

(11) Número de Publicação: **PT 1819876 E**

(51) Classificação Internacional:

**D21H 21/16** (2009.01) **D21H 17/08** (2009.01)  
**D21H 17/16** (2009.01) **D21H 17/17** (2009.01)  
**D21H 17/35** (2009.01)

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

(22) Data de pedido: <b>2005.11.29</b>	(73) Titular(es): <b>BASF SE</b>	
(30) Prioridade(s): <b>2004.11.29 US 631171 P</b>	<b>67056 LUDWIGSHAFEN</b>	<b>DE</b>
(43) Data de publicação do pedido: <b>2007.08.22</b>	(72) Inventor(es):	
(45) Data e BPI da concessão: <b>2011.01.19</b> <b>046/2011</b>	<b>ROLAND Ettl</b>	<b>DE</b>
	<b>RAINER DYLLICK-BRENZINGER</b>	<b>DE</b>
	<b>MARKUS SCHMID</b>	<b>DE</b>
	<b>KLAUS LORENZ</b>	<b>DE</b>
	<b>ANDREAS BROCKMEYER</b>	<b>DE</b>
	(74) Mandatário:	
	<b>MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA</b>	
	<b>RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA</b>	<b>PT</b>

(54) Epígrafe: **AGENTE DE COLAGEM INTERNA DE PAPEL**

(57) Resumo:

É DESCRITO UM AGENTE DE COLAGEM INTERNA DE PAPEL, O QUAL INCLUI UMA DISPERSÃO AQUOSA ESTÁVEL DE UM AGENTE COLANTE REACTIVO, 5 A 100% EM PESO, RELATIVAMENTE AO AGENTE COLANTE REACTIVO, DE UM POLÍMERO CONTENDO SUBSTANCIALMENTE AZOTO LINEAR COM PELO MENOS 3 MMOL/G DE ÁTOMOS BÁSICOS DE AZOTO, E 1 A 50% EM PESO DE AMIDO CATIONICO COM UM GRAU DE SUBSTITUIÇÃO DE PELO MENOS 0,05. O AGENTE DE COLAGEM INTERNA DE PAPEL APRESENTA UMA BOA EFICÁCIA DE COLAGEM INTERNA E É ESTÁVEL EM TERMOS DE VISCOSIDADE.

## RESUMO

### "AGENTE DE COLAGEM INTERNA DE PAPEL"

É descrito um agente de colagem interna de papel, o qual inclui uma dispersão aquosa estável de um agente colante reactivo, 5 a 100% em peso, relativamente ao agente colante reactivo, de um polímero contendo substancialmente azoto linear com pelo menos 3 mmol/g de átomos básicos de azoto, e 1 a 50% em peso de amido catiónico com um grau de substituição de pelo menos 0,05. O agente de colagem interna de papel apresenta uma boa eficácia de colagem interna e é estável em termos de viscosidade.

## DESCRIÇÃO

### **"AGENTE DE COLAGEM INTERNA DE PAPEL"**

A invenção refere-se a um agente de colagem interna de papel, o qual inclui uma dispersão aquosa estável de um agente colante reactivo, um processo para o seu fabrico e a sua utilização na colagem interna de papel, cartolina e cartão.

Agentes de colagem interna reactivos como dímeros de alquilceteno, são utilizados com grande abrangência na colagem interna de massa de papel, cartolina e cartão. Os agentes de colagem interna reactivos estão disponíveis comercialmente, na maioria dos casos, como dispersões prontas a utilizar. Em regra, elas contêm polímeros catiónicos, tais como amido catiónico ou polímeros sintéticos catiónicos, os quais conferem substantividade ao agente de colagem interna reactivo, relativamente à celulose e/ou actuam como colóide protector.

Para que as dispersões de agente colante possam ser utilizadas, elas têm de ser suficientemente estáveis em termos de viscosidade, de modo a que, até à sua adição na máquina de papel, sejam passíveis de ser bombeadas e diluídas. Na prática, as dispersões têm de permanecer líquidas, frequentemente durante várias semanas à temperatura de 40°C. Devido à instabilidade inerente aos sistemas coloidais, estas exigências só são cumpridas com dificuldade. Muitas vezes, a viscosidade das dispersões diminui fortemente, até não se poder mais bombear, ou a dispersões coagularem. O problema é tanto mais pronunciado, quanto maior for a quantidade de dispersões no agente colante reactivo.

A partir da US-A-3,223,544 são conhecidas dispersões alquildiceteno (AKD) com amido catiónico como colóide protector e um agente dispersante aniónico como estabilizador.

A partir da WO-A-96/26318 são conhecidas dispersões AKD, as quais contêm um colóide protector na forma de um copolimerizado de N-vinilpirrolidona e vinilimidazol ou de um produto da condensação à base de iminas de polietileno.

A partir da WO 2004/022847 é conhecida a utilização de aminas de polivinil como promotor da colagem interna da massa em dispersões AKD contendo amido.

A partir da WO-A-98/41565 são conhecidas dispersões AKD, as quais, como colóide de protecção, contêm produtos da reacção entre polímeros contendo grupos amino do grupo dos polimerizados contendo unidades de vinilamina, poliamidoaminas e poliamidoaminas enxertadas com iminas de polietileno, e dicetenos, numa proporção de peso entre polímero e diceteno de 10000:1 a 1:3.

O depósito de patente alemã mais antigo com o número de arquivo DE 102004010447.6 divulga a utilização de aminas de polivinil como colóide protector, em dispersões aquosas de agentes de colagem interna reactivos. As dispersões devem ser preferencialmente livres de amido catiónico.

A tarefa da invenção é a de disponibilizar um agente de colagem interna de papel à base de dispersões aquosas de agentes de colagem interna reactivos, os quais apresentam uma boa eficácia de colagem interna e uma estabilidade suficiente em termos de viscosidade.

A tarefa será solucionada de acordo com a invenção por intermédio de um agente de colagem interna de papel, que compreende:

- (a) uma dispersão aquosa estável de um agente colante reactivo,
- (b) 5 a 100% em peso, preferencialmente 10 a 100% em peso, mais preferencialmente 20 a 50% em peso, relativamente ao agente colante reactivo, de um polímero contendo azoto essencialmente linear, com pelo menos 5 mmol/g de átomos básicos de azoto,
- (c) 1 a 50% em peso, preferencialmente 3 a 25% em peso, mais preferencialmente 10 a 20% em peso, relativamente ao agente colante reactivo, de amido catiónico com um grau de substituição de pelo menos 0,05, preferencialmente de 0,05 a 0,5, mais preferencialmente de 0,08 a 0,3 e ainda mais preferencialmente de 0,1 a 0,2.

Normalmente, os agentes de colagem interna de papel de acordo com a invenção contêm 1 a 50% em peso de agente de colagem interna reactivo, relativamente ao peso total do agente de colagem interna de papel.

O termo "dispersão estável" deve significar que a dispersão, quando armazenada por mais de 4 semanas a 40°C, permanece fluida e não coagula.

