou forma gelatinosa), uma dispersão diluída e/ou em uma suspensão.

Celulose Microfibrilada Derivada

[0035] Em uma modalidade, a celulose microfibrilada pode ser uma celulose microfibrilada derivada, em que as fibras de celulose microfibriladas da celulose microfibrilada derivada possuem uma carga aniônica e/ou catiônica. A celulose microfibrilada derivada pode ser produzida através da (a) derivação de uma celulose microfibrilada e/ou (b) fibrilação de uma celulose que já foi derivada. Em outra modalidade, a celulose de uma ou mais matérias-primas contendo celulose pode ser fibrilada e derivada substancialmente ao mesmo tempo.

[0036] O grau de funcionalização da celulose derivada (ou celulose microfibrilada derivada) é referido como o grau de substituição, ou "DS", que é o número médio de funcionalizações por unidade de β -anidroglicose de uma cadeia de celulose. Em outras palavras, o grau de funcionalização, como aqui utilizado, é a quantidade de substituintes aniônicos e/ou catiônicos presentes na celulose e o grau de substituição é o número médio de substituintes aniônicos e/ou catiônicos por unidade de β -anidroglicose de uma cadeia de celulose. Os métodos de determinação do DS de uma celulose derivada e/ou celulose microfibrilada derivada são divulgados na US 6.602.992, que é aqui incorporada por referência na sua totalidade.

[0037] O DS da celulose derivada pode estar na faixa de cerca de 0,02 a 0,5, ou de cerca de 0,03 a cerca de 0,4, ou de cerca de 0,05 a cerca de 0,35, ou de cerca de 0,1 a cerca de 0,35, ou de cerca de 0,1 a cerca de 0,25. Sem intenção de ser limitado a uma teoria em particular, prevê-se que (i) um valor de DS abaixo dessa faixa forneça densidade

insuficiente de funcionalização para aumentar a suscetibilidade da celulose ao cisalhamento durante a fibrilação e (ii) um valor de DS acima dessa faixa torna a celulose na sua maior parte ou totalmente solúvel em água, impedindo assim a formação de uma dispersão.

[0038] Qualquer processo adequado pode ser utilizado para colocar os substituintes na celulose. Como aqui utilizado, um "processo de derivação" refere-se ao processo geral pelo qual a celulose (ou celulose microfibrilada) é modificada para ter substituintes aniônicos e/ou catiônicos de tal modo que um DS na faixa de cerca de 0,02 a 0,5, ou de cerca de 0,03 a cerca de 0,4, ou de cerca de 0,05 a cerca de 0,35, ou de cerca de 0,1 a cerca de 0,35, ou de cerca de 0,1 a cerca de 0,25 seja alcançado. O processo de derivação pode ser devido a (i) uma reação química que resulta na formação de ligação covalente entre a celulose e o substituinte aniônico e/ou catiônico e/ou (ii) uma adsorção física.

[0039] Em uma modalidade não limitativa, a celulose da uma ou mais matérias-primas contendo celulose pode ser derivada para fornecer as fibras de celulose com uma carga total antes da fibrilação das fibras de celulose de modo a produzir uma celulose microfibrilada aniônica e/ou catiônica. Sem intenção de ser limitado por uma teoria particular, prevê-se que a celulose derivada tendo uma carga aniônica ou catiônica (i) requer menos energia para o cisalhamento e é desse modo mais suscetível à microfibrilação, e/ou (ii) gera uma repulsão eletrostática entre os componentes com carga semelhante sobre uma dada fibra de celulose criando rupturas na cristalinidade das porções da fibra, estimulando assim a microfibrilação das fibras de celulose.

[0040] Em uma modalidade, a celulose é tratada com uma base antes da adição de um ou mais reagentes de derivação. Em um exemplo não limitativo, a base pode ser hidróxido de sódio. Sem pretender ser limitado a uma teoria particular, prevê-se que o tratamento da celulose

com uma base faz com que os feixes de fibra na celulose intumescam, o que por sua vez expõe partes das fibras de celulose que podem ser funcionalizadas. O tempo, a temperatura e a quantidade de base são todos fatores que podem afetar a funcionalização e a subsequente suscetibilidade da celulose ao cisalhamento para formar celulose microfibrilada derivada.

[0041] Em uma modalidade, uma carga catiônica para a celulose pode ser obtida (isto é, um ou mais substituintes catiônicos podem ser adicionados à celulose) mediante o tratamento da celulose com pelo menos um reagente de derivação catiônico reativo. O reagente de derivação catiônica pode incluir, por exemplo, mas sem limitação, cloreto de 2-dimetilamino etila, cloreto de 2-dietilamino etila, cloreto de 3-dimetilamino propila, cloreto de 3-dietilamino propila, cloreto de 3-cloro-2-hidroxiopropil trimetilamônio e suas combinações. Em uma modalidade, o reagente de derivação catiônica é cloreto de 3-cloro-2-hidroxiopropil trimetilamônio.

[0042] Em uma modalidade, uma carga aniônica para a celulose pode ser obtida (isto é, um ou mais substituintes aniônicos podem ser adicionados à celulose) através da oxidação direta da celulose com um agente oxidante. A oxidação geralmente ocorre na posição C-6 da unidade β -anidroglicose da celulose. Em uma modalidade, o agente oxidante pode ser solúvel em água ou em um ou mais solventes orgânicos.

[0043] O agente oxidante pode ser um ou mais N-óxidos. O N-óxido pode ser, por exemplo, mas sem limitação, (2,2,6,6-Tetrametilpiperidin-1-il)oxila, de outro modo referido simplesmente como "TEMPO".

[0044] Em outra modalidade, uma carga aniônica para a celulose pode ser obtida pela reação de uma suspensão de celulose com um ou mais reagentes de derivação aniônicos incluindo, por exemplo, mas sem limitação, ácido cloroacético, ácido dicloroacético, ácido bromoacético,

ácido dibromoacético, seus sais e/ou suas combinações. Em uma modalidade, o reagente de derivação aniônico é o ácido cloroacético. Em uma modalidade, a celulose derivada é carboximetil celulose. Um exemplo de um método para a produção de carboximetil celulose é divulgado na US 6.602.994, anteriormente aqui incorporada por referência na sua totalidade.

[0045] A quantidade total de sólidos ativos de qualquer uma das modalidades da celulose microfibrilada descrita acima pode ser adicionada à pasta de polpa na faixa de cerca de 90,72 g (0,2 lb) a cerca de 907,2g (20 lb) de sólidos ativos por tonelada de polpa seca, ou de cerca de 136,1 g (0,3 lb) a cerca de 6,804 kg (15 lb) de sólidos ativos por tonelada de polpa seca, ou de cerca de 136,1 g (0,4 lb) a cerca de 4,536 kg (10 lb). de sólidos ativos por tonelada de polpa seca, ou de cerca de 226,8 g (0,5 lb) a cerca de 2,268 kg (5 lb) de sólidos ativos por tonelada de polpa seca.

Polímero Associativo

[0046] Os polímeros associativos podem ser um copolímero solúvel em água representado pela Fórmula I abaixo:



[0047] Referindo-se à Fórmula I, B é um segmento de polímero não iônico formado a partir da polimerização de um ou mais monômeros não iônicos etilenicamente insaturados; F é um segmento de polímero aniônico, um segmento de polímero catiônico, ou combinação de segmentos de polímero aniônico e catiônico formados a partir da polimerização de um ou mais monômeros aniônicos e/ou catiônicos etilenicamente insaturados; e "co" é uma designação para um sistema de polímeros com uma disposição não especificada de dois ou mais componentes monoméricos. Deve também ficar entendido que mais do que um tipo de monômero não iônico, monômero aniônico e/ou monômero catiônico podem estar presentes na Fórmula I.

[0048] Os monômeros não iônicos etilicamente insaturados que formam o segmento de polímero B na Fórmula I podem ser, por exemplo, mas sem limitação, acrilamida; metacrilamida; N-alquilacrilamidas, tais como N-metilacrilamida; N,N-dialquilacrilamida, tal como N,N-dimetilacrilamida; acrilato de metila; metacrilato de metila; acrilonitrila; metilacetamida de N-vinila; formamida de N-vinila; N-vinil metil formamida; acetato de vinila; N-vinil metil formamida; acetato de vinila; N-vinil pirrolidona; hidroxialquil(met)acrilatos tais como hidroxietil(met)acrilato e/ou hidroxipropil(met)acrilato; e/ou quaisquer combinações destes.

[0049] Em uma modalidade, o segmento de polímero não iônico B na Fórmula I pode alternativamente, ou adicionalmente, compreender um ou mais monômeros não iônicos tendo uma natureza mais hidrofóbica, onde “mais hidrofóbica” é utilizada para indicar monômeros não iônicos tendo uma solubilidade reduzida em soluções aquosas. Em um exemplo não limitativo, os monômeros não iônicos “mais hidrofóbicos” podem ter uma tal solubilidade reduzida em soluções aquosas em que os monômeros não iônicos são insolúveis em água. Estes monômeros não iônicos “mais hidrofóbicos” também são referidos como “tensoativos polimerizáveis” e/ou “surfmers”, como seria reconhecido pelas pessoas de habilidade prática na técnica.

