

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

(21) **PI0620352-3 A2**

(22) Data de Depósito: 07/12/2006
(43) Data da Publicação: 08/11/2011
(RPI 2131)



(51) *Int.Cl.:*

D21H 21/18
D21H 17/55
D21H 17/38
D21H 17/07
D21H 17/15

(54) **Título:** POLIAMIDAS RETICULADAS PARA A PRODUÇÃO DE PAPEL E CARTÃO

(30) **Prioridade Unionista:** 22/12/2005 EP 05 112788.4

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

(72) **Inventor(es):** Adrian Fox, Andrew Mottram, John Stuart Cowman, Paul Dekock

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

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2006069412 de 07/12/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/071566de 28/06/2007

(57) **Resumo:** POLIAMIDAS RETICULADAS PARA A PRODUÇÃO DE PAPEL E CARTÃO. A presente invenção refere-se a certas poliamidas reticuladas e seu uso na indústria de papel e cartão para a melhora da resistência a seco. A poliamida obtida da reação de uma di- ou triamina primária com um ácido di- tri- ou tetracarboxílico é adicionalmente reagida com um composto reticulante di- ou trifuncional para geração de um produto catiônico ou aniônico sem grupos reativos.



PI0620352-3

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**SISTEMAS DE RESISTÊNCIA A SECO PARA A PRODUÇÃO DE PAPEL E CARTÃO**".

A presente invenção refere-se a polímeros reticulados, baseados na química das poliamidas, e a sua utilização na indústria de papel e
5 cartão para a melhora da resistência a seco.

Recicla-se uma grande quantidade de papel e cartão, gerando uma fonte constante de fibra celulósica que serve como matéria-prima na fabricação de papel. Aquele papel residual que fora previamente tratado com resinas promotoras da resistência a úmido torna-se de difícil quebra no processo de polpação, não sendo, portanto, uma matéria-prima viável para a
10 fabricação de papel. Por outro lado, a qualidade da fibra do papel residual está em deterioração devido a maior reciclagem, assim se tornando inevitável que, como consequência, as folhas de papel apresentem uma diminuição de sua resistência a seco. Existe no momento um desejo de se aproximar os
15 padrões associados à resistência a seco àqueles alcançados com a fibra virgem. Atualmente a maior parte da fabricação de papel é realizada sob condições neutras de pH (entre 6,0 e 8,0) e as novas tecnologias devem funcionar de forma eficiente sob estas condições.

TÉCNICA ANTERIOR

20 Há muitos anos que aditivos da resistência a seco são utilizados na indústria de papel. Polímeros naturais, tal como o amido, na sua forma natural ou quimicamente modificada, têm sido empregados com relativo sucesso devido a sua abundância e o seu custo reduzido. A princípio, se ficou tentado a utilizar o amido em quantidades excessivamente altas uma
25 vez que, embora tenha um baixo custo, o seu desempenho no desempenho da resistência a seco (em quilogramas secos por tonelada de fibra celulósica) é de cinco a dez vezes menor que o de polímeros sintéticos. O amido apresenta, mesmo na sua forma cationizada, uma pequena afinidade pelas fibras de papel, resultando na permanência de grandes quantidades de material dissolvido no circuito hidráulico do maquinário de fabricação de papel,
30 onde permanecem atuando como nutriente para bactérias e interferindo na afinidade de outros aditivos do processo de fabricação do papel.

Uma das primeiras tecnologias sintéticas para o aperfeiçoamento da resistência a seco do papel se baseou nos copolímeros de acrilamida. Versões aniônicas destas substâncias são muito utilizadas hoje em dia, se apresentando normalmente em combinação com promotores catiônicos com a finalidade de aumentar sua adsorção às fibras do papel. Muitas vezes o custo da requisição de duas substâncias, sendo que uma destas pode não contribuir para a resistência, é proibitivo.