Por "polímero linear" deve compreender-se um polímero, o qual é substancialmente livre de ramificações e reticulações. Iminas de polialquileno, particularmente iminas de polietileno, devido à sua estrutura ramificada pelos grupos amino terciários, não são vistos como "polímeros lineares".

Por "átomos de azoto básico" são compreendidos os átomos de azoto que podem ser protonados em solução aquosa, por intermédio de um ácido Bronsted. Átomos de azoto básico são particularmente grupos amino primários, secundários e terciários, em que os grupos amino primários são preferidos. Os átomos de azoto básico nos polímeros contendo azoto são protonados em, preferencialmente, pelo menos, 90% em mol, particularmente numa quantidade substancial. A protonação pode acontecer através da implementação de um ácido mineral tal como ácido clorídrico, ácido sulfúrico ou ácido fosfórico, no entanto, decorre preferencialmente através da implementação de um ácido carboxílico. Ácidos carboxílicos apropriados são, essencialmente, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido oxálico, ácido tartárico, ácido cítrico e afins. É adquirida uma quantidade substancial de protonação quando se atinge, com o polímero contendo azoto e com o ácido escolhido, um pH inferior a 5.

O polímero contendo azoto, utilizado de acordo com a invenção, contém pelo menos 3 mmol/g, preferencialmente pelo menos 5 mmol/g de átomo de azoto básico, particularmente 7,5 a 23 mmol/g, e especialmente preferido 12 a 18 mmol/g. O conteúdo  $\rho$  de átomos de azoto básico de um polímero pode ser calculado de acordo com a seguinte equação:

$$\rho = x_N / (x_N M_N + x_0 M_0)$$

em que,  $x_N$  corresponde à fracção molar de um monómero com átomo de azoto básico (como vinilamina),  $x_0$  corresponde à fracção molar de um monómero sem átomo de azoto (básico) (como vinilformamida),  $M_N$  corresponde ao peso molecular do monómero com átomo de azoto básico e  $M_0$  corresponde ao peso

molecular do monómero sem o átomo de azoto (básico). O termo "fracção molar" diz aqui respeito à composição do monómero do polímero.

O peso molecular médio  $M_w$  do polímero contendo azoto é de, por exemplo, 500 a 10 milhões, preferencialmente 750 a 5 milhões e mais preferencialmente 1000 a 2 milhões (determinado por dispersão luminosa). Este intervalo de massa molecular corresponde, por exemplo, a valores K de 30 a 150, preferencialmente de 60 a 90 (determinados segundo H. Fikentscher em solução aquosa de cloreto de sódio 5%, a 25°C, um valor de pH de 7 e concentração de polímero de 0,5% em peso).

Entre os polímeros contendo azoto apropriados contam-se produtos da hidrólise de homopolímeros e copolímeros de amidas de ácido N-vinilcarboxílico e/ou imidas de ácido N-vinilcarboxílico. Na hidrólise é separada uma parte ou a totalidade do(s) grupo(s) acilo, das unidades de amidas de ácido N-vinilcarboxílico ou de imidas de ácido N-vinilcarboxílico, por intermédio do efeito de ácidos, bases ou enzimas sob a formação de unidades de vinilamina.

Como amidas de ácido N-vinilcarboxílico são tidas em consideração essencialmente amidas de ácido N-vinilcarboxílico com cadeias abertas e cíclicas. Amidas de ácido N-vinilcarboxílico preferenciais são amidas de ácido N-vinilcarboxílico com cadeias abertas, particularmente aquelas amidas de ácido N-vinilcarboxílico com cadeias abertas, cuja hidrólise fornece uma amina primária. Exemplos de amidas de ácido N-vinilcarboxílico com cadeias abertas particularmente apropriadas são N-vinilformamida, N-vinil-N-metilformamida, N-vinilacetamida, N-vinil-N-metilacetamida, N-vinil-N-etilacetamida e N-

vinilpropionamida, em especial N-vinilformamida. Exemplos de imidas de ácido N-vinilcarboxílico apropriadas são N-vinilsuccinimida e N-vinilftalimida. Os monómeros referidos podem ser polimerizados isoladamente ou em misturas deles próprios ou em conjunto com outros monómeros.

Polímeros contendo unidades de vinilamina são conhecidos, por exemplo, pela US-A-4,421,602, US-A 5,334,287, EP-A 0 216 387, US-A 5,981,689, WO-A 00/63295 e US-A 6,121,409.

Como monómeros insaturados por monoetileno, os quais são copolimerizados com amidas de ácido N-vinilcarboxílico, são tidos em consideração todos os compostos que sejam com elas copolimerizáveis. Exemplos destes são viniléster de ácidos carboxílicos saturados, com 1 a 6 átomos de carbono, tais como vinilformiato, vinilacetato, vinilpropionato e vinilbutirato, e viniléster como alquilviniléster C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, como por exemplo metilviniléster ou etilviniléster. Outros comonómeros apropriados são ésteres, amidas e nitrilas de ácidos carboxílicos insaturados com etileno C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub>, como por exemplo metilacrilato, metilmetacrilato, etilacrilato e etilmetacrilato, acrilamida e metacrilamida, assim como acrilnitrila e metacrilnitrila.

Outros ésteres de ácido carboxílico apropriados derivam de glicóis ou de polialquilenoglicóis, em que, em ambos os casos, só um grupo OH é esterificado, como por exemplo hidroxietilacrilato, hidroxietilmetacrilato, hidroxipropilacrilato, hidroxibutilacrilato, hidroxipropilmetacrilato, hidroxibutilmetacrilato, assim como mono-éster de ácido acrílico de polialquilenoglicóis com uma massa molar de 500 a 10000.

Outros comonómeros apropriados são amidas de ácidos carboxílicos insaturados por etileno, tais como acrilamida, metacrilamida, assim como N-alquilmonoamida e N-alquildiamida de ácidos carboxílicos insaturados por monoetileno, com restos alquil de 1 a 6 átomos C, como por exemplo N-metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-metilmetacrilamida, N-etilacrilamida, N-propilacrilamida e tert-butilacrilamida.

Além disso, são apropriados como comonómeros, n-vinilpirrolidona, n-vinilcaprolactame, acrilnitrila, metacrilnitrila, n-vinilimidazol, assim como n-vinilimidazóis substituídos tais como, por exemplo, n-vinil-2-metilimidazol, n-vinil-4-metilimidazol, n-vinil-5-metilimidazol, n-vinil-2-etilimidazol e n-vinilimidazolinas tais como n-vinilimidazolina, n-vinil-2-metilimidazolina e n-vinil-2-etilimidazolina.

Tais copolimerizados contêm preferencialmente, pelo menos, 50% em mol de, pelo menos, uma amida de ácido N-vinilcarboxílico na forma polimerizada. Os comonómeros são preferencialmente livres de grupos ácidos.