[0050] Os tensoativos polimerizáveis (ou “surfmers”) podem incluir, por exemplo, mas sem limitação, alquilacrilamidas e/ou monômeros etilicamente insaturados tendo pelo menos um de (a) um grupo aromático pendente e/ou um grupo alquila, e/ou (b) um éter representado pela fórmula $\text{CH}_2=\text{CR}'\text{CH}_2\text{OA}_m\text{R}$, onde (i) R' é hidrogênio ou um grupo metila, (ii) A é um polímero compreendendo um ou mais poliéteres tais como, por exemplo, mas sem limitação, óxido de etileno, óxido de propileno e/ou óxido de butileno, (iii) m é o grau de poliéter da polimerização, e (iv) R pode ser, por exemplo, mas sem limitação, um

grupo hidrofóbico selecionado do grupo que consiste em vinilalcoxilatos, alcoxilatos de alila, sulfatos de éter alil fenil poliol e/ou suas combinações. Em um exemplo não limitativo, o tensoativo polimerizável pode ser pelo menos um de metacrilato de metila, estireno, t-octil acrilamida e/ou um sulfato de éter de alil fenol poliol disponível comercialmente como Emulsogen® APG 2019 da Clariant (Frankfurt, Germany).

[0051] Em uma modalidade, F na Fórmula I é um segmento de polímero aniônico formado a partir da polimerização de um ou mais monômeros aniônicos etilicamente insaturados. Os monômeros aniônicos podem incluir, por exemplo, mas sem limitação, os ácidos e sais livres de: ácido acrílico; ácido metacrílico; ácido maléico; ácido itacônico; ácido acrilamidoglicólico; ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanossulfônico; ácido 3-alilóxi-2-hidróxi-1-propanossulfônico; ácido estirenosulfônico; ácido vinilsulfônico; ácido vinilfosfônico; ácido 2-acrilamido-2-metilpropano fosfínico e/ou suas combinações.

[0052] Em uma modalidade, F na Fórmula I é um segmento de polímero catiônico formado a partir da polimerização de um ou mais monômeros catiônicos etilicamente insaturados. Os monômeros catiônicos podem incluir, por exemplo, mas sem limitação, a base ou sal livre de: haletos de dialildialquilamônio, tais como cloreto de dialildimetilamônio; (met)acrilatos de compostos de dialquilaminoalquila, tais como, por exemplo, (met)acrilato de dimetilaminoetila, (met)acrilato de dimetilaminoetila, (met)acrilato de dimetil aminopropila, (met)acrilato de 2-hidroxidimetil aminopropila, (met)acrilato de aminoetila e/ou os seus sais e quaternários; (met)acrilamidas de N,N-dialquilaminoalquila, tais como N,N-dimetilaminoetilacrilamida e/ou os seus sais e quaternários; e/ou suas combinações.

[0053] Dependendo da composição de F, o polímero associativo pode ser um copolímero solúvel em água não iônico, catiônico, aniônico

ou anfotérico (contendo cargas tanto catiônicas quanto aniônicas).

[0054] Em uma modalidade, o polímero associativo pode ser um copolímero aniônico, em que B é um segmento de polímero não iônico como definido em qualquer uma das modalidades relevantes acima e F é um segmento de polímero aniônico como definido acima. A relação molar do monômero não iônico para monômero aniônico (isto é, B:F) pode estar na faixa de cerca de 95:5 a cerca de 5:95, ou de cerca de 75:25 a cerca de 25:75, ou de cerca de 65:35 a cerca de 35:65 ou de cerca de 60:40 a cerca de 40:60. A este respeito, as percentagens molares de B e F devem perfazer 100 %. Deve ficar entendido que mais de um tipo de monômero não iônico e/ou monômero aniônico pode estar presente em seus respectivos segmentos, B e F.

[0055] As características físicas dos copolímeros aniônicos são únicas em que (i) a sua constante de Huggins (k') determinada entre 0,0025% a 0,025% em NaCl 0,01M é maior do que 0,75, ou maior do que 0,9, ou maior do que 1,0 e (ii) o módulo de armazenamento (G') para uma solução polimérica ativa de 1,5% em peso em 4,6 Hz é maior do que 175 Pa ou maior do que 190 Pa ou maior do que 195 Pa ou maior do que 205 Pa.

[0056] Em uma modalidade, o polímero associativo é um copolímero aniônico, em que o segmento polimérico não iônico, B, compreende monômeros polimerizados de acrilamida e o segmento de polímero aniônico, F, compreende sais polimerizados (ou ácidos livres) de ácido acrílico, e a relação molar percentual do segmento de polímero não iônico para o segmento de polímero aniônico (B:F) é de cerca de 75:25 a cerca de 25:75.

[0057] Em outra modalidade, o polímero associativo pode ser um copolímero catiônico, em que B é um segmento de polímero não iônico, como descrito em qualquer uma das modalidades relevantes acima e F é um segmento de polímero catiônico como acima descrito. A relação

molar de monômero não iônico para monômero catiônico (isto é, B:F) pode estar na faixa de cerca de 99:1 a 50:50, ou de cerca de 95:5 a 50:50, ou de cerca de 95:5 a cerca de 75:25, ou de cerca de 90:10 a cerca de 65:35, ou de cerca de 85:15 a cerca de 60:40, ou de cerca de 80:20 a cerca de 50:50. A este respeito, as porcentagens molares de B e F devem totalizar 100%. Deve ficar entendido que mais de um tipo de monômero não iônico e/ou monômero catiônico pode estar presente em seus respectivos segmentos, B e F.

[0058] Em mais outra modalidade, o polímero associativo pode ser um copolímero anfotérico, em que B é um segmento de polímero não iônico como descrito em qualquer uma das modalidades relevantes acima e F é uma combinação de segmentos de polímero aniônico e catiônico formada a partir da polimerização de um ou mais monômeros aniônicos e catiônicos etilicamente insaturados, como descrito acima individualmente. A quantidade mínima de cada um dos monômeros aniônicos, catiônicos e não iônicos no copolímero anfotérico é de 1% da quantidade total de monômero utilizada para formar o copolímero anfotérico. A quantidade máxima do monômero não iônico, aniônico ou catiônico é de 98% da quantidade total de monômero utilizada para formar o copolímero anfotérico. Em uma modalidade, a quantidade mínima de qualquer um dos monômeros aniônicos, catiônicos e não iônicos é de 5%, ou 7%, ou 10% da quantidade total de monômero utilizada para formar o copolímero anfotérico. Nesse sentido, as porcentagens molares dos monômeros aniônicos, catiônicos e não-iônicos devem totalizar 100%. Deve ficar entendido que mais do que um tipo de monômero não iônico, monômero aniônico e/ou monômero catiônico pode estar presente em seus respectivos segmentos, B e F.

[0059] As características físicas dos copolímeros catiônicos e anfotéricos são únicas em que (i) sua constante de Huggins (k') determinada entre 0,0025 % em peso a 0,025 % em peso do copolímero

em NaCl 0,01M é maior do que 0,5, ou maior do que 0,6, ou maior do que 0,9, ou maior do que 1,0, e (ii) o módulo de armazenamento (G') para uma solução polimérica ativa de 1,5 % em peso em 6,3 Hz é maior do que 10 Pa, ou maior do que 25 Pa, ou maior do que 50 Pa, ou maior do que 100 Pa, ou maior do que 175 Pa, ou maior do que 200 Pa.

[0060] Em um aspecto dos conceitos da invenção agora divulgados e/ou reivindicados, os copolímeros hidrossolúveis que constituem o polímero associativo, como representado pela Fórmula I, podem ser preparados por uma técnica de polimerização em emulsão inversa (água em óleo). Uma tal técnica é conhecida daqueles de habilidade prática na técnica, como descrito, por exemplo, na Patente U.S. No. 3.284.393, e reapresentação das Patentes U.S. Nos 28.474 e 28.576, cada uma das quais é aqui incorporada por referência na sua totalidade.

[0061] O processo de polimerização da emulsão inversa (água em óleo) geralmente compreende: (1) a preparação de uma solução aquosa de um ou mais monômeros não iônicos, catiônicos e/ou aniônicos etilenicamente insaturados (exemplos não limitativos dos quais são descritos acima), (2) o contato da solução aquosa com um líquido de hidrocarboneto contendo um tensoativo de emulsificação apropriado ou uma mistura de tensoativos de emulsificação para formar uma emulsão de monômero inverso, (3) a sujeição da emulsão de monômero inverso à polimerização de radical livre e, opcionalmente, (4) a adição de um ou mais tensoativos desmembradores para aumentar a inversão da emulsão quando adicionados à água.

[0062] A polimerização da emulsão pode ser realizada de qualquer maneira conhecida por aqueles versados na arte. A iniciação pode ser efetuada com uma variedade de iniciadores térmicos incluindo compostos azo tais como azobisisobutironitrila, peróxidos orgânicos tais como peróxido de dilaurila, e outros mais. A polimerização também pode ser afetada por pares de "redox" ou redução - oxidação. Os oxidantes

podem incluir, por exemplo, mas sem limitação, peróxidos tais como peróxido de dilaurila, hidroperóxido de cumeno, peróxido de dicumila e/ou peróxido de hidrogênio, e os agentes redutores podem incluir, por exemplo, mas sem limitação, metabissulfito de sódio e/ou metais de transição tais como sulfato de cobre. A polimerização também pode ser efetuada por processos de irradiação fotoquímica, irradiação ou por radiação ionizante com uma fonte de ^{60}Co .