A tecnologia da poliacrilamida foi aperfeiçoada com a adição da reatividade dos aldeídos. As poliacrilamidas glioxiladas foram introduzidas para melhorar a resistência através do uso de grupos aldeídos reativos latentes promotores da reticulação entre os polímeros durante a secagem do papel entre 80-100°C. A reatividade do glioxal é de difícil controle, o que leva ao aumento contínuo da viscosidade do polímero durante o armazenamento, portanto, reduzindo o seu prazo de validade. A reação do aldeído ocorre em um pH específico, apresentando reduções no seu desempenho em pHs de mais de 6,5. Caso a reatividade destes polímeros seja muito eficiente, a resistência a úmido do papel tratado é muito forte, interferindo no processo de re-polpação.

Os polímeros de poliamidoamina reagidos adicionalmente com a epicloroidrina têm por muitos anos sido utilizados com sucesso na indústria de papel como resinas promotoras da resistência a úmido. Estes aditivos são bastante reativos, especialmente em pHs de mais de 6,0 e temperaturas de mais de 80°C. O estabelecimento das ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas acontece na folha de papel tratada, reduzindo a solubilidade da resina e prevenindo que a água rompa as pontes de hidrogênio entre as fibras. Está claro que estas substâncias químicas também conferem um grau elevado de resistência a seco, porém este fator muitas vezes se mostra irrelevante se o papel, na forma de resíduo pré- ou pós-consumo, não pode ser transformado novamente em polpa.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Recentemente se descobriu que certas poliamidas reticuladas possuem excelentes propriedades como sistema de aditivação da resistên-

cia a seco na produção de papel e cartão.

A reação de di- ou triaminas primárias com ácidos di- ou tricarbóxicos produz uma poliamida de estrutura tridimensional, que é reagida adicionalmente com um composto reticulante di- ou trifuncional a fim de que seu peso molecular seja aumentado. O maior volume da estrutura polimérica tridimensional se mostra mais eficiente no preenchimento das lacunas entre as fibras celulósicas, permitindo que um número maior de pontes de hidrogênio contribua para a ligação entre as fibras. A reação do polímero de poliamida com o reticulante é controlada de forma meticulosa a fim de eliminar a presença de quaisquer grupos reativos no produto final, uma vez que se sabe que tal reatividade promove a resistência a úmido, a qual, em muitos casos, não é desejada. As soluções poliméricas de poliamida reticulada, as quais são predominantemente catiônicas ou aniônicas dependendo do desenho de sua construção, podem ser aplicadas em pastas aquosas de fibra celulósica, pulverizadas sobre uma rede fibrosa úmida ou acrescentada a uma folha parcialmente seca em uma prensa de medição ou prensa de filme. As variantes poliméricas catiônicas são auto-aderentes e sua adsorção às fibras celulósicas independe do pH. Esta nova tecnologia também oferece aperfeiçoamentos sinérgicos à resistência a seco, quando são aplicadas combinações de variantes poliméricas catiônicas e aniônicas.

A presente invenção procura empregar todas as vantagens da química das poliamidas, sem a indesejada reatividade associadas às resinas promotoras da resistência a úmido. Os polímeros tridimensionais possuem um longo prazo de validade, um conteúdo ativo de 20%, um pH entre 6-7 e são livres de AOX.

Portanto o objeto da presente invenção é um polímero reticulado formado através da reação de uma estrutura principal polimérica de poliamida (a) com ou sem cadeias laterais, produzida através da reação de uma di- ou triamina primária ou misturas das mesmas com um ácido di- tri- ou tetracarboxílico ou misturas dos mesmos; e um agente reticulante trifuncional (b) baseado em substâncias tricloro-, triepóxi- ou trivinil-.

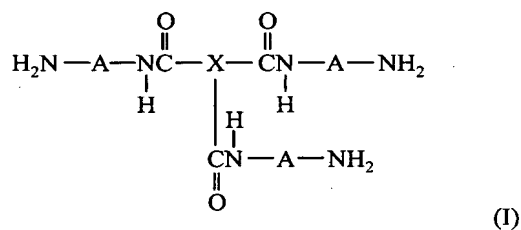
A carga dominante do polímero criado a partir da reação de (b)

com (a) é catiônica ou aniônica.

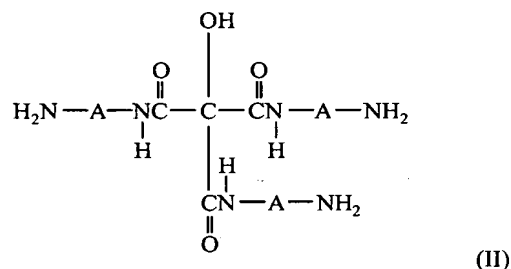
A di- ou triamina primária pode possuir grupos amina secundários ou terciários na sua estrutura.