Para fabricar polivinilaminas, parte-se preferencialmente de homopolímeros de n-vinilformamida ou de copolímeros de n-vinilformamida, como por exemplo com vinilformiato, vinilacetato, vinilpropionato, acrilnitrila, n-vinilcaprolactame, n-vinilureia, n-vinilpirrolidona ou alquilviniléteres C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, cujas unidades de n-vinilformamida são então hidrolisadas em unidades n-vinilamina até um grau de hidrólise de preferencialmente 25 a 100% em mol, mais preferencialmente de 50 a 100% em mol e ainda mais preferencialmente de 70 a 100% em mol. A hidrólise dos polimerizados acima referidos ocorre segundo

processos conhecidos, por intermédio do efeito de ácidos, bases ou enzimas. Pela utilização de ácidos como agente de hidrólise, apresentam-se unidades de vinilamina do polimerizado como sal de amónio, enquanto na hidrólise com bases resultam grupos amino livres.

Os polímeros de vinilamina são aplicados preferencialmente numa forma livre de sal. Soluções aquosas livres de sal podem ser fabricadas, por exemplo, a partir das soluções de polímero contendo sal acima descritas, com o auxílio de uma ultra-filtração com membranas apropriadas, com limites de separação de, por exemplo, 1000 a 500000 Dalton, preferencialmente 10000 a 300000 Dalton.

Polímeros de vinilamina preferencialmente tidos em consideração são homopolímeros de vinilamina com um grau de hidrólise de 25 a 100% em mol, assim como copolimerizados e hidrolisados de 25 a 100% em mol, de vinilformamida e vinilacetato, vinilálcool, vinilpirrolidona ou acrilamida, em todos os casos com valores de K de 30 a 150, particularmente de 60 a 90.

Como polímero contendo azoto, podem-se utilizar como alternativa polímeros, os quais contenham unidades polimerizáveis de monómero com grupos laterais que incluam átomos de azoto básico, ou os seus copolímeros com monómeros sem átomos de azoto (básico), numa proporção apropriada.

Monómeros com grupos laterais que incluem átomos de azoto básico apropriados são, por exemplo, alilamina, acrilatos básicos, tais como por exemplo, dimetilaminoetilacrilato, dimetilaminoetilmetacrilato, dietilaminoetilacrilato, dietilaminoetilmetacrilato, dimetilaminopropilacrilato, dimetilaminopropilmetacrilato, dietilaminopropilacrilato,

dimetilaminobutilacrilato e dietilaminobutilacrilato; (met)acrilamidas básicas, tais como por exemplo, dimetilaminoetilacrilamida, dimetilaminoetilmetacrilamida, dietilaminoetilacrilamida, dietilaminoetilmetacrilamida, dimetilaminopropilacrilamida, dietilaminopropilacrilamida, dimetilaminopropilmetacrilamida e dietilaminopropilmetacrilamida.

Monómeros apropriados sem átomos de azoto (básico) são os acima referidos.

Os termos "amido catiónico" e "amido modificado catiónico" são utilizados doravante como sinónimos. Amidos catiónicos apropriados encontram-se disponíveis comercialmente. O amido de partida pode ser um qualquer tipo de amido à escolha, como por exemplo amido de batata, amido de milho, amido de trigo, amido de milho ceroso e amido de tapioca. Aqui são preferidos amidos com um conteúdo em amilopectina superior a 50% em peso, preferencialmente de 80 a 100% em peso, em que aqueles cujo conteúdo em amilopectina seja, pelo menos, de 90% em peso são ainda mais preferidos.

Numa parte dos grupos hidróxilo livres do amido, são acoplados, com o auxílio de uma reacção química, grupos protonizáveis ou carregados cationicamente, e em particular, grupos dialquilamino ou trialquilamónio. Como agente de cationização são apropriados, acima de tudo, dialquilaminoalquilepóxidos e halogenetos de dialquilaminoalquil. Os agentes de cationização podem conter, em vez de grupos alquil, também grupos aril.

Agentes de cationização preferidos são, por exemplo, cloreto de N,N-dimetilaminoetil, cloreto de N,N-dietilaminoetil, cloreto de N,N-dimetilaminopropil, 3-

dibutilamino-1,2-epoxipropano, hidrobrometo de 2-bromo-5-dietilaminopentano, N-(2,3-epoxipropil)-piperidina, cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio e N,N-(2,3-epoxipropil)-metilanilina. Em vez de aminas livres podem também ser utilizados ácido clorídrico ou outros sais.

A reacção entre o amido de partida e o reagente de cationização é executada, preferencialmente, num meio alcalino. A quantidade de reagente a aplicar depende do grau de substituição desejado. O grau de substituição é a relação entre o grupo catiónico e a unidade de hidrato de carbono (ou seja, unidade de glucose). Ele pode apresentar um valor máximo de 3.

Agentes de colagem interna reactivos para o agente de colagem interna de papel de acordo com a invenção são, por exemplo, dímeros de alquilceteno  $C_{12}$  a  $C_{22}$ , anidridos de ácido bernstein alquenil  $C_5$  a  $C_{22}$  ou alquil  $C_5$  a  $C_{22}$ , alquilisocianatos  $C_{12}$  a  $C_{36}$  e/ou isocianatos orgânicos tais como dodecilisocianato, octadecilisocianato, tetradecilisocianato, hexadecilisocianato, eicosilisocianato e decilisocianato. Agentes de colagem interna de massa aplicados preferencialmente são dímeros de alquilceteno e anidridos de ácido bernstein alquenil ou alquil de cadeias longas.

Exemplos de dímeros de alquilceteno são tetradecildiceteno, estearildiceteno, laurildiceteno, palmitildiceteno, oleildiceteno, docosanoldiceteno ou as suas misturas. Além disso, são apropriados alquildicetenos com diversos grupos alquilo, tais como estearilpalmitildiceteno, docosanolstearildiceteno, docosanoleildiceteno ou palmitildocosanoldiceteno. Preferencialmente aplica-se estearildiceteno, palmitildiceteno, docosanoldiceteno ou

misturas de docosanoldiceteno e estearildiceteno. Substitutos de anidridos de ácido bernstein apropriados como agente de colagem interna reactivo são, por exemplo, anidrido de ácido bernstein decenil, anidrido de ácido bernstein n-octadecenil, anidrido de ácido bernstein dodecenil e anidrido de ácido bernstein n-hexadecenil.

Normalmente, as dispersões aquosas de acordo com a invenção têm um conteúdo em agente de colagem interna reactivo de 1 a 50% em peso, relativamente ao peso total da dispersão. Por exemplo, as dispersões têm um conteúdo de 1 a 50% em peso, preferencialmente 5 a 35% em peso, relativamente ao peso total da dispersão, de alquildiceteno C<sub>12</sub> a C<sub>22</sub>. Com a aplicação de anidridos de ácido bernstein alquenil C<sub>5</sub> a C<sub>22</sub> ou alquil C<sub>5</sub> a C<sub>22</sub> o seu conteúdo é de, por exemplo, 1 a 25% em peso, preferencialmente 2 a 10% em peso, relativamente ao peso total da dispersão.