[0063] Os iniciadores preferidos são iniciadores térmicos solúveis em óleo. Exemplos não limitativos típicos incluem 2,2'-azobis-(2,4-dimetilpentanonitrila); 2,2'-azobisisobutironitrila (AIBN); 2,2'-azobis-(2-metilbutanonitrila); 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrila); peróxido de benzoíla e peróxido de dilaurila.

[0064] Qualquer um dos agentes de transferência de cadeia conhecidos daqueles versados na técnica pode ser utilizado para controlar o peso molecular. Estes incluem, por exemplo, mas sem limitação, álcoois alquílicos inferiores tais como isopropanol, aminas, mercaptanos tais como mercaptoetanol, fosfitos, tioácidos, álcool alílico, e outros mais.

[0065] A fase aquosa também pode compreender aditivos convencionais conforme desejado. Por exemplo, a mistura pode conter agentes quelantes, ajustadores de pH, iniciadores, agentes de transferência de cadeia como descrito acima, e/ou outros aditivos convencionais. Para a preparação dos copolímeros solúveis em água, o pH da solução aquosa está na faixa de 2 a 7, ou de 3 a 7, ou de 4 a 6.

[0066] O líquido de hidrocarboneto pode compreender hidrocarbonetos de cadeia reta, hidrocarbonetos de cadeia ramificada, hidrocarbonetos cíclicos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e/ou suas combinações.

[0067] O tensoativo de emulsificação ou a mistura de tensoativos

de emulsificação utilizados para formar a emulsão inversa impacta o polímero associativo resultante. Os tensoativos em emulsão utilizados no processo de polimerização em emulsão inversa (água em óleo) são geralmente conhecidos daqueles versados na técnica. Tais tensoativos tipicamente possuem uma faixa de valores em equilíbrio hidrófilo lipofílico (HLB) que é dependente da composição global. A escolha e a quantidade dos tensoativos de emulsificação são selecionadas de modo a produzir uma emulsão monomérica inversa para a polimerização. Um ou mais dos tensoativos de emulsão são selecionados para obter um valor específico de HLB.

[0068] Em uma modalidade, o tensoativo de emulsificação ou mistura de tensoativos de emulsificação pode compreender pelo menos um tensoativo polimérico de dibloco e/ou tribloco - também referido aqui como os “tensoativos de emulsificação primários”. Os tensoativos de emulsificação poliméricos de dibloco e tribloco, quando utilizados em quantidades necessárias, resultam em polímeros e/ou copolímeros distintos tendo características únicas, como divulgados, por exemplo, no WO 03/050152 e nas Patentes US Nos. 7.250.448 e 7.396.874, cada uma das quais é aqui incorporada por referência na sua totalidade.

[0069] Os tensoativos poliméricos de dibloco e tribloco podem incluir, por exemplo, mas sem limitação: copolímeros de dibloco e tribloco baseados em derivados de poliéster de ácidos gordos e poli[óxido de etileno], tal como Hypermer® B246SF disponível em Croda (New Castle, DE); copolímeros de dibloco e tribloco baseados em anidrido succínico de poli-isobutileno e poli[óxido de etileno]; produtos de reação de óxido de etileno e óxido de propileno com etilenodiamina; e/ou suas combinações.

[0070] Em uma modalidade, os tensoativos poliméricos de dibloco e tribloco são baseados nos derivados de poliéster de ácidos graxos e poli[óxido de etileno]. Em outra modalidade, o tensoativo de

emulsificação compreende pelo menos um tensoativo polimérico de tribloco, em que o pelo menos um tensoativo polimérico de tribloco compreende duas regiões hidrofóbicas e uma região hidrófila – isto é, o tensoativo polimérico de tribloco compreende uma estrutura hidrofóbica-hidrófila-hidrofóbica.

[0071] A quantidade de tensoativo polimérico de dibloco e/ou tribloco utilizado depende da quantidade dos monômeros utilizados para formar o polímero associativo (com base na porcentagem em peso). A relação de tensoativo polimérico de dibloco e/ou tribloco para os monómeros é de cerca de 3 a 100, ou de cerca de 4 a 100, ou de cerca de 5 a 100, ou de cerca de 6 a cerca de 100.

[0072] Em uma modalidade, um ou mais tensoativos de emulsificação adicionais, aqui referidos como "tensoativos de emulsificação secundários", podem ser adicionados juntamente com os "tensoativos de emulsificação primários" anteriormente descritos. Os "tensoativos de emulsão secundários" podem incluir, por exemplo, mas sem limitação: ésteres de ácidos graxos de sorbitano, tais como o mono-oleato de sorbitano, comercialmente disponível da Croda (New Castle, DE) sob a marca Atlas™ G-946; ésteres de ácidos graxos de sorbitano etoxilados; ésteres de ácidos graxos de sorbitano polietoxilados; óxidos de etileno e/ou adutos de óxido de propileno de alquilfenóis; óxidos de etileno e/ou adutos de óxido de propileno de álcoois de cadeia longa ou ácidos graxos; copolímeros de bloco de óxido de etileno/óxido de propileno misturados; alcanolamidas; sulfossuccinatos; e suas combinações. A relação de tensoativos de emulsificação secundários para os monômeros (com base na porcentagem em peso) é de cerca de 3 a cerca de 100, ou de cerca de 4 a cerca de 100, ou de cerca de 5 a cerca de 100 ou de cerca de 6 a cerca de 100.

[0073] Os tensoativos desmembradores são tensoativos adicionais que podem ser adicionados a uma emulsão para promover a inversão.

Os tensoativos desmembradores podem incluir, por exemplo, mas sem limitação, copolímeros de dibloco (AB) e tribloco (ABA ou BAB) de óxido de etileno (EO)/óxido de propileno (PO), álcoois etoxilados, etoxilatos de álcool, ésteres etoxilados de sorbitano, ésteres etoxilados de ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos etoxilados e ésteres etoxilados de sorbitol e ácidos gordos, e suas combinações.

[0074] A polimerização da emulsão inversa pode ser realizada de qualquer maneira conhecida daqueles versados na técnica. Exemplos de tais podem ser encontrados em muitas referências, incluindo, por exemplo, mas sem limitação, Allcock and Lampe, Contemporary Polymer Chemistry, (Englewood Cliffs, N.J., PRENTICE-HALL, 1981), capítulos de 3 a 5.

[0075] O polímero associativo pode ser fornecido à pasta de polpa em várias formas físicas incluindo: a forma de emulsão original produzida pelo processo de polimerização de emulsão inversa (água em óleo) acima descrito, tal como uma solução aquosa, sólido seco em pó e/ou na forma de dispersão. Em uma modalidade, o polímero associativo ou emulsão polimérica associativa é diluído para produzir uma solução diluída do polímero associativo compreendendo uma solução aquosa de 0,1 a 1 % em peso de polímero associativo ativo.

[0076] O polímero associativo pode ser adicionado à pasta de polpa em qualquer quantidade que seja eficaz em alcançar a floculação. Em uma modalidade, a quantidade dos polímeros associativos, como descritos acima, pode ser adicionada à pasta de polpa em uma quantidade maior do que 22,7 g (0,05 lb) de polímeros associativos ativos por tonelada de polpa seca, ou de cerca de 9,07 g (0,02 lb) a cerca de 907 g (2 lb) de polímeros associativos ativos por tonelada de polpa seca, ou de cerca de 22,7 g (0,05 lb) a cerca de 453,6 g (1 lb) de polímero associativo ativo por tonelada de polpa seca.

Copolímero Ramificado ou Reticulado

[0077] O copolímero ramificado ou reticulado pode ser um ou mais copolímeros de pelo menos um monômero não iônico, pelo menos um monômero iônico e pelo menos um agente de ramificação ou reticulação. Além disso, os monômeros iônicos podem ser pelo menos um de um monômero aniônico e/ou um monômero catiônico. O uso de monômeros tanto aniônicos quanto catiônicos no mesmo copolímero ramificado ou reticulado resulta em um material anfotérico. Os copolímeros ramificados ou reticulados são tipicamente formados pela polimerização de monômeros etilenicamente insaturados que podem ser aniônicos, catiônicos e/ou não iônicos. A polimerização em emulsão inversa é tipicamente utilizada para preparar estes materiais, embora outros métodos de polimerização conhecidos daqueles versados na técnica possam ser utilizados.

[0078] Os monômeros não iônicos etilenicamente insaturados utilizados na preparação dos copolímeros ramificados ou reticulados incluem, por exemplo, mas sem limitação, acrilamida; metacrilamida; N,N-dialquilacrilamidas; N-alquilacrilamidas; metacetamida de N-vinila; N-vinil metilformamida; N-vinil pirrolidona; e/ou suas combinações.