5 A diamina primária é selecionada dentre a dietilenotriamina, trietenotetramina, tetraetilenopentamina, etilenodiamina, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-hexanodiamina, iminobispropilamina, N-metil-bis-(aminopropil)amina, bishexametilenotriamina, 4,4'-metilenodianilina, 1,4-fenilenodiamina ou 4-aminofenil sulfona. Preferencialmente 4,4'-metilenodianilina ou dietilenotriamina.

10 A triamina primária é preferencialmente a tris(2-aminoetil)amina. Também são preferidas a



ou



onde A é $-(\text{CH}_2)_2-6$ - e X é um benzeno.

15 A razão molar da diamina para a triamina primária na estrutura principal polimérica de poliamida é de 1:0 a 0,5:0,5.

O ácido dicarboxílico é selecionado dentre os ácidos oxálico, malônico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azeláico, sebáico, maléico, fumárico, itacônico, ftálico, isoftálico, tereftálico e 1,4-ciclohexanodicarboxílico. Preferencialmente o ácido adípico e o ácido tereftálico.

20 O ácido tricarboxílico é selecionado dentre os ácidos cítrico, 1,2,3-benzenotricarboxílico, 1,2,4-benzenotricarboxílico, 1,3,5-benzenotricarboxílico, o ácido nitrilotriacético ou o ácido N-(2-hidroxietil)-etilenodiamina

triacético. Preferencialmente o ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico ou o ácido nitrilotriacético.

Os ácidos di- e tricarboxílicos podem também ser usados na forma de seus derivados ésteres, haletos e anidridos correspondentes.

5 A razão molar do ácido di- para o ácido tricarboxílico na estrutura principal polimérica de poliamida é de 1:0 a 0,5:0,5.

A razão molar do ácido carboxílico para a amina primária na preparação do polímero de poliamida é de 0,9:1,0 a 1,0:0,9.

10 O polímero de poliamida com grupos amina secundários internos pode ainda ser reagido com cloreto de benzila, óxido de propileno, óxido de etileno, glicidol ou anidrido succínico de aC4-Cl8-alquenila, formando uma estrutura principal polimérica predominantemente catiônica com cadeias laterais.

15 O polímero de poliamida com grupos amina secundários internos pode ainda ser reagido com o ácido acrílico, o ácido cloroacético, o ácido glioxílico ou o sal sódico do ácido 3-cloro-2-hidróxi-1-propanossulfônico, na presença de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, formando uma estrutura principal polimérica predominantemente aniônica em um pH > 6,0.

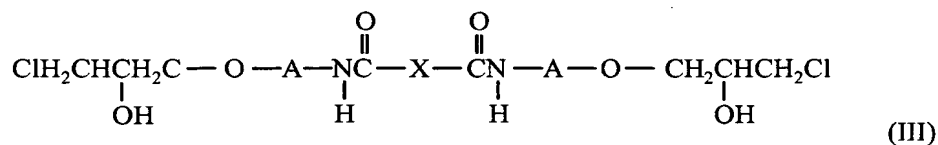
20 O polímero de poliamida sem grupos amina secundários internos pode ainda ser reagido com o ácido glioxílico na presença de hidróxido de sódio ou potássio, formando uma estrutura principal polimérica não-iônica com cadeias laterais aniônicas.

A razão molar da estrutura principal polimérica para os componentes de cadeias laterais é de 1:0 a 1:0,7.

25 O composto reticulante trifuncional (b) pode ser selecionado dentre o tris-(3-cloro-2-hidroxipropil)-2-hidróxi-propanol, o tris-(3-cloro-2-hidroxipropil)-sorbitol, o tris-(3-cloro-2-hidroxipropil)-1,2,3-propóxi-glicerol, o triglicidil éter de propoxilato de glicerol, a N,N-diglicidil-4-glicidiloxianilina, a N,N-(3-cloro-2-hidroxipropil)-4-(3-cloro-2-hidroxipropil)-oxianilina, o triacrilato
30 de propoxilato de glicerol, o trimetilolpropano triglicidil éter, o trimetilacrilato de trimetilolpropano, o trifenilolmetano triglicidil éter e o tris(2,3-epoxipropil isocianurato. Preferencialmente a N,N-diglicidil-4-glicidiloxianilina ou o trigli-

cidil éter de propoxilato de glicerol.