Para estabilizar os agentes de colagem interna reactiva dispersos na fase aquosa, os agentes de colagem interna de papel de acordo com a invenção possuem, em regra, um agente de dispersão aniónico. O conteúdo em agente de dispersão aniónico na dispersão aquosa é de, por exemplo, 0,01 a 5% em peso, preferencialmente 0,01 a 2,5% em peso e muito preferencialmente 0,1 a 1% em peso, relativamente ao agente de colagem interna reactivo.

Agentes de dispersão aniónicos preferidos são seleccionados entre os produtos da condensação de

- (a) ácido naftalenossulfónico e formaldeído,
- (b) fenol, ácido fenolsulfónico e formaldeído,
- (c) ácido naftalenossulfónico, formaldeído e ureia, assim como

(d) fenol, ácido fenolsulfónico, formaldeído e ureia.

Os agentes de dispersão podem estar disponíveis tanto em forma de ácidos livres, quanto de sais de metais alcalinos, sais de metais alcalino-terrosos e/ou sais de amónio. Os sais de amónio podem derivar tanto do amoníaco quanto de aminas primárias, secundárias ou terciárias, por exemplo, são apropriados os sais de amónio de dimetilamina, trimetilamina, hexilamina, ciclohexilamina, dicitclohexilamina, etanolamina, dietanolamina e trietanolamina. Os produtos da condensação acima descritos são conhecidos e estão disponíveis comercialmente. Eles são fabricados por intermédio da condensação dos componentes referidos, em que, em vez de ácidos livres, também se podem aplicar sais de metais alcalinos, sais de metais alcalino-terrosos ou sais de amónio. Como catalisador da condensação são apropriados, por exemplo, ácidos como ácido sulfúrico, ácido p-toluenossulfónico e ácido fosfórico. Ácido naftalenossulfónico ou os seus sais de metais alcalinos são condensados com formaldeído, preferencialmente, numa proporção molar de 1:0,1 a 1:2 e maioritariamente de 1:0,5 a 1:1. A proporção molar para o fabrico de condensado de fenol, ácido fenolsulfónico e formaldeído está igualmente situada no intervalo acima indicado, em que, na condensação com formaldeído, se aplicam misturas à escolha de fenol e ácido fenolsulfónico, em vez de ácido naftalenossulfónico. Em vez de ácido fenolsulfónico podem também ser utilizados sais de metais alcalinos e sais de amónio do ácido fenolsulfónico. A condensação dos materiais acima indicados pode, eventualmente, ser executada na presença de ureia. Por exemplo, utiliza-se 0,1 a 5 mol de ureia por mol de ácido naftalenossulfónico, ou, consoante o caso, por mol de mistura de fenol e ácido fenolsulfónico, relativamente ao

ácido naftalenossulfónico ou à mistura de fenol e ácido fenolsulfónico.

Os produtos da condensação têm massas molares no intervalo, por exemplo, de 800 a 100000, preferencialmente 1000 a 30000 e mais preferencialmente de 4000 a 25000. Preferencialmente, aplicam-se, como agente de dispersão aniónico, sais que se obtêm, por exemplo, por intermédio da neutralização dos produtos da condensação com hidróxido de lítio, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio ou amoníaco. O valor de pH dos sais situa-se, por exemplo, no intervalo de 7 a 10.

Além disso, como agentes de dispersão aniónicos são tidos em consideração ácidos lignossulfónicos e os seus sais de metais alcalinos, sais de metais alcalino-terrosos ou sais de amónio.

Além disso, são apropriados como agentes de dispersão aniónica copolimerizados anfifílicos de

- (i) monómeros hidrofóbicos insaturados por monoetileno e
- (ii) monómeros hidrofóbicos com um grupo aniónico como ácidos carboxílicos insaturados por monoetileno, ácidos sulfónicos insaturados por monoetileno, ácidos fosfóricos insaturados por monoetileno ou as suas misturas.

Monómeros hidrofóbicos insaturados por monoetileno apropriados

- (a) são, por exemplo, olefinas com 2 a 150 átomos C, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, etilestireno, 4-

metilestireno, acrilnitrila, metacrilnitrila, ésteres de ácidos carboxílicos C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> insaturados por monoetileno e álcoois univalentes, amidas de ácido acrílico ou ácido metacrílico com alquilaminas C<sub>1</sub> a C<sub>24</sub>, viniléster de ácidos monocarboxílicos saturados com 2 a 24 átomos C, diéster de ácido maléico ou ácido fumárico com álcoois univalentes C<sub>1</sub> a C<sub>24</sub>, viniléter de álcoois com 3 a 24 átomos C ou misturas dos compostos referidos.

Os copolimerizados anfifílicos contêm como monómero hidrofílico (b), por exemplo, ácidos carboxílicos C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub> insaturados por monoetileno ou os seus anidridos, ácido 2-Acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilfosfórico, sais dos monómeros referidos ou as suas misturas como monómero hidrófilo com um grupo aniónico.

Particularmente preferidas são dispersões aquosas de agente de colagem interna, as quais contêm nelas polimerizado, como agente de dispersão aniónico, copolimerizados anfifílicos de

(a)  $\alpha$ -olefinas com 4 a 12 átomos C, estireno ou as suas misturas como monómero hidrófobo e

(b) ácido maléico, ácido acrílico, ácido metacrílico, semi-éster de ácido maléico e álcoois com 1 a 25 átomos C ou produtos da alcoxilação de tais álcoois, semi-ésteres de ácido maléico, sais dos monómeros referidos ou misturas destes compostos como monómero hidrofílico com um grupo aniónico

e têm uma massa molar  $M_w$  de 1500 a 100000.

Como agente de dispersão aniónico são preferidos copolimerizados de anidrido de ácido maléico com olefinas  $C_4$  a  $C_{12}$ , mais preferidos são olefinas  $C_8$ , como 1-octeno e diisobuteno. Muito particularmente preferido é o diisobuteno. A proporção molar entre o anidrido de ácido e a olefina situa-se, por exemplo, no intervalo de 0,9:1 a 3:1, preferencialmente de 0,95:1 a 1,5:1. Estes copolimerizados são aplicados preferencialmente na forma hidrolisada como solução aquosa ou dispersão, em que os grupos anidrido se apresentam abertos e os grupos carboxil, preferencialmente, estão neutralizados, em parte ou na totalidade. Para a neutralização são aplicadas as seguintes bases: bases de metais alcalinos, como hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, carbonato de sódio, carbonato de potássio, sais alcalino-terrosos, como hidróxido de cálcio, carbonato de cálcio, hidróxido de magnésio, amoníaco, aminas primárias, secundárias ou terciárias, como trietilamina, trietanolamina, dietanolamina, etanolamina, morfolina, etc.

Se os copolimerizados anfifílicos, na forma de ácidos livres, não forem suficientemente solúveis em água, então são aplicados em forma de sais solúveis, por exemplo, utilizam-se os respectivos sais de metais alcalinos, sais de metais alcalinoterrosos e sais de amónio. A massa molar  $M_w$  dos copolimerizados anfifílicos é de, por exemplo, 800 a 250000, principalmente de 1000 a 100000 e situa-se preferencialmente no intervalo de 3000 a 20000, particularmente de 1500 a 10000. A acidez dos copolimerizados anfifílicos é de, por exemplo, 50 a 500, preferencialmente 150 a 300 mg KOH/g de polímero.