[0079] Os monômeros aniônicos utilizados na preparação dos copolímeros ramificados ou reticulados incluem, por exemplo, mas sem limitação, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácidos 2-acrilamido-2-alquilsulfônicos onde o grupo alquila contém de 1 a 6 átomos de carbono, tais como ácido 2-acrilamido-2-propano-sulfônico; e os seus sais alcalinos; e/ou suas combinações. Em uma modalidade, os monômeros aniônicos podem ser os sais ou ácidos de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfônico e/ou suas combinações. Os monômeros aniônicos que compreendem sais podem ter sódio como o cátion.

[0080] Os monômeros catiônicos usados na preparação dos copolímeros ramificados ou reticulados incluem, por exemplo, mas sem

limitação, a base livre ou sais de: cloreto de acriloxietiltrimetilamônio; cloreto de dialildimetilamônio; cloreto de 3-(met)acrilamido-propiltrimetilamônio; metossulfato de 3-acrilamido-propiltrimetilamônio-2-hidroxiopropilacrilato; metacrilato metossulfato de trimetilamonioetila; metacrilato metossulfato de 1-trimetilamonio-2-hidroxiopropila; cloreto de metacriloxietiltri-metilamônio; e/ou suas combinações.

[0081] Estes monômeros aniônicos, catiônicos e não iônicos etilenicamente insaturados que compõem os copolímeros ramificados ou reticulados podem ser polimerizados para formar copolímeros aniônicos, catiônicos e/ou anfotéricos, com os três tipos de monômeros presentes em qualquer relação. Em uma modalidade, a acrilamida é o monômero não iônico.

[0082] A polimerização dos monômeros para formar os copolímeros ramificados ou reticulados pode ser conduzida na presença de pelo menos um agente de reticulação polifuncional para formar a composição reticulada. O agente de reticulação polifuncional compreende moléculas que possuem pelo menos duas ligações duplas, ou uma ligação dupla e um grupo reativo, ou dois grupos reativos. Os agentes de reticulação polifuncionais contendo pelo menos duas ligações duplas incluem, por exemplo, mas sem limitação, N,N-metilenobisacrilamida, N,N-metilenobismetacrilamida, diacrilato de polietileno glicol, dimetacrilato de polietileno glicol, N-vinil acrilamida, divinilbenzeno, sais de trialilamônio, N-metilalilacrilamida e/ou suas combinações. Agentes de reticulação ou ramificação polifuncionais contendo pelo menos uma ligação dupla e pelo menos um grupo reativo incluem, por exemplo, mas sem limitação, acrilato de glicidila, acroleína, metilolacrilamida e/ou suas combinações. Os agentes de ramificação polifuncionais contendo pelo menos dois grupos reativos incluem, por exemplo, mas sem limitação, aldeídos tais como glioxal, compostos de diepóxi, epiclorigidrina e/ou suas combinações. Os agentes de reticulação são utilizados em quantidades

suficientes para assegurar uma composição reticulada. Exemplos não limitativos dos copolímeros ramificados ou reticulados são divulgados na Pat. 5.171.808 e 5.167.766.

Método de Adição de Celuloses Microfibriladas e Polímeros Associativos a uma Pasta de polpa

[0083] Em uma modalidade, as celuloses microfibriladas descritas e os polímeros associativos podem ser adicionados a uma pasta de polpa antes e/ou enquanto na extremidade úmida de uma máquina de papel para aumentar o desempenho de drenagem da pasta de polpa durante o processo de fabricação de papel. Em uma modalidade particular, as celuloses microfibriladas e os polímeros associativos descritos acima são adicionados à pasta de polpa antes da etapa de desidratação, por meio da qual a pasta de polpa é formada em uma esteira fibrosa. Geralmente, auxiliares de retenção e drenagem são adicionados à pasta de polpa nas proximidades da seção de formação de uma máquina de papel onde a pasta de polpa (também referida como “estoque de polpa”) está em seu nível mais diluído, conhecida como “estoque fino”.

[0084] As celuloses microfibriladas e/ou polímeros associativos podem ser adicionados em um ponto de alimentação, ou podem ser alimentados de forma dividida de tal modo que as celuloses microfibriladas e/ou o polímero associativo sejam alimentadas simultaneamente aos dois ou mais pontos de alimentação separados. Os pontos típicos de adição à pasta de polpa incluem pontos de alimentação antes da bomba do ventilador, após a bomba do ventilador, antes da tela de pressão e/ou após a tela de pressão.

[0085] As celuloses microfibriladas e o um ou mais polímeros associativos podem ser adicionados à pasta de polpa nos mesmos e/ou diferentes pontos da máquina de papel. No caso em que eles adicionados à pasta de polpa separadamente, as celuloses

microfibriladas podem ser adicionadas antes e/ou após o um ou mais polímeros associativos. No caso em que eles são adicionados à pasta de polpa no mesmo ponto da máquina de papel, as celulosas microfibriladas podem ser produzidas por qualquer uma das modalidades acima descritas antes da mistura com um ou mais dos polímeros associativos. Alternativa e/ou adicionalmente, as celulosas microfibriladas podem ser produzidas por qualquer uma das modalidades descritas acima na presença de um ou mais dos polímeros associativos acima descritos antes da adição tanto das celulosas microfibriladas quanto dos polímeros associativo à pasta de polpa.

[0086] As celulosas microfibriladas e os polímeros associativos podem ser adicionados à pasta de polpa na proporção de celulosas microfibriladas para polímeros associativos na faixa de cerca de 1:10 a cerca de 10:1, ou de cerca de 1:5 a cerca de 5:1, ou de cerca de 1:5 a cerca de 2:1 em uma base de sólidos ativos das celulosas microfibriladas para polímeros associativos.

[0087] A quantidade total de sólidos ativos das celulosas microfibriladas e polímeros associativos adicionados à máquina de papel está na faixa de 90,7 g (0,2 lb) a 9,07 kg (20 lb) de sólidos ativos por tonelada de polpa seca, ou de cerca de 136 g (0,3 lb) a cerca de 6,803 kg (15 lb) de sólidos ativos por tonelada de polpa seca, ou de cerca de 181,4 g (0,4 lb) a cerca de 4,536 kg (10 lb) de sólidos ativos por tonelada de polpa seca, ou de cerca de 227 g (0,5 lb) a 2,268 kg (5 lb) de sólidos ativos por tonelada de polpa seca.

[0088] Em uma modalidade, as celulosas microfibriladas e polímeros associativos são adicionados à pasta de polpa em uma proporção de cerca de 10:1 a cerca de 1:10. A quantidade total de sólidos ativos das celulosas microfibriladas e polímeros associativos pode ser adicionada na faixa de cerca de 0,01 a cerca de 0,50 % em peso com base no peso da polpa seca.

[0089] Em uma modalidade, as celuloses microfibriladas e os polímeros associativos são adicionados à pasta de polpa em uma proporção de cerca de 5:1 a cerca de 2:1. A quantidade total de sólidos ativos das celuloses microfibriladas e polímeros associativos pode ser adicionada na faixa de cerca de 0,01 a cerca de 0,15% em peso com base no peso da polpa seca.

[0090] Em mais outra modalidade, é possível que as celuloses microfibriladas e os polímeros associativos descritos acima possam ser adicionados à pasta de polpa na máquina de papel em um ponto em que a pasta de polpa é um estoque espesso.

[0091] Os conceitos da invenção agora divulgados e/ou reivindicados são sensíveis à variação do tipo e qualidade da matéria-prima de polpa. Uma pessoa versada na técnica sabe que uma matéria-prima típica para folha livre alcalina utilizada para aplicações de impressão e escrita geralmente possui relativamente pouca carga aniônica quando comparada com a matéria-prima reciclada utilizada para um produto de papel para embalagem. A matéria-prima de folha livre alcalina contém fibras com poucos contaminantes, tais como, por exemplo, mas sem limitação, lixo aniônico, lignina e/ou adesivos, que comumente possuem uma carga aniônica, enquanto que a matéria-prima reciclada contém normalmente quantidades significativas destes mesmos contaminantes. Portanto, uma matéria-prima reciclada pode acomodar maiores quantidades de aditivos catiônicos para melhorar o desempenho do processo de fabricação de papel e o próprio produto de papel em relação à matéria-prima de folha livre alcalina. Assim, as modalidades mais úteis desta invenção podem depender de fatores críticos de fabricação de papel, tais como a qualidade da matéria-prima e o produto final.

Método de Adição de Celuloses Microfibriladas e Copolímeros Ramificados ou Reticulados a uma Pasta de polpa

[0092] Em uma modalidade, as celuloses microfibriladas e os copolímeros ramificados ou reticulados acima descritos podem ser adicionados a uma pasta de polpa antes e/ou enquanto na extremidade úmida de uma máquina de papel para aumentar o desempenho de drenagem da pasta de polpa durante o processo de fabricação de papel. Em uma modalidade particular, as celuloses microfibriladas e copolímeros ramificados ou reticulados acima descritos são adicionados à pasta de polpa antes da etapa de desidratação através da qual a pasta de polpa é formada em uma esteira fibrosa. Geralmente, os auxiliares de retenção e drenagem são adicionados à pasta de polpa nas proximidades da seção de formação de uma máquina de papel, onde a pasta de polpa (também referida como “pasta de celulose”) está no nível mais diluído, conhecido como “estoque fino”.