Também se prefere para (b)



onde A é $-(\text{CH}_2)_2-$ e X é um benzeno ou $-(\text{CH}_2)_2-$.

O polímero reticulado de poliamida é preparado utilizando uma
5 razão de (a) para (b), equivalente a de 1:0,05 a 1:0,7, de acordo com o peso seco de cada componente.

Um outro objeto da presente invenção é uma preparação aquo-
sa contendo o presente polímero reticulado, o uso do presente polímero reti-
culado, opcionalmente na forma da preparação aquosa mencionada, na
10 condição de aditivo no processamento de material fibroso celulósico, prefe-
rencialmente na produção de papel ou não-tecidos.

O presente polímero reticulado pode também ser utilizado para
aperfeiçoar a resistência a seco de papéis e não-tecidos.

Um outro objeto da presente invenção é um processo para a fa-
15 bricação de papéis com resistência a seco melhorada, envolvendo a adição
do presente polímero reticulado.

A preparação aquosa do presente polímero reticulado pode ser
aplicada ao papel em um ponto onde o papel esteja na forma de uma pasta
de fibra celulósica, uma rede de fibras celulósicas umedecidas ou uma folha
20 parcialmente seca.

A preparação aquosa de um polímero reticulado com uma estru-
tura predominantemente catiônica pode ser adicionada à pasta de fibra celulósi-
ca em níveis de adição de 0,05 a 1,0% de polímero seco em relação ao peso
de fibra seca, mais preferencialmente de 0,05 a 0,4%.

25 A preparação aquosa de um polímero reticulado com uma estru-
tura predominantemente catiônica, aniônica ou não-iônica pode ser pulverizado
através de bocais finos sobre a superfície de uma rede celulósica úmida, em
um nível de adição de 0,05 a 1,0% de polímero seco em relação ao peso de
fibra seca, mais preferencialmente de 0,05 a 0,2%.

A preparação aquosa de um polímero reticulado com uma estrutura predominantemente catiônica, aniônica ou não-iônica pode ser aplicada a uma folha de papel parcialmente seca em uma prensa de medição ou prensa de filme em um nível de adição de 0,05 a 1,0% de polímero seco em relação ao peso de fibra seca, mais preferencialmente de 0,05 a 0,15%.

A preparação aquosa de um polímero reticulado de estrutura predominantemente catiônica é adicionada à pasta de fibra celulósica e então uma segunda preparação aquosa de um polímero reticulado de carga predominantemente aniônica é pulverizada através de bocais finos sobre a superfície da rede celulósica úmida ou é aplicada à folha tratada parcialmente seca em uma prensa de medição ou em uma prensa de filme.

O segundo polímero reticulado pode ser formado a partir de uma estrutura predominantemente aniônica, um copolímero de acrilamida e acrílico ou ácido metacrílico, goma guar aniônica, carboximetil celulose ou resina fenólica aniônica.

O polímero reticulado catiônico é aplicado em um nível de adição de 0,05 a 0,8% de polímero seco em relação ao peso de fibra seca, mais preferencialmente de 0,05 a 0,20%, enquanto o polímero reticulado aniônico é aplicado em um nível de adição de 0,05 a 0,7% de polímero seco em relação ao peso de fibra seca, mais preferencialmente de 0,05 a 0,15%.

Os exemplos a seguir devem demonstrar de forma mais detalhada a presente invenção.

EXEMPLOS

EXEMPLO 1 (REFERÊNCIA À TÉCNICA ANTERIOR)

Este exemplo descreve a fabricação de um polímero com a utilização de uma base bidimensional de poliamidamina que é posteriormente ligada de forma reticular a um derivado dicloro bidimensional.