As dispersões aquosas de acordo com a invenção podem conter outros componentes, como por exemplo, substâncias hidrofóbicas não reactivas à celulose, as quais contribuem para a melhoria da estabilidade e que, por exemplo, estão descritas na EP-A-437 764 e na EP-A-658 228. Como substâncias hidrofóbicas não reactivas à celulose são tidas em consideração, por exemplo, ácidos gordos, amidas gordas e éster, assim como ceras. Exemplos destas são, sem ambicionar a total abrangência, docosanoéster de ácido esteárico, esteariléster de ácido mirístico, isododeciléster de ácido esteárico, dioleiléster de ácido carbónico, oleilesteariléster de ácido carbónico, oleil-n,n-diesteariluretano, parafina, di-glicerinéster de ácido oléico, tris-glicerinéster de ácido oléico e tris-glicerinéster de ácido esteárico.

Além disso, podem estar adicionalmente contidos nas dispersões, de acordo com a invenção, dispersões de polímero aquosas, de pequenas partículas, as quais são um agente colante para papel. Tais dispersões de polímero são conhecidas, por exemplo, da EP-B-0 051 144, da EP-B-0 257 412, da EP-B-0 276 770, da EP-B-0 058 313 e da EP-B-0 150 003. Tais dispersões de polímero, que actuam como agente de colagem interna de papel, são, por exemplo, obtidas pela polimerização de 1 a 32 partes em peso de uma mistura de

- (a) estireno, acrilnitrila e/ou metacrilnitrila,
- (b) éster de ácido acrílico e/ou de ácido metacrílico de álcoois  $C_1$  a  $C_{18}$  e/ou viniléster de ácido carboxílico  $C_2$  a  $C_4$  saturado e, eventualmente,
- (c) outros monómeros copolimerizáveis insaturados por monoetileno,

em solução aquosa, na presença de 1 parte em peso de um copolimerizado em solução, tal como descrito na WO-A-96/31650 e na literatura nela citada.

Como monómeros do grupo (a) são tidos em consideração estireno, acrilnitrila, metacrilnitrila ou misturas de estireno e acrilnitrila ou de estireno e metacrilnitrila. Como monómeros do grupo (b) utiliza-se ácido acrílico e/ou éster de ácido metacrílico de álcoois  $C_1$  a  $C_{18}$  e/ou viniléster de ácido carboxílico  $C_2$  a  $C_4$  saturado. Preferencialmente, utiliza-se como monómero do grupo (b) butiléster de ácido acrílico e butiléster de ácido metacrílico, por exemplo isobutilacrilato de ácido acrílico, n-butilacrilato de ácido acrílico e isobutilacrilato de ácido metacrílico. Monómeros do grupo (c) são, por exemplo, butadieno, isopreno, ácido carboxílico  $C_3$  a  $C_5$  insaturado por monoetileno, ácido sulfónico de acrilamidometilpropanossulfónico, vinilsulfonato de sódio, vinilimidazol, N-vinilformamida, acrilamida, metacrilamida, N-vinilimidazolina e polímeros catiónicos como dimetilaminopropilmetacrilamida ou metocloreto de dimetilaminoetilacrilato. Por 1 parte em peso do copolimerizado utiliza-se 1 a 32 partes em peso de uma mistura de monómero dos componentes (a) a (c). Aqui, os monómeros dos componentes (a) e (b) podem ser copolimerizados numa proporção à escolha, por exemplo, na proporção molar de 0,1:1 a 1:0,1. Os monómeros do grupo (c) são utilizados, em caso de necessidade, na modificação das propriedades do copolimerizado. Detalhes do fabrico desta dispersão de polímero adicional encontram-se na WO-A-96/31650 e na literatura nela citada.

No caso de esta dispersão de polimerizado ser aplicada na dispersão aquosa de agente de colagem interna reactivo, de

acordo com a invenção, então são preferidas aquelas que contenham polímeros catiónicos, tais como dimetilaminopropilmetacrilamida e/ou dimetilaminoetilacrilato em combinação com estireno, acrilnitrila, butadieno e/ou éster de ácido acrílico.

Na aplicação de tais dispersões de polímero, o seu conteúdo é de, em regra, de 25 a 300% em peso, preferencialmente de 50 a 250% em peso e mais preferencialmente de 75 a 200% em peso, relativamente ao agente de colagem interna reactivo.

Além disso, é objecto da invenção um processo para o fabrico das dispersões aquosas, de acordo com a invenção, de agente de colagem interna reactivo.

Para o fabrico de dispersões de agente colante, o agente de colagem interna reactivo é aquecido, normalmente, a uma temperatura acima do seu ponto de fusão e, na forma fundida, emulsionado em água sob o efeito de tensão de corte. O anidrido de ácido bernstein alquênol líquido pode ser emulsionado logo à temperatura ambiente. Por intermédio da adição de substâncias lipofílicas como ácidos gordos, ceras, ácidos resinosos e resinas, amidos ou ésteres de ácidos gordos, o ponto de fusão do agente de colagem interna reactivo pode ser reduzido, melhorando assim a estabilidade da dispersão obtida.

Aqui, pode-se, por exemplo, preparar previamente uma solução aquosa de amido catiónico e do agente de dispersão aniónico, de seguida adicionar, na ordem desejada, o agente de colagem interna e o polímero contendo azoto e submeter a mistura obtida a um passo de dispersão. O passo de dispersão tem lugar, preferencialmente, a temperaturas de, por exemplo, de 20 a 100, preferencialmente de 40 a 90°C. O

agente de colagem interna é aqui adicionado, preferencialmente, na sua forma fundida. Não se conseguiu impor, a preparação prévia do polímero contendo azoto e a sua colocação com um agente de dispersão aniónico. No passo de dispersão são utilizados aparelhos conhecidos pelo perito na especialidade, como por exemplo homogeneizadores de alta pressão, moinhos coloidais e dispersores de ultrasounds. A dispersão obtida é, em todos os casos, arrefecida.

O agente de colagem interna de papel de acordo com a invenção, tem uma viscosidade, por exemplo, no intervalo de 20 a 1000 mPas, preferencialmente de 100 a 500 mPas (medido com um viscosímetro Brookfield e sob uma temperatura de 22°C). A viscosidade aumenta durante as 4 semanas de armazenamento, a uma temperatura de 40°C, preferencialmente, no máximo, menos de doze vezes do valor da viscosidade de partida após o fabrico. No fabrico de dispersões aquosas, o valor de pH situa-se, preferencialmente, no intervalo de 3 a 4. Em regra, obtêm-se dispersões de agente de colagem interna com um tamanho médio de partícula de agente de colagem interna no intervalo de 100 a 3000 nm, preferencialmente de 250 a 2000 nm.