[0093] As celuloses microfibriladas e/ou os copolímeros ramificados ou reticulados podem ser adicionados em um ponto de alimentação, ou podem ser alimentados por divisão de tal modo que as celuloses microfibriladas e/ou os copolímeros ramificados ou reticulados são alimentados simultaneamente a dois ou mais pontos de alimentação separados. Os pontos típicos de adição à pasta de polpa incluem pontos de alimentação antes da bomba do ventilador, após a bomba do ventilador, antes da tela de pressão e/ou após a tela de pressão.

[0094] As celuloses microfibriladas e os copolímeros ramificados ou reticulados podem ser adicionados à pasta de polpa nos mesmos e/ou diferentes pontos da máquina de papel. No caso de serem adicionados à pasta de polpa separadamente, as celuloses microfibriladas podem ser adicionadas antes e/ou após o um ou mais copolímeros ramificados ou reticulados. No caso em que eles são adicionados à pasta de polpa no mesmo ponto na máquina de papel, as celuloses microfibriladas podem ser produzidas por qualquer uma das modalidades acima descritas antes da mistura com um ou mais dos copolímeros ramificados

ou reticulados. Alternativa e/ou adicionalmente, as celuloses microfibriladas podem ser produzidas por qualquer uma das modalidades acima descritas na presença de um ou mais dos copolímeros ramificados ou reticulados acima descritos antes da adição tanto da celulose microfibrilada quanto dos copolímeros ramificados ou reticulados à pasta de polpa.

[0095] As celuloses microfibriladas e os copolímeros ramificados ou reticulados podem ser adicionados à pasta de polpa em uma relação de celuloses microfibriladas para copolímeros ramificados ou reticulados na faixa de cerca de 1:10 a cerca de 10:1, ou de cerca de 1:5 a cerca de 5:1, ou de cerca de 1:5 a cerca de 2:1 em uma base de sólidos ativos das celuloses microfibriladas para os copolímeros ramificados ou reticulados.

[0096] A quantidade total de sólidos ativos tanto das celuloses microfibriladas quanto dos copolímeros ramificados ou reticulados adicionados à máquina de papel está na faixa de 90,7 g (0,2 lb) a 9,07 kg (20 lb) de sólidos ativos por tonelada de polpa seca, ou de cerca de (0,3 lb) a cerca de 6,804 kg (15 lb) de sólidos ativos por tonelada de polpa seca, ou de cerca de 181,4 g (0,4 lb) a cerca de 4,536 kg (10 lb) de sólidos ativos por tonelada de polpa seca, ou de cerca de (0,5 lb) a 2,268 kg (5 lb) de sólidos ativos por tonelada de polpa seca.

[0097] Em uma modalidade, as celuloses microfibriladas e os copolímeros ramificados ou reticulados são adicionados à pasta de polpa em uma relação de cerca de 10:1 a cerca de 1:10. A quantidade total dos sólidos ativos das celuloses microfibriladas e dos copolímeros ramificados ou reticulados pode ser adicionada na faixa de cerca de 0,01 a cerca de 0,50% em peso com base no peso da polpa seca.

[0098] Em uma modalidade, as celuloses microfibriladas e os copolímeros ramificados ou reticulados são adicionados à pasta de polpa em uma relação de cerca de 5:1 a cerca de 2:1. A quantidade total

dos sólidos ativos das celulosas microfibriladas e dos copolímeros ramificados ou reticulados pode ser adicionada na faixa de cerca de 0,01 a cerca de 0,15% em peso com base no peso da polpa seca.

[0099] Em mais outra modalidade, é possível que as celulosas microfibriladas e os copolímeros ramificados ou reticulados descritos acima possam ser adicionados à pasta de polpa na máquina de papel em um ponto em que a polpa é um estoque espesso.

[00100] Os conceitos da invenção agora divulgados e/ou reivindicados são sensíveis ao tipo e qualidade variáveis da matéria-prima de polpa. Uma pessoa versada na técnica sabe que uma matéria-prima típica para a folha livre alcalina utilizada para aplicações de impressão e escrita geralmente possui relativamente pouca carga aniônica quando comparada com a matéria-prima reciclada utilizadas para um produto de papel para embalagem. A matéria-prima de folha livre alcalina contém fibras com poucos contaminantes, tais como, por exemplo, mas sem limitação, lixo aniônico, lignina e/ou adesivos, que comumente possuem uma carga aniônica, enquanto que a matéria-prima reciclada contém normalmente quantidades significativas destes mesmos contaminantes. Portanto, uma matéria-prima reciclada pode acomodar maiores quantidades de aditivos catiônicos para melhorar o desempenho do processo de fabricação de papel e o próprio produto de papel em relação à matéria-prima de folha livre alcalina. Assim, as modalidades mais úteis desta invenção podem depender de tais fatores críticos de fabricação de papel, tais como a qualidade de matéria-prima e o produto final.

Aditivos Adicionais

[00101] Além da (a) pelo menos uma celulose microfibrilada e (b) do pelo menos um polímero associativo ou do pelo menos um copolímero ramificado ou reticulado, um ou mais aditivos adicionais podem ser adicionados à pasta de polpa antes, durante e/ou após a pelo menos

uma celulose microfibrilada e/ou a pelo menos um polímero associativo ou a pelo menos um copolímero ramificado ou reticulado.

[00102] O um ou mais aditivos adicionais podem incluir, por exemplo, mas sem limitação, um amido, um floculante convencional, uma fonte de alumínio e/ou suas combinações.

[00103] Os amidos que podem ser utilizados no método da invenção incluem amidos catiônicos e anfotéricos. Os amidos adequados incluem aqueles derivados de milho, batata, trigo, arroz, tapioca, e outros mais. A capacidade catiônica é transmitida pela introdução de grupos catiônicos, e a capacidade anfotérica através de outra introdução de grupos aniônicos. Por exemplo, os amidos catiônicos podem ser obtidos através da reação do amido com aminas terciárias ou com compostos de amônio quaternário, por exemplo, dimetilaminoetanol e cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio. Os amidos catiônicos preferivelmente possuem um grau de substituição (DS) catiônico - isto é, o número médio de grupos catiônicos substituídos por grupos de hidroxila por unidade de anidroglicose - de cerca de 0,01 a cerca de 1,0, mais preferivelmente de cerca de 0,01 a cerca de 0,10, mais preferivelmente ao redor de 0,02 a 0,04.

[00104] O floculante convencional pode ser um polímero aniônico, catiônico ou não iônico. Em uma modalidade, o floculante convencional pode ser, por exemplo, mas sem limitação, um copolímero que compreende (i) um monômero aniônico ou um monômero catiônico e (ii) um monômero não iônico. Os comonômeros do floculante convencional podem estar presentes em qualquer relação. Estes polímeros podem ser fornecidos por uma variedade de processos sintéticos incluindo, mas não limitados a estes, polimerização em suspensão, dispersão e emulsão inversa. Em uma modalidade, o floculante convencional pode ser um copolímero catiônico ou aniônico linear de acrilamida. O copolímero resultante pode ser não iônico, catiônico, aniônico ou

anfotérico.

[00105] As fontes de alumínio podem ser, por exemplo, mas sem limitação, alume (sulfato de alumínio), sulfato de polialumínio, cloreto de polialumínio e/ou cloridrato de alumínio.

EXEMPLOS

[00106] Os seguintes exemplos indicam um método possível de formar um polímero associativo que utilizando o processo de polimerização em emulsão inversa (água em óleo). Adicionalmente, os seguintes exemplos ilustram (1) o aumento do desempenho de drenagem de uma pasta de polpa resultante da adição de pelo menos uma celulose microfibrilada e pelo menos um polímero associativo à pasta de polpa, e (2) o aumento do desempenho de drenagem de uma pasta de polpa resultante da adição de pelo menos uma celulose microfibrilada e pelo menos um copolímero ramificado ou reticulado à pasta de polpa. Estes exemplos são meramente ilustrativos dos conceitos da invenção agora divulgados e/ou reivindicados e não devem ser interpretados como limitativos dos conceitos da invenção agora divulgados e/ou reivindicados para os compostos, processos, condições ou aplicações particulares neles divulgados.

Exemplo do Processo de Polimerização em Emulsão Inversa (água em óleo) sem um Agente de Ramificação ou Reticulação

[00107] Uma fase oleosa de óleo de parafina (156,2 g, óleo ExxsoI™ D80, disponível da Exxon, Houston, TX) e tensoativos de emulsificação (5 g Atlas™ G-946 e 10 g Hypermer® B246SF, Croda, New Castle, DE) foi carregada em um frasco de reação adequado equipado com um agitador mecânico suspenso, termômetro, tubo de dispersão de nitrogênio e condensador. A temperatura da fase oleosa foi então ajustada para 40°C.

[00108] Uma fase aquosa foi preparada separadamente que continha 50 % em peso de solução de acrilamida em água (134,5 g),

ácido acrílico (68,9 g), água deionizada (42,2 g) e solução quelante Versenex™ 80 (Dow Chemical) (0,7 g). A fase aquosa foi então ajustada para pH 5,4 com a adição de solução de hidróxido de sódio em água (45,4 g, 50 % em peso). A temperatura da fase aquosa após neutralização foi de 40°C.