Misturou-se 108g de dietilenotriamina e 25g de água em um frasco equipado com um agitador, uma coluna de destilação, um sensor de temperatura e uma entrada para um gás inerte. Então se adicionou 146g de ácido adípico enquanto a mistura foi mantida em agitação. A mistura foi aquecida de forma gradual sob um fluxo constante de gás nitrogênio até uma

temperatura de 170°C. O volume original de água mais um montante originado da reação começou a ser destilado a em torno de 120°C, sendo coletados em um frasco. A mistura continuou a ser mexida por mais 7 horas a uma temperatura de 170°C, até que cessasse a destilação. A fonte de calor
5 foi removida e o aparelho de destilação foi programado para refluxo. A princípio, se adicionou bem lentamente 330g de água a uma temperatura de 70-75°C a fim de diluir a estrutura principal polimérica e formar uma solução estável de baixa viscosidade a 40% (produção de 542g). A estrutura principal polimérica (542g) foi diluída ainda mais em água (450g) e reticulada em
10 etapas, ao longo de um período de 12 horas, através da adição gradual de epícloridrina (45g no total). A reação de reticulação foi monitorada através da mensuração da viscosidade da solução polimérica; quando um valor de 150 mPas (Brookfield RVT, spindle 3, 100 rpm) foi alcançado, a adição de epícloridrina foi interrompida. A solução polimérica foi resfriada para 40°C e
15 o pH ajustado para 6,0 - 6,5 com 75g de ácido sulfúrico a 50%. O produto (1496 g) foi obtido através da adição de mais água, resultando em uma solução polimérica com um conteúdo sólido de 20%.

Com a utilização do exemplo comparativo 1, foi produzida uma série de variações de polímero reticulado através da utilização de diferentes
20 matérias-primas e razões moleculares. As preparações do exemplo foram todas acabadas com as mesmas especificações físicas; conteúdo sólido de 20%, pH de 6,0 a 6,5 e viscosidade de 200 a 300 mPas (Brookfield RVT, spindle 3, 100 rpm). Se constitui enquanto uma clara intenção da presente invenção, o oferecimento de polímeros prontos sem reticulantes reativos li-
25 vres, garantindo assim um longo prazo de validade sem a elevação da viscosidade e minimizando a contribuição dos polímeros promotores da resistência a seco para a resistência a úmido das folhas de papel. As preparações do exemplo são enumeradas na tabela abaixo (Exemplos 1 - 15).

Tabela 1:
EXEMPLOS 1-15, PREPARAÇÃO

Ex.	(Poli)-amina	(Poli)-ácido	RETICULANTE
1 comp	Dietilenotriamina (1,05 mol)	Ácido adípico (1,0 mol)	Epícloroidrina (0,143 mol)
2	Dietilenotriamina (1,05 mol)	Ácido adípico (1,0 mol)	Etileno glicol diglicidil éter (0,172 mol)
3	Dietilenotriamina (1,05 mol)	Ácido adípico (1,0 mol)	Metileno bis-acrylamide (0,23 mol)
4	Dietilenotriamina (1,05 mol)	Ácido adípico (1,0 mol)	Glicerol diglicidil éter (0,19 mol)
5	Dietilenotriamina (1,05 mol)	Ácido adípico (1,0 mol)	Glicerol triglicidil éter (0,15 mol)
6	Dietilenotriamina (1,05 mol)	Ácido adípico (1,0 mol)	Sorbitol triglicidil éter (0,12 mol)
7	Dietilenotriamina (1,05 mol)	Ácido adípico (1,0 mol)	Reticulante da fórmula(III) (0,21 mol)
8	Dietilenotriamina (1,05 mol)	Ácido adípico (0,5 mol)+ ácido 1,2,4-benzeno tricarboxíli- co (0,32 mol)	Glicerol diglicidil éter (0,12 mol)
9	Dietilenotriamina (1,05 mol)	Ácido adípico (0,5 mol) + ácido 1,2,4-benzeno tricar- boxílico (0,32 mol)	Glicerol triglicidil éter (0,09 mol)
10	Dietilenotriamina (1,05 mol)	Ácido adípico (0,5 mol) + ácido 1,2,4-benzeno tricarboxíli- co (0,32 mol)	sorbitol triglicidil éter (0,08 mol)
11	Dietilenotriamina (1,05 mol)	Ácido adípico (0,5 mol) + ácido 1,2,4-benzeno tricarboxíli- co (0,32 mol)	Reticulante da Fórmula(III) (0,11 mol)
12	Dietilenotriamina (1,0 mol) + triamina da fórmula (I) (0,32 mol)	Ácido adípico (1,0 mol)	Glicerol diglicidil éter (0,13 mol)