As dispersões de acordo com a invenção são aplicadas como agente de colagem interna de massa no fabrico de papel, cartolina e cartão. O fabrico de papel, cartolina e cartão ocorre, normalmente, por intermédio da desidratação de uma pasta de fibras de celulose. Como fibras de celulose são tidos em consideração todos os tipos para tal apropriados, por exemplo, fibras de celulose de polpa de madeira e todas as fibras retiradas de plantas anuais. Das polpas de madeiras fazem parte, por exemplo, pasta de trituração, pasta termomecânica (TMP), pasta quimiotermeomecânica

(CTMP), pasta de trituração a alta temperatura, semi-celulose, celulose de alto rendimento e pasta mecânica refinada (RMP), assim como desperdícios de papel. Além disso, são apropriadas celulosas, as quais podem ser utilizadas na sua forma branqueada ou não branqueada. Exemplos destas são as celulosas ao sulfato, ao sulfito e ao sódio. Preferencialmente, utilizam-se celulosas não branqueadas, as quais também podem ser denominadas de celulose kraft. As celulosas referidas podem ser utilizadas isoladamente ou em conjunto.

O valor de pH das pastas de fibra de celulose é, por exemplo, de 4 a 8, preferencialmente de 6 a 8. A desidratação da pasta de papel pode ter lugar de forma descontínua ou contínua, numa máquina de papel.

Após a desidratação da pasta de papel e da secagem do produto de papel obtêm-se produtos de papel colados internamente na massa, como papel, cartolina ou cartão, com um peso superficial de 20 a 400 g/m<sup>2</sup>, preferencialmente de 40 a 220 g/m<sup>2</sup>.

A desidratação da pasta de papel tem lugar, preferencialmente, na presença adicional de um agente de retenção. A par de agentes de retenção aniônicos ou agentes de retenção não aniônicos, como poliacrilamidas, é preferida a aplicação de polímeros como agentes de retenção e auxiliares de desidratação. Com isso é atingida uma melhoria significativa da runnability das máquinas de papel.

Como agente de retenção catiónico podem aplicar-se todos os produtos que, para tal, se encontram comercialmente disponíveis. Aqui, tratam-se de, por exemplo,

poliacrilamidas catiónicas, cloreto de polidialildimetilamónio, polivinilaminas de elevado peso molecular, polivinilaminas de elevado peso molecular com valores de k superiores a 150, polietileniminas, poliaminas com uma massa molar superior a 50000, poliaminas modificadas, as quais são enxertadas com etilenimina e, eventualmente, reticuladas, polieteramidas, polivinilimidazóis, polivinilpirrolidinas, polivinilimidazolinas, poliviniltetrahidropirinas, poli(dialquilamino-alquilviniléteres), poli(dialquilaminoalquil(met)acrilatos) na forma protonada ou quaternizada, assim como de poliamidoaminas de um ácido dicarboxílico, tal como ácido adípico, e polialquilenopoliaminas, tal como dietilenotriaminamina, as quais são enxertadas com etilenimina e reticuladas com polietilenoglicoldicloridrinéteres de acordo com as instruções da DE-B-24 34 816, ou de poliamidoaminas, as quais são convertidas com epícloridrina em produtos da condensação solúveis em água, assim como de copolimerizados de acrilamida ou metacrilamida e dialquilaminoetilacrilatos ou dialquilaminoetilmetacrilatos, como por exemplo copolimerizados de acrilamida e dimetilaminoetilacrilato na forma de sal com ácido clorídrico ou na forma quaternizada com cloreto de metil. Outros agentes de retenção apropriados são os denominados sistemas de micropartículas de polímeros catiónicos tais como amido catiónico e pequenas partículas de sílica, ou de polímeros catiónicos, tais como poliacrilamida catiónica e bentonite.

Os polimerizados catiónicos, os quais são aplicados como agentes de retenção, possuem, por exemplo, valores de K segundo Fikentscher superiores a 150 (determinados em solução de cloreto de sódio aquosa 5%, com uma concentração de polímero de 0,5% em peso, a uma temperatura de 25°C e um

valor de pH de 7). Eles são aplicados, preferencialmente, em quantidades de 0,01 a 0,3% em peso, relativamente às fibras de celulose secas.

Caso seja necessário, podem ser adicionados à pasta de papel, antes da formação das folhas, outros agentes auxiliares, tal como são conhecidos da literatura pelo perito na especialidade. Aqui, trata-se de, por exemplo, agentes de fixação, endurecedores e anti-espumantes.

Além disso, a presente invenção diz respeito à utilização do agente de colagem interna de papel como agente de colagem interno de massa no fabrico de papel, cartolina e cartão.

Os seguintes exemplos devem elucidar a invenção, sem no entanto a restringir.

Se no devido contexto não for indicado nada em contrário, então, nos exemplos, as indicações de percentagens significam por cento em peso. Os valores de K foram determinados segundo H. Fikentscher, *Cellulose-Chemie*, volume 13, 58-64 e 71-74 (1932), em solução de cloreto de sódio aquosa 5%, a uma temperatura de 25°C e um valor de pH de 7, com uma concentração de polímero de 0,5% em peso. O diâmetro médio de partícula das partículas dispersas de dispersão de polímero foi determinado tanto por intermédio da difracção de Fraunhofer com um aparelho Coulter do tipo LS 230 com um small volume module, quanto por intermédio de microscopia electrónica. As viscosidades foram determinadas com um viscosímetro Brookfield a uma temperatura de 22°C.

Exemplos

#### **Duração do banho de tinta**

A duração do banho de tinta (medido em minutos) é aquele tempo, o qual é necessário para uma tinta de ensaio penetrar até 50% de uma folha de teste, de acordo com a DIN 53 126.

#### **Valor de Cobb**

A determinação é feita segundo a DIN 53 132 por intermédio da colocação da folha de papel, durante 60 segundos, em água. A retenção da água é dada em g/m<sup>2</sup>.

#### **Penetração pelas arestas**

A folha de papel é revestida em ambos os lados, na totalidade da sua superfície, por uma fita adesiva. De seguida são daí cortadas faixas com as medidas 25 x 75 mm. Estas faixas de teste são mergulhadas num banho de peróxido de hidrogénio a 30%, a 70°C ou num banho de ácido láctico 3%, a 25°C. A penetração pelas arestas é determinada pela diferença de peso entre a faixa de teste seca e a faixa de teste mergulhada no banho.

#### **Polivinilamina 1**

Polímero catiónico, o qual foi obtido por intermédio da hidrólise de poli-N-vinilformamida com um valor de K de 50 até um grau de hidrólise de 95% em mol, ou seja, trata-se de um polimerizado o qual continha cerca de 95% em mol de unidades de vinilamina e cerca de 5% em mol de unidades de vinilformamida. O polímero foi ajustado com ácido fórmico para um pH de 3,7.

#### **Polivinilamina 2**

Polímero catiónico, o qual foi obtido por intermédio da hidrólise de poli-N-vinilformamida com um valor de K de 45 até um grau de hidrólise de 75% em mol, ou seja, trata-se de um polimerizado o qual continha cerca de 75% em mol de

unidades de vinilamina e cerca de 25% em mol de unidades de vinilformamida. O polímero foi ajustado com ácido fórmico para um pH de 3,7.