[00109] A fase aquosa foi então carregada na fase oleosa enquanto simultaneamente está sendo misturada com um homogeneizador para obter uma emulsão estável de água em óleo. Esta emulsão foi então misturada com um agitador de vidro de 4 pás enquanto estava sendo pulverizada com nitrogênio durante 60 minutos. Durante a dispersão de nitrogênio, a temperatura da emulsão foi ajustada para $57 \pm 1^\circ\text{C}$. Mais tarde, a pulverização foi descontinuada e uma manta de nitrogênio foi implementada.

[00110] A polimerização foi iniciada através da adição de uma solução a 1% em peso de peróxido de dilauroíla (LP) em Exsol™ D80 (0,75 g). Isso corresponde a uma carga inicial de LP, como LP, de 10 ppm em uma base total de monômero. Outros 10 ppm de LP foram adicionados após 60 minutos, depois 20 ppm de LP foram adicionados após 90 minutos. Durante o curso da alimentação, a temperatura da batelada foi mantida a $57 \pm 1^\circ\text{C}$. Após 180 minutos, uma solução de 2,2'-azobisisobutironitrila (AIBN) a 3 % em peso em tolueno (0,085 g) foi então carregada. Isto corresponde a uma segunda carga de AIBN de 100 ppm em uma base total de monômero. Depois a batelada foi mantida a $62 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 2 horas. A batelada foi então esfriada para a temperatura ambiente, e tensoativos desmembradores compreendendo 1,5 % de Atlas G-1086 (Croda, New Castle DE) e 0,5% de Tetronic 1301 (BASF, Mount Olive, NJ) foram adicionados. O copolímero resultante tinha um módulo de armazenamento (G') para uma solução ativa de polímero de 1,5 % em peso medida em 6,3 Hz de 365 Pa.

Desempenho de Drenagem da Pasta de polpa Tratada com pelo menos uma Celulose Microfibrilada e pelo menos um Polímero Associativo

[00111] Para avaliar o desempenho dos conceitos da invenção agora divulgados e/ou reivindicados, vários testes de drenagem foram executados para ilustrar o desempenho de drenagem melhorado de uma polpa tendo pelo menos uma celulose microfibrilada e pelo menos um polímero associativo adicionado.

[00112] A pasta de polpa foi preparada de polpas sobrepostas de mercado secas de madeira rija e madeira macia, que foram refinadas separadamente e depois combinadas em uma relação de cerca de 70% em peso de madeira rija para cerca de 30% de madeira macia em um meio aquoso. O meio aquoso continha uma mistura de água pesada local e água deionizada em uma dureza representativa. Os sais inorgânicos foram adicionados em quantidades suficientes para fornecer o meio aquoso com uma alcalinidade total de 75 ppm como CaCO_3 e dureza de 100 ppm como CaCO_3 . O carbonato de cálcio precipitado, Albacar® 5970 disponível da Minerals Technologies (Bethlehem, PA), foi introduzido na pasta de polpa em uma porcentagem em peso representativa para fornecer uma pasta de polpa final contendo 80 % de fibra e 20% de carga de carbonato de cálcio precipitado.

[00113] A atividade de drenagem dos conceitos da invenção agora divulgados e/ou reivindicados foi determinada utilizando uma modificação do equipamento de teste do Dynamic Drainage Analyzer disponível da AB Akribi Kemikonsulter (Sundsvall, Sweden). A modificação consistiu de substituir a câmara de mistura da máquina e o meio de filtração com aqueles tendo tanto um menor volume de amostra quanto uma área da seção transversal. Especificamente, um volume de amostra de 250 ml com uma consistência de 0,5% e um diâmetro de filtração da seção transversal de 47 mm (peneira de malha 60) foram

utilizados para todos os testes da pasta de polpa tratada com a pelo menos uma celulose microfibrilada e o pelo menos um polímero associativo.

[00114] O dispositivo de teste modificado aplicou um vácuo de (400 mbar) no fundo do meio de separação para cada teste e mediu eletronicamente o tempo entre a aplicação do vácuo e o ponto de quebra do vácuo, isto é, o tempo no qual a interface ar/água passou através do espessamento da esteira de fibras. Este valor foi relatado como o tempo de drenagem. Um tempo de drenagem mais baixo é preferível.

[00115] Os vários aditivos para a pasta de polpa foram adicionados em uma base sólida ativa em relação à polpa seca. As Tabelas 1 e 2 ilustram cada aditivo que foi adicionado à pasta de polpa e suas respectivas quantidades em kilogramas por tonelada (kg/ton) com base em uma base sólida ativa em relação à polpa seca. Os exemplos comparativos (isto é, as pastas fluidas de polpa que não contêm pelo menos uma celulose microfibrilada e pelo menos um polímero associativo) são distinguidos nas tabelas dos exemplos experimentais (isto é, as pastas fluidas de polpa que contêm pelo menos uma celulose microfibrilada e pelo menos um polímero associativo).

[00116] As amostras de teste nas Tabelas 1 e 2 foram preparadas como se segue:

Em primeiro lugar, 4,536 kg (10 lb)/ton (sólidos ativos) de um amido catiônico (Sta-Lok® 400 com 100 % de sólidos ativos disponíveis da Tate and Lyle, Decatur, IL), isto é, o “primeiro aditivo”, foram adicionados à pasta de polpa acima descrita.

Em segundo lugar, 2,268 kg (5 lb)/ton (sólidos ativos) de sulfato de alumínio (50 % de intensidade disponível da Delta Chemical, Baltimore, MD), isto é, o “segundo aditivo”, foram então adicionados à pasta de polpa.

Em terceiro lugar, como especificado nas Tabelas 1 e 2 abaixo, os aditivos adicionais, incluindo celulose microfibrilada e polímero associativo, por exemplo, foram adicionados à pasta de polpa como o “terceiro”, “quarto” e “quinto” aditivos. Os aditivos foram adicionados sequencialmente na ordem mencionada e deixados misturar dez segundos antes da adição subsequente do próximo aditivo.

Por fim, a pasta de polpa contendo os componentes indicados foi submetida às medições de drenagem utilizando o equipamento de teste modificado Dynamic Drainage Analyzer descrito anteriormente. Entre cada etapa, a pasta de polpa foi deixada misturar durante 10 segundos a 1200 rpm.

[00117] Como indicado nas Tabelas pelos seus nomes comerciais ou no espaço reservado, os aditivos que podem ser adicionados são:

Perform™ PC 8179, uma poliacrilamida catiônica de sólidos ativos a 40% comercialmente disponível da Solenis (Wilmington, DE);

PerForm™ SP 7200 e Perform™ SP 7202, polímeros associativos carregados aniônicos da Solenis (Wilmington, DE);

CS-1 é uma celulose microfibrilada substituída catiônica da UPM Kymmene (Helsinque, Finland) ainda definida na Tabela 3 abaixo.

[00118] Adicionalmente, conforme indicado nas tabelas, os aditivos também podem ser aqueles de ASMC – 1, ASMC – 2 ou ASMC – 3, que são celulosas microfibriladas substituídas aniônicas (“ASMC”) com graus de substituição (“D.S.”) variáveis. Em particular, a ASMC – 1 possui um D.S. em uma faixa de cerca de 0,1 a cerca de 0,15, a ASMC – 2 possui um D.S. na faixa de cerca de 0,16 a cerca de 0,24 e a ASMC – 3 possui um D.S. na faixa de cerca de 0,16 a cerca de 0,24. As ASMC – 1, ASMC – 2 e ASMC – 3 foram modificadas com grupos de carboxila de tal modo que a ASMC – 1 possui uma carga de 0,8 mmol de COOH/g, a ASMC – 2 possui uma carga de 1,0 mmol de COOH/g e a ASMC – 3 possui uma carga de 1,0 de COOH/g. Salvo indicação em contrário, as

ASMC-1, ASMC-2 e ASMC-3 foram fornecidas na forma de gel.

Tabela 1

Como argumentado acima, para todas as operações:

Primeiro aditivo = 4,536 kg (10 lb)/ton de amido catiônico Sta-Lok® 400

Segundo aditivo - 2,268 kg (5 lb)/ton de sulfato de alumínio

Operação #	Aditivos			Tempo de Drenagem (s)
	Terceiro Aditivo (g/ton)	Quarto Aditivo (g/ton)	Quinto Aditivo (g/ton)	
1 (comparativo)	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb))	-	-	42,4
2 (comparativo)	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb))	-	22,5
3 (comparativo)	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb))	ASMC – 2 (227 (0,5 lb))	-	31,6
4 (comparativo)	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb))	ASMC – 2 (453,5 (1 lb))	-	26,0
5 (comparativo)	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb))	ASMC – 2 (2 lb))	-	22,2

6 (comparativo)	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb))	ASMC – 2 (1.814 (4 lb))	-	20,3
7 (comparativo)	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb))	ASMC – 3 (227 (0,5 lb))	-	33,5
8 (comparativo)	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb))	ASMC – 3 (453,5 (1 lb))	-	24,4
9 (comparativo)	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb))	ASMC – 3 (2 lb))	-	25,1
10 (comparativo)	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb))	ASMC – 3 (1.814 (4 lb))	-	26,3
11	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb)) & ASMC – 2 (227 (0,5 lb))	-	19,1