Ex.	(Poli)-amina	(Poli)-ácido	RETICULANTE
13	Dietilenotriamina (1,0 mol) + triamina da fórmula (I) (0,32 mol)	Ácido adípico (1,0 mol)	Glicerol triglicidil éter (0,10 mol)
14	Dietilenotriamina (1,0 mol) + triamina da fórmula (I) (0,32 mol)	Ácido adípico (1,0 mol)	sorbitol triglicidil éter (0,095 mol)
15	Dietilenotriamina (1,0 mol) + triamina da fórmula (I) (0,32 mol)	Ácido adípico (1,0 mol)	Reticulante da fórmula (III) (0,13 mol)

As amostras produzidas nos exemplos de 1 a 15 foram examinadas em um laboratório de fabricação de papel a fim de se avaliar o desempenho da resistência a seco em uma folha de papel.

5 Uma pasta com 2% de polpa foi preparada em um digestor laboratorial de 25L mexendo-se por 20 minutos uma mistura de 400g de fibras lenhosas clareadas e 19,6L de água de torneira.

Um litro da pasta fibrosa foi colocado em um recipiente adequado com um agitador, sendo acrescentada uma quantidade apropriada do polímero de resistência a seco. A mistura foi mexida continuamente durante 10 60 minutos a 500 rpm. Nos testes, foram utilizadas as preparações dos exemplos 1-16 em níveis de adição de 0,2 a 0,4% (polímero seco baseado no peso de fibra seca). Então amostras de 200mL das quotas tratadas foram coletadas e moldadas em lenços utilizando um aparelho de formação de folhas no padrão britânico (o *British Standard Sheet Forming Apparatus*). Para 15 cada teste foram fabricados 4 lenços a fim de se obter uma média significativa. As folhas de "controle" não continham polímeros de resistência a seco. Depois de retiradas da forma com dois suportes, as folhas foram então prensadas sobre placas de aço inoxidável a 0,4 MPa (4,0 bar) por 4 minutos, estendidas em anéis de secagem e secas a 100°C por 30 minutos em um for- 20 no. Após o condicionamento a 50°RH e 23°C por um período de no mínimo 12 horas, as folhas estavam prontas para os testes de resistência realizados da seguinte maneira:

Resistência à Ruptura

As folhas foram submetidas à testagem da resistência à ruptura a seco (*TAPPI Standard T403 OM-91, Bursting strength of Paper*, "Resistência do Papel à Ruptura"). Os resultados foram registrados na forma de um índice de ruptura (= ao valor da ruptura em kPa, dividido pelo peso da folha em gramas por metro quadrado).

Resistência ao Tensionamento

As folhas foram submetidas à testagem da resistência ao tensionamento a seco e a úmido, tendo a avaliação sido feita através de um Lloyd WRK5 Tensile Tester. Três tiras de 15mm de largura foram cortadas de cada amostral de folha. Para a medição da resistência a seco, a tira foi presa aos pregadores do Lloyd WRK5, sendo então iniciado o teste de tensionamento. Para a medição da resistência a úmido, as tiras foram primeiramente ensopadas em água deionizada por 60 segundos. O excesso de água foi então removido e as tiras molhadas submetidas ao método de testagem por tensionamento acima descrito. Os resultados foram registrados na forma de um índice de tensão (= ao valor do tensionamento em Newtons dividido pelo peso da folha em gramas por metro quadrado).