### **Exemplo 1**

Aquecem-se 30 partes em peso de uma solução 5% em peso de um amido catiónico (amido modificado com cloreto de N,N-dimetilaminoetil, DS 0,1) até 95°C, misturam-se 5,7 partes em peso de uma solução 5% em peso de um ácido naftalenossulfônico-condensado de formaldeído-sal de sódio %, misturam-se com 19,3 partes em peso de água e colocam-se de seguida com 20 partes em peso de uma fusão de dímero de alquilceteno C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>, a uma temperatura de 90°C. À emulsão obtida juntou-se 25 partes em peso de uma solução aquosa 12% em peso de polivinilamina 1, à temperatura de 90°C.

Homogeneizou-se a mistura por meio de um homogeneizador de alta pressão, a 100 bar e 75°C, em duas passagens e arrefeceu-se rapidamente com gelo.

A dispersão obtida apresentou uma viscosidade de 80 mPas (22°C) e um tamanho médio de partículas de 1,3 µm. Após 4 semanas de armazenamento, a 40°C, a dispersão tinha uma viscosidade de 120 mPas.

### **Exemplo 2**

O exemplo 1 foi repetido, onde, no entanto, foi adicionada à solução apresentada de amido catiónico, primeiro o ácido naftalenossulfônico-condensado de formaldeído-sal de sódio e de depois a polivinilamina 1. Coloca-se a mistura com a fusão de dímero de alquilceteno.

De seguida, emulsiona-se com uma misturadora de rotação rápida e homogeneiza-se, tal como descrito, por meio de um homogeneizador de alta pressão em duas passagens.

A dispersão obtida apresentou uma viscosidade de 100 mPas (22°C) e um tamanho médio de partículas de 1,5 µm. Após 4 semanas de armazenamento, a 40°C, a dispersão tinha uma viscosidade de 180 mPas.

### **Exemplo de comparação 3**

O exemplo 1 foi repetido, onde, no entanto, foi adicionada à solução apresentada de amido catiónico, primeiro a polivinilamina 1 e depois o ácido naftalenossulfónico-condensado de formaldeído-sal de sódio. Coloca-se a mistura com a fusão de dímero de alquilceteno.

De seguida, emulsiona-se com uma misturadora de rotação rápida e homogeneiza-se, tal como descrito, por meio de um homogeneizador de alta pressão em duas passagens.

A dispersão obtida apresentou uma viscosidade de 250 mPas (22°C) e um tamanho médio de partículas de 2,5 µm. Após 4 semanas de armazenamento, a 40°C, a dispersão tinha coagulado e solidificado.

### **Exemplo 4**

O exemplo 1 foi repetido, onde, no entanto, foram utilizadas 22 partes em peso de uma solução 18% em peso da polivinilamina 2, em substituição da polivinilamina 1.

A dispersão obtida apresentou uma viscosidade de 150 mPas (22°C) e um tamanho médio de partículas de 1,4 µm. Após 4 semanas de armazenamento, a 40°C, a dispersão tinha uma viscosidade de 300 mPas.

**Exemplo de comparação 5**

O exemplo 4 foi repetido, onde, no entanto, a solução da polivinilamina 2 foi adicionada após a homogeneização e o arrefecimento.

A dispersão obtida apresentou uma viscosidade de 250 mPas (22°C) e um tamanho médio de partículas de 2,8 µm. Após 4 semanas de armazenamento, a 40°C, a dispersão tinha solidificado.

**Exemplo de comparação 6**

Aqueceram-se 50 partes em peso de uma solução 5% em peso de um amido catiónico (DS 0,1) até 95°C, misturaram-se 5,7 partes em peso de uma solução 5% em peso de um ácido naftalenossulfónico-condensado de formaldeído-sal de sódio, misturaram-se com 24,3 partes em peso de água e adicionaram-se de seguida a 20 partes em peso de uma fusão de dímero de alquilceteno C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>, a uma temperatura de 90°C, e emulsionou-se com uma misturadora de rotação rápida.

Homogeneizou-se a mistura por meio de um homogeneizador de alta pressão, a 100 bar e 75°C, em duas passagens e arrefeceu-se rapidamente com gelo.

A dispersão obtida apresentou uma viscosidade de 50 mPas (22°C) e um tamanho médio de partículas de 1,4 µm. Após 4 semanas de armazenamento, a 40°C, a dispersão tinha uma viscosidade de 130 mPas.

**Exemplo de comparação 7**

Aqueceram-se 52,3 partes em peso de água desionizada até 90°C, misturaram-se 5,7 partes em peso de uma solução 5% em

peso de um ácido naftalenossulfónico-condensado de formaldeído-sal de sódio e adicionaram-se de seguida a 22 partes em peso de uma solução 18% em peso da polivinilamina 2. À mistura aquecida a 90°C juntaram-se 20 partes em peso de uma fusão de dímero de alquilceteno C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>, a uma temperatura de 90°C, e emulsionou-se com uma misturadora de rotação rápida.

Homogeneizou-se a mistura por meio de um homogeneizador de alta pressão, a 100 bar e 75°C, em duas passagens e arrefeceu-se rapidamente com gelo.

A dispersão obtida apresentou uma viscosidade de 40 mPas (22°C) e um tamanho médio de partículas de 0,9 µm. Após 4 semanas de armazenamento, a 40°C, a dispersão tinha uma viscosidade de 900 mPas.

Os exemplos de comparação 3 e 5 mostram que não se obtém nenhuma dispersão estável quando é adicionado o polímero contendo azoto (exemplo de comparação 3) ou quando este é adicionado após o passo de dispersão (exemplo de comparação 5). Os exemplos de comparação 6 e 7 mostram, para um armazenamento de 4 semanas, a 40°C, um aumento de viscosidade das dispersões que não contêm, consoante o caso, nenhum polímero contendo azoto (exemplo de comparação 6) ou nenhum amido catiónico (exemplo de comparação 7)

### **Exemplos de aplicação técnica**

#### **Exemplo de aplicação 1**

A uma pasta de papel constituída por uma mistura totalmente branqueada de 70% de celulose sulfato de pinheiro e 30% de celulose sulfato de bétula, com um grau de moagem de 35° (Schopper-Riegler), com uma densidade de 8 g/L, juntaram-se

as dispersões acima referidas nas quantidades indicadas na tabela 1, 20% em peso de carbonato de cálcio, 0,6% em peso de um amido de milho catiónico e 0,04% em peso de uma poliacrilamida catiónica (Polymin<sup>®</sup> KE2020) como agente de retenção, em todos os casos, relativamente à mistura de fibras de celulose seca. O valor de pH das misturas foi ajustado para 7. As misturas foram de seguida processadas com uma máquina de papel Rapid-Köthen, numa folha de papel com o peso superficial de 80 g/m<sup>2</sup>. As folhas foram então secas, num cilindro de secagem aquecido a vapor, a uma temperatura de 90°C, até um conteúdo em água de 7%. Imediatamente após a secagem foi determinado o valor de Cobb das folhas. As folhas foram armazenadas por 24 horas, a 25°C e a uma humidade relativa de 50%. As medições foram repetidas de seguida. Os resultados aqui obtidos estão indicados na tabela 1.