12	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb)) & ASMC – 2 (453,5 (1,0 lb))	-	18,0
13	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb)) & ASMC – 2 (2,0 lb))	-	17,0
14	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb)) & ASMC – 2 (1.814 (4,0 lb))	-	17,1
15	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb)) & ASMC – 2 (227 (0,5 lb))	-	19,8

16	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb)) & ASMC – 2 (453,5 (1,0 lb))	-	19,1
17	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb)) & ASMC – 2 2,0 lb))	-	19,6
18	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb)) & ASMC – 2 (1.814 (4,0 lb))	-	21,4
19	CS-1 (227 (227 (0,5 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb))	-	20,1

20	CS-1 (453,5 (1))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb))	-	15,6
21	CS-1 (907 (2 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb))	-	14,1
22	CS-1 (1.814 (4 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb))	-	17,7
23	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb))	CS-1 (227 (0,5 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb))	18,2
24	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb))	CS-1 (453,5 (1 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb))	16,6
25	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb))	CS-1 (2 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb))	16,2
26	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb))	CS-1 (4 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb))	21,6

27	CS-1 (227 (0,5 lb))	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb))	18,6
28	CS-1 (453,5 (1 lb))	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb))	19,6
29	CS-1 (2 lb))	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb))	20,4
30	CS-1 (4 lb))	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb))	26,3
31	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb)) & CS-1 (227 (0,5 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb))	-	28,4

32	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb)) & CS-1 (453,5 (1,0 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb))	-	26,0
33	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb)) & CS-1 (907 (2,0 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb))	-	25,0
34	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb)) & CS-1 (1.814 (4,0 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb))	-	35,0

[00119] Os dados da Tabela 1 demonstram a forte interação entre o polímero associativo (PerForm™ SP 7202) e a celulose microfibrilada que resulta em melhor desempenho de drenagem. As operações 11 - 18 demonstram que a drenagem da celulose microfibrilada aniônica, ASMC-2 e ASMC-3, adicionada em combinação com o polímero associativo PerForm™ SP 7202, é melhorada em comparação com a

drenagem das operações comparativas 1 - 10, incluindo a Operação #2, que adicionou apenas o polímero associativo, PerForm™ SP 7202. As operações 19 – 22 utilizam a celulose microfibrilada substituída catiônica, CS, em lugar do floculante catiônico, Perform™ PC 8179, demonstrando melhora na operação #2. A adição da celulose microfibrilada substituída catiônica, CS, nas operações 27 – 29, também melhora a drenagem da pasta de polpa.

[00120] Os tempos de drenagem mais elevados nas operações 30 a 34 são o resultado de alterações na carga total de matéria-prima quando o Perform™ PC 8179 e o CS-1 são adicionados ao mesmo tempo. Com níveis aumentados de aditivos catiônicos, além do amido catiônico e alume anteriormente adicionado à matéria-prima, a carga do sistema aumenta de uma carga aniônica líquida para zero, ou torna-se uma carga catiônica líquida. Por exemplo, quando o Perform™ PC 8179 (uma poliácridamida catiônica de sólidos ativos a 40%) e o CS-1 (uma celulose microfibrilada catiônica) são adicionados ao mesmo tempo, a matéria-prima pode sofrer auto-dispersão, o que resulta em tempos de drenagem ligeiramente aumentados. No entanto, como indicado nas operações de 11 a 29, quando somente uma celulose microfibrilada catiônica é utilizada e/ou quando a celulose microfibrilada catiônica é adicionada separadamente de outro aditivo catiônico (por exemplo, Perform™ PC 8179), os tempos de drenagem são geralmente mais baixos do que os exemplos comparativos correspondentes.

Tabela 2

Como argumentado acima, para todas as operações:

Primeiro aditivo = 4,536 kg (10 lb)/ton de amido catiônico Sta-Lok® 400

Segundo aditivo – 2,268 kg (5 lb)/ton de sulfato de alumínio

Operação #	Aditivos		Tempo de Drenagem (s)
	Terceiro Aditivo (g/ton)	Quarto Aditivo (g/ton)	
1 (comparativo)	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb))	-	39,3
2 (comparativo)	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb))	PerForm™ SP 7202	23,6
3	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb)) & ASMC – 2 (15 % forma de pó) (181,4 (0,4 lb))	20,4
4	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb)) & ASMC – 2 (2,5 % forma de gel) (181,4 (0,4 lb))	20,7
5	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb)) & ASMC – 1 (2,5 % forma de gel) (181,4 (0,4 lb))	21,8

[00121] Os dados da Tabela 2 demonstram a forte eficiência de drenagem das pastas fluidas de polpa compreendendo um polímero associativo, PerForm™ SP 7202, e várias formas físicas e graus de celulose microfibrilada devido às interações entre o polímero associativo e a celulose microfibrilada. A forma de gel a 2,5 % da celulose microfibrilada substituída aniônica não apresentou nenhuma diferença

significativa da forma em pó a 15 % da celulose microfibrilada substituída aniônica.

[00122] Outra série de estudos de drenagem foi conduzida utilizando os mesmos procedimentos de teste especificados nos Exemplos 1 e 2, em que os aditivos são: (a) uma das três celulosas microfibriladas catiônicas que possuem diferentes graus de substituição (DS) e teor de sólidos e (b) um polímero associativo, PerForm™ SP7202, disponível da Solenis (Wilmington, DE).

[00123] As três celulosas microfibriladas catiônicas são ilustradas na Tabela 3 e a quantidade dos aditivos adicionados à pasta de polpa também compreendendo 4,536 kg (10 lb)/ton (sólidos ativos) de um amido catiônico (Sta-Lok® 400 com 100 % de sólidos ativos disponíveis da Tate and Lyle, Decatur, IL), isto é, o “primeiro aditivo” e 2,268 kg (5 lb)/ton (sólidos ativos) de sulfato de alumínio (50 % de intensidade disponível da Delta Chemical, Baltimore, MD), isto é, o “segundo aditivo”, (como tratado acima) são apresentados na Tabela 4. A quantidade das celulosas microfibriladas cationias da Tabela 3 e o polímero associativo adicionado à pasta de polpa também são demonstrados na Tabela 4 em libras por tonelada (lb/ton) com base nos sólidos ativos em relação à polpa seca.

Tabela 3

Teor de Sólido e DS dos Aditivos de Celulose Microfibrilada Catiônica

Amostra	% Sólidos Ativos	DS
CS-1	2,0	0,3
CS-2	2,2	0,2
CS-3	2,2	0,3

[00124] As celulosas microfibriladas catiônicas na Tabela 3 foram preparadas cada uma pela introdução de grupos contendo amônio através do cloreto de glicidil trialkilamônio químico (GTAC) na celulose microfibrilada.

Tabela 4

Como tratado acima, para todas as operações:

Primeiro aditivo = 4,536 kg (10 lb)/ton de amido catiônico Sta-Lok® 400

Segundo aditivo – 2,268 kg (5 lb)/ton de sulfato de alumínio

Operação #	Terceiro Aditivo (g/ton)	Quarto Aditivo (g/ton)	Tempo de Drenagem (s)
1 (comparativo)	-	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb))	32,1
2	CS-1 (0,227 (0,5 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb))	27,2
3	CS-2 (0,227 (0,5 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb))	30,3
4	CS-3 (0,227 (0,5 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb))	27,9
5	CS-1 (0,454 (1 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb))	22,6
6	CS-2 (0,454 (1 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb))	26,4
7	CS-3 (0,454 (1 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb))	26,1
8	CS-1 (0,907 (2 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb))	18,1
9	CS-2 (0,907 (2 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb))	22,7
10	CS-3 (0,907 (2 lb))	PerForm™ SP 7202 (181,4 (0,4 lb))	22,0

[00125] Os dados da Tabela 4 demonstram a forte interação entre as três celuloses microfibriladas catiônicas e o polímero associativo, resultando em melhor desempenho de drenagem. As operações 2 a 4 mostram que a drenagem das três celuloses microfibriladas catiônicas no nível de (0,5 lb/ton) é melhorada em relação ao programa de controle Operação #1. As operações 5 – 7 e 8 – 10 mostram que as eficiências de drenagem são ainda melhoradas com níveis aumentados das celuloses microfibriladas para (1 lb/ton e 2 lb/ton), respectivamente.

Desempenho de Drenagem da Pasta de polpa Tratada com pelo menos uma Celulose Microfibrilada e pelo menos um Copolímero Ramificado ou Reticulado

[00126] Adicionalmente, para avaliar ainda mais o desempenho dos conceitos da invenção agora divulgados e/ou reivindicados, vários testes de drenagem foram executados para ilustrar o desempenho de drenagem melhorado de uma polpa tendo pelo menos uma celulose microfibrilada e pelo menos um copolímero ramificado ou reticulado adicionado.

[00127] A pasta de polpa foi preparada da mesma maneira como descrito acima para as experiências relacionadas ao desempenho de drenagem de uma pasta de polpa tratada com pelo menos uma celulose microfibrilada e pelo menos um copolímero ramificado ou reticulado.

[00128] A atividade de drenagem dos conceitos da invenção agora divulgados e/ou reivindicados utilizou os mesmos procedimentos de teste como acima, exceto com a câmara de mistura padrão do Dynamic Drainage Analyzer (15 cm de altura e 10 cm de diâmetro) disponível da AB Akribi Kemikonsulter (Sundsvall, Sweden). A maior área superficial com esta câmara de mistura fornece tempos de drenagem mais rápidos do que os exemplos anteriores.

[00129] O Dynamic Drainage Analyzer padrão aplicou um vácuo de (400 mbar) no fundo do meio de separação para cada teste e mediu

eletronicamente o tempo entre a aplicação do vácuo e o ponto de quebra do vácuo, isto é, o tempo no qual a interface ar/água passou através do espessamento da esteira de fibras. Este valor foi relatado como o tempo de drenagem. Um tempo de drenagem mais baixo é preferível.

[00130] Os vários aditivos para a pasta de polpa foram adicionados em uma base sólida ativa em relação à polpa seca. A Tabela 5 ilustra cada aditivo que foi adicionado à pasta de polpa e suas respectivas quantidades em libras por tonelada (lb/ton) com base em uma base sólida ativa em relação à polpa seca. Os exemplos comparativos (isto é, as pastas fluidas de polpa que não contêm pelo menos uma celulose microfibrilada e pelo menos um polímero associativo) são distinguidos na Tabela 5 dos exemplos experimentais (isto é, as pastas fluidas de polpa que contêm pelo menos uma celulose microfibrilada e pelo menos um copolímero ramificado ou reticulado).

[00131] As amostras de teste na Tabela 5 foram preparadas como se segue:

Em primeiro lugar, 4,536 kg (10 lb)/ton (sólidos ativos) de um amido catiônico (Sta-Lok® 400 com 100 % de sólidos ativos disponíveis da Tate and Lyle, Decatur, IL), isto é, o “primeiro aditivo”, foram adicionados à pasta de polpa acima descrita.

Em segundo lugar, 2,268 kg (5 lb)/ton (sólidos ativos) de sulfato de alumínio (50 % de intensidade disponível da Delta Chemical, Baltimore, MD), isto é, o “segundo aditivo”, foram então adicionados à pasta de polpa.

Em terceiro lugar, como especificado na Tabela 5 abaixo, os aditivos adicionais, incluindo pelo menos uma celulose microfibrilada e pelo menos um copolímero ramificado ou reticulado, por exemplo, foram adicionados à pasta de polpa como o “terceiro” e “quarto” aditivos. Os aditivos foram adicionados sequencialmente na ordem mencionada, e

deixados misturar dez segundos antes da adição subsequente do próximo aditivo.

Por fim, a pasta de polpa contendo os componentes indicados foi submetida às medições de drenagem utilizando o equipamento de teste modificado Dynamic Drainage Analyzer descrito anteriormente. Entre cada etapa, a pasta de polpa foi deixada misturar durante 10 segundos a 1200 rpm.

[00132] Como indicado nas Tabelas pelos seus nomes comerciais ou no espaço reservado, os aditivos que podem ser adicionados são:

Celulose microfibrilada substituída aniônica ASMC-2, como descrito acima, possuindo um D.S. em uma faixa de cerca de 0,16 a cerca de 0,24 e uma carga de 1,0 mmol de COOH/g;

Um copolímero ramificado ou reticulado comercial, Telioform® M100 disponível da BASF (Ludwigshaven, Germany);

Perform™ PC 8179, uma poliacrilamida catiônica de sólidos ativos a 4% comercialmente disponível da Solenis (Wilmington, DE).

[00133] Os dados da Tabela 5 demonstram a forte interação de drenagem entre uma celulose microfibrilada aniônica e um copolímero ramificado ou reticulado.

Tabela 5

Como tratado acima, para todas as operações:

Primeiro aditivo = 4,536 kg (10 lb)/ton de amido catiônico Sta-Lok® 400

Segundo aditivo – 2,268 kg (5 lb)/ton de sulfato de alumínio

Operação #	Aditivos		Tempo de Drenagem (s)
	Terceiro Aditivo (lb/ton)	Quarto Aditivo (lb/ton)	
1 (comparativo)	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb))	Telioform® M100 (136,1 (0,3 lb))	5,2

2	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb))	Telioform® M100 (136,1 (0,3 lb)) & ASMC – 2 (226,8 (0,5 lb))	4,98
3	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb))	Telioform® M100 (136,1 (0,3 lb)) & ASMC – 2 (453,6 (1,0 lb))	4,73
4	Perform™ PC 8179 (181,4 (0,4 lb))	Telioform® M100 (136,1 (0,3 lb)) & ASMC – 2 (907 (2,0 lb))	4,53

[00134] Os dados da Tabela 5 demonstram a forte interação de drenagem entre uma celulose microfibrilada aniônica e um copolímero ramificado ou reticulado.

[00135] Assim, um método para aumentar o desempenho de drenagem de uma pasta de polpa durante um processo de fabricação de papel é aqui divulgado. Embora as modalidades dos conceitos agora divulgados e/ou reivindicados tenham sido apresentadas e descritas, será evidente para aqueles versados na técnica que muitas outras modificações serão possíveis sem se afastar dos conceitos da invenção neste artigo.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para aumentar o desempenho de drenagem de uma pasta de polpa, caracterizado pelo fato de que compreende a adição de (a) pelo menos uma celulose microfibrilada e (b) pelo menos um polímero associativo a uma pasta de polpa, em que a pelo menos uma celulose microfibrilada e o pelo menos um polímero associativo são adicionados a uma proporção de 5:1 a 10:1 da pelo menos uma celulose microfibrilada e pelo menos um polímero associativo, em que a celulose microfibrilada é celulose microfibrilada derivatizada possuindo uma carga aniônica ou uma carga catiônica.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a pasta de polpa está presente em uma extremidade úmida de uma máquina de papel antes da adição da pelo menos uma celulose microfibrilada derivatizada possuindo uma carga aniônica ou uma carga catiônica e do pelo menos um polímero associativo à pasta de polpa.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a pelo menos uma celulose microfibrilada derivatizada possuindo uma carga aniônica ou uma carga catiônica e o pelo menos um polímero associativo são adicionados à pasta de polpa para formar uma mistura, e depois a introdução da mistura a uma máquina de papel.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os sólidos ativos da pelo menos uma celulose microfibrilada derivatizada possuindo uma carga aniônica ou uma carga catiônica e do pelo menos um polímero associativo estão presentes na pasta de polpa em uma faixa de 0,01 % em peso a 1 % em peso com base no peso da polpa seca na pasta de polpa.

5. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os sólidos ativos da pelo menos uma celulose microfibrilada derivatizada possuindo uma carga aniônica ou uma carga

catiônica e do pelo menos um polímero associativo estão presentes na pasta de polpa na faixa de 0,01 % em peso a 0,5 % em peso com base no peso da polpa seca na pasta de polpa.

6. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a pelo menos uma celulose microfibrilada derivatizada possuindo uma carga aniônica ou uma carga catiônica e o pelo menos um polímero associativo são adicionados em uma relação de 5:1 a 1:2 da pelo menos uma celulose microfibrilada para o pelo menos um polímero associativo.

7. Método, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que os sólidos ativos da pelo menos uma celulose microfibrilada derivatizada possuindo uma carga aniônica ou uma carga catiônica e do pelo menos um polímero associativo estão presentes na pasta de polpa na faixa de 0,01 % em peso a 0,15 % em peso com base no peso da polpa seca na pasta de polpa.

8. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a pelo menos uma celulose microfibrilada é celulose microfibrilada derivatizada com uma carga aniônica.

9. Método, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a celulose microfibrilada derivatizada tem um grau de substituição na faixa de 0,02 a 0,50.

10. Método, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a celulose microfibrilada derivatizada tem um grau de substituição na faixa de 0,10 a 0,35.

11. Método, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a celulose microfibrilada derivatizada tem um grau de substituição na faixa de 0,1 a 0,25.

12. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma celulose microfibrilada é celulose microfibrilada derivatizada com uma carga catiônica.

13. Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a celulose microfibrilada derivatizada possuindo uma carga catiônica tem um grau de substituição em um intervalo de 0,02 a 0,50.

14. Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a celulose microfibrilada derivatizada tem um grau de substituição em um intervalo de 0,10 a 0,35.

15. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o pelo menos um polímero associativo é um copolímero aniônico compreendendo a fórmula (I):



em que B é um segmento de polímero não iônico compreendendo um ou mais monômeros não iônicos etilicamente insaturados; F é um segmento de polímero aniônico compreendendo um ou mais monômeros aniônicos etilicamente insaturados; e a razão percentual molar de B: F está na faixa de 95:5 a 5:95.

16. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma celulose microfibrilada derivatizada possuindo uma carga aniônica ou uma carga catiônica e pelo menos um polímero associativo são adicionados a uma proporção de 5:1 a 5:4 da pelo menos uma celulose microfibrilada derivatizada possuindo uma carga aniônica ou uma carga catiônica e pelo menos um polímero associativo.

17. Produto de papel, caracterizado pelo fato de que compreende (a) polpa de celulose, (b) pelo menos uma celulose microfibrilada e (c) pelo menos um polímero associativo, em que a pelo menos uma celulose microfibrilada e o pelo menos um polímero associativo estão presentes em uma proporção de 5:1 a 10:1, e em que a celulose microfibrilada é celulose microfibrilada derivatizada possuindo uma carga aniônica ou uma carga catiônica.