Tabela 2:

Resultados dos Testes nos Exemplos de 1 – 15

Ex.	Nível de adição 0,2% (a seco)			Nível de adição 0,4% (a seco)		
	Índice de ruptura	Índice de tensão	Índice de tensão a úmido	Índice de ruptura	Índice de tensão	Índice de tensão a úmido
Contr	1,32	0,39	0	1,32	0,39	0
1	1,47	0,42	0,05	1,58	0,51	0,06
2	1,49	0,43	0,02	1,60	0,50	0,03
3	1,48	0,43	0,02	1,58	0,51	0,02
4	1,50	0,44	0,02	1,61	0,52	0,04
5	1,54	0,48	0,03	1,70	0,54	0,05
6	1,55	0,48	0,04	1,73	0,55	0,06
7	1,51	0,45	0,03	1,68	0,50	0,04
8	1,59	0,49	0,03	1,80	0,58	0,05

Ex.	Nível de adição 0,2% (a seco)			Nível de adição 0,4% (a seco)		
	Índice de ruptura	Índice de tensão	Índice de tensão a úmido	Índice de ruptura	Índice de tensão	Índice de tensão a úmido
9	1,69	0,59	0,04	2,00	0,68	0,07
10	1,71	0,60	0,04	2,09	0,71	0,06
11	1,68	0,57	0,04	1,94	0,66	0,06
12	1,58	0,50	0,03	1,78	0,57	0,05
13	1,66	0,55	0,04	1,92	0,65	0,05
14	1,66	0,56	0,03	1,93	0,65	0,06
15	1,62	0,53	0,04	1,89	0,62	0,04

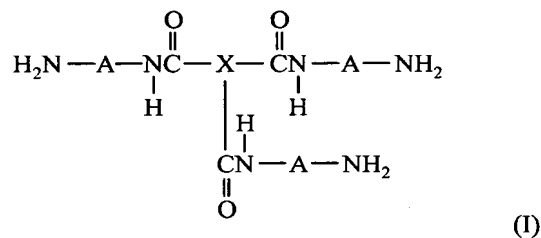
INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

Os índices registrados durante as avaliações das preparações exemplares são diretamente proporcionais à resistência das folhas de papel. Os índices mais altos são atribuídos as estruturas principais poliméricas tri-dimensionais, que foram ainda mais polimerizadas através da utilização das substâncias reticulantes trifuncionais. As preparações representativas da técnica anterior, tais como a do exemplo comparativo 1, se mostraram claramente inferiores à presente invenção.

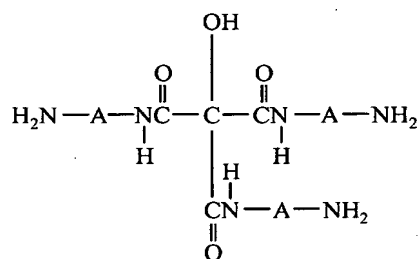
Os índices de tensão a úmido foram, conforme o esperado, demasiadamente baixos para afetar de forma adversa o potencial para reciclagem do produto final.

REIVINDICAÇÕES

1. Polímero reticulado formado através da reação de uma estrutura principal polimérica de poliamida (a) com ou sem cadeias laterais, produzida através da reação de uma di- ou triamina primária ou misturas das mesmas com um ácido di- tri- ou tetracarboxílico ou misturas dos mesmos; e um agente reticulante trifuncional (b) baseado em substâncias tricloro-, triepóxi- ou trivinil-.
2. Polímero reticulado de acordo com a reivindicação 1, no qual a carga dominante criada pela reação de (b) com (a) é catiônica ou aniônica.
3. Polímero reticulado de acordo com a reivindicação 1, no qual a di- ou triamina primária pode possuir grupos amina secundários ou terciários na sua estrutura.
4. Polímero reticulado de acordo com a reivindicação 1, no qual a diamina primária é selecionada dentre a dietilenotriamina, trietilenotetramina, tetraetilenopentamina, etileno diamina, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-hexanodiamina, iminobispropilamina, N-metil-bis-(aminopropil)amina, bishexametilenotriamina, 4,4'-metilenodianilina, 1,4-fenilenodiamina ou 4-aminofenil sulfona.
5. Polímero reticulado de acordo com a reivindicação 4, no qual a diamina primária é a 4,4'-metilenodianilina ou a dietilenotriamina.
6. Polímero reticulado de acordo com a reivindicação 1, no qual a triamina primária é tris(2-aminoetil)amina.
7. Polímero reticulado de acordo com a reivindicação 1, no qual a triamina primária é



ou



(II)

onde A é $-(\text{CH}_2)_{2-6}$ e X é um benzeno.

8. Polímero reticulado de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, no qual a razão molar da diamina para a triamina primária na estrutura principal polimérica de poliamida é de 1:0 a 0,5:0,5.

5 9. Polímero reticulado de acordo com a reivindicação 1, no qual o ácido dicarboxílico é selecionado dentre os ácidos oxálico, malônico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebáico, maléico, fumárico, itacônico, ftálico, isoftálico, tereftálico e 1,4-ciclohexanodicarboxílico.

10 10. Polímero reticulado de acordo com a reivindicação 9, no qual o ácido dicarboxílico é o ácido adípico ou o ácido tereftálico.

11. Polímero reticulado de acordo com a reivindicação 1, no qual o ácido tricarboxílico é selecionado dentre os ácidos cítrico, 1,2,3-benzenotricarboxílico, 1,2,4-benzenotricarboxílico, 1,3,5-benzenotricarboxílico, o 15 ácido nitrilotriacético ou o ácido N-(2-hidroxietil)-etilenodiamina triacético.

12. Polímero reticulado de acordo com a reivindicação 11, no qual o ácido tricarboxílico é o ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico ou o ácido nitrilotriacético.

13. Polímero reticulado de acordo com a reivindicação 1 ou 9 a 20 12, no qual os ácidos di- e tricarboxílicos são usados na forma de seus derivados anidridos, ésteres e haletos correspondentes.

14. Polímero reticulado de acordo com a reivindicação 1 ou 9 a 13, no qual a razão molar do ácido dicarboxílico para o ácido tricarboxílico na estrutura principal polimérica de poliamida é de 1:0 a 0,5:0,5.

25 15. Polímero reticulado de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 14, no qual a razão molar do ácido carboxílico para a amina primária, para a preparação do polímero de poliamida, varia de 0,9:1,0

a 1,0:0,9.

16. Polímero reticulado de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 15, no qual o polímero de poliamida, com grupos amina secundários internos, é ainda reagido com o cloreto de benzila, óxido de propileno, óxido de etileno, glicidol ou anidrido succínico de C₄-C₁₈-alquênica, formando uma estrutura principal polimérica predominantemente catiônica com cadeias laterais.

17. Polímero reticulado de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 15, no qual o polímero de poliamida, com grupos amina secundários internos, é ainda reagido com o ácido acrílico, o ácido cloroacético, o ácido glioxílico ou o sal sódico do ácido 3-cloro-2-hidróxi-1-propanosulfônico, na presença de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, formando uma estrutura principal polimérica predominantemente aniônica em um pH > 6,0.

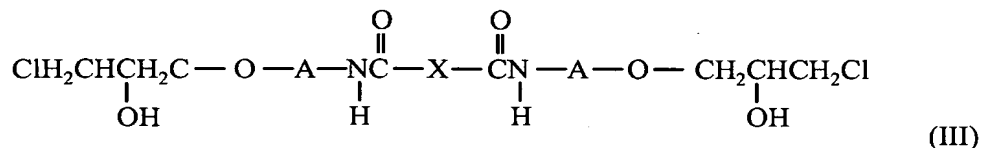
18. Polímero reticulado de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 15, no qual o polímero de poliamida, sem grupos amina secundários internos, é ainda reagido com o ácido glioxílico na presença de hidróxido de sódio ou potássio, formando uma estrutura principal polimérica não-iônica com cadeias laterais aniônicas.

19. Polímero reticulado de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 18, no qual a razão molar da estrutura principal polimérica para o componente de cadeia lateral é de 1:0 a 1:0,7.

20. Polímero reticulado de acordo com a reivindicação 1, no qual (b) é selecionado dentre o tris-(3-cloro-2-hidroxipropil)-2-hidróxi-propanol, tris-(3-cloro-2-hidroxipropil)-sorbitol, tris-(3-cloro-2-hidroxipropil)-1,2,3-propóxi-glicerol, triglicidil éter de propoxilato de glicerol, N,N-diglicidil-4-glicidiloxianilina, N,N-(3-cloro-2-hidroxipropil)-4-(3-cloro-2-hidroxipropil)-oxianilina, triacrilato de propoxilato