Dispersão	[% em peso] alquildiceteno relativ. à pasta de papel	Cobb 60 em g/m <sup>2</sup> Imediatamente	Cobb 60 em g/m <sup>2</sup> após 24 h	Duração do banho de tinta após 24 h em min
Exemplo 1	0,9	32	24	50
Exemplo 2	0,9	34	23	55
Ex. comp. 3	0,9	42	25	55
Exemplo 4	0,9	30	22	60
Ex. comp. 5	0,9	36	24	45
Ex. comp. 6	0,9	55	25	42
Ex. comp. 7	0,9	35	25	49

### Exemplo de aplicação 2

A uma pasta de papel constituída totalmente por desperdícios de papel, com uma densidade de 8 g/L, juntaram-se as dispersões acima referidas nas quantidades indicadas na tabela 2, 0,6% em peso de um amido de milho catiónico e 0,04% em peso de uma poliacrilamida catiónica (Polymin® KE2020) como agente de retenção, em todos os casos, relativamente à mistura de fibras de celulose seca. O valor de pH das misturas foi ajustado para 7. As misturas foram de seguida processadas com uma máquina de papel Rapid-Köthen, numa folha de papel com o peso superficial de 100 g/m<sup>2</sup>. As folhas foram então secas, num cilindro de secagem aquecido a vapor, a uma temperatura de 90°C, até um conteúdo em água de 7%. As folhas foram armazenadas por 24 horas, a 25°C e a uma humidade relativa de 50%. As medições foram repetidas de seguida. Os resultados aqui obtidos estão indicados na tabela 2.

Dispersão	[% em peso] alquildiceteno relativ. à pasta de papel seca	Cobb 60 em g/m <sup>2</sup> após 24 h	Duração do banho de tinta após 24 h em min
Exemplo 1	1,3	29	55
Exemplo 2	1,3	30	52
Ex. comp. 3	1,3	36	45
Exemplo 4	1,3	30	53
Ex. comp. 5	1,3	35	40
Ex. comp. 6	1,3	42	33
Ex. comp. 7	1,3	29	47

### Exemplo de aplicação 3

A uma pasta de papel constituída por uma mistura totalmente branqueada de 70% de celulose sulfato de pinheiro e 30% de celulose sulfato de bétula, com um grau de moagem de 35° (Schopper-Riegler), com uma densidade de 8 g/L, juntaram-se as dispersões acima referidas nas quantidades indicadas na tabela 3, 20% em peso de carbonato de cálcio, 0,75% em peso de um amido de milho catiónico e 0,04% em peso de uma poliacrilamida catiónica (Polymin® KE2020) como agente de retenção, em todos os casos, relativamente à mistura de fibras de celulose seca. O valor de pH das misturas foi ajustado para 7. As misturas foram de seguida processadas com uma máquina de papel Rapid-Köthen, numa folha de papel com o peso superficial de 150 g/m<sup>2</sup>. As folhas foram então secas, num cilindro de secagem aquecido a vapor, a uma temperatura de 90°C, até um conteúdo em água de 7%. De seguida as folhas foram revestidas em ambos os lados, na totalidade da sua superfície, por uma fita adesiva. Dessa folha foram cortadas faixas com as medidas 25 x 75 mm. Estas faixas de teste foram mergulhadas num banho de peróxido de hidrogénio a 30%, a 70°C ou num banho de ácido láctico a 3%, a 25°C. A penetração pelas arestas foi determinada pela diferença de peso. Os resultados aqui obtidos estão indicados na tabela 3.

Dispersão	[% em peso] alquildiceteno relativ. à pasta de papel	Penetração de peróxido pelas arestas em kg/m <sup>2</sup>
Exemplo 1	2,0	1,25
Exemplo 2	2,0	1,30
Ex. comp. 3	2,0	1,70
Exemplo 4	2,0	1,25
Ex. comp. 5	2,0	1,51
Ex. comp. 6	2,0	2,71
Ex. comp. 7	2,0	1,75

Lisboa, 28 de Fevereiro de 2011

## **REIVINDICAÇÕES**

1. Agente de colagem interna de papel, que inclui:
  - (a) uma dispersão aquosa estável de um agente colante reactivo,
  - (b) 5 a 100% em peso, relativamente ao agente colante reactivo, de um polímero contendo azoto essencialmente linear, com pelo menos 3 mmol/g de átomos básicos de azoto,
  - (c) 1 a 50% em peso, relativamente ao agente colante reactivo, de amido catiónico com um grau de substituição de pelo menos 0,05.
  
2. Agente de colagem interna de papel, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os átomos de azoto básico nos polímeros contendo azoto serem protonados em, pelo menos, 90% em mol.
  
3. Agente de colagem interna de papel, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por os átomos de azoto básico serem protonados através da implementação de um ácido carboxílico.
  
4. Agente de colagem interna de papel, de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado por o polímero contendo azoto ser um polímero de vinilamina.
  
5. Agente de colagem interna de papel, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por o polímero de vinilamina ser um homopolimerizado ou um copolimerizado de N-vinilformamida, cujas unidades de N-vinilformamida são hidrolisadas de 25 a 100% em mol.

6. Agente de colagem interna de papel, de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado por, além disso, possuir um agente de dispersão aniónico.

7. Agente de colagem interna de papel, de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado por os agentes de colagem interna reactivos serem seleccionados de

- (i) dímeros de alquilceteno  $C_{12}$  a  $C_{22}$ ,
- (ii) anidridos de ácido bernstein alquenil  $C_5$  a  $C_{22}$  ou alquil  $C_5$  a  $C_{22}$  e
- (iii) alquilisocianatos  $C_{12}$  a  $C_{36}$  e/ou isocianatos orgânicos

8. Agente de colagem interna de papel, de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado por incluir 1 a 50% em peso de agente de colagem interna reactivo.

9. Processo de fabrico de um agente de colagem interna de papel, segundo uma das reivindicações 6 a 8, em que se

- a) prepara previamente uma solução aquosa de amido catiónico e do agente de dispersão aniónico,
- b) adiciona de seguida, na ordem desejada, o agente de colagem interna e o polímero contendo azoto, e
- c) submete a mistura obtida a um passo de dispersão.

10. Processo de fabrico de papel, cartolina ou cartão, em que a uma pasta de fibras de celulose aquosa se adiciona um agente de colagem interna de papel, de acordo com uma das reivindicações 1 a 8, e se desidrata a pasta de papel.

11. Aplicação de um agente de colagem interna de papel, de acordo com uma das reivindicações 1 a 8, como agente de

colagem interno de massa, no fabrico de papel, cartolina, cartão e cartão para líquidos.

Lisboa, 28 de Fevereiro de 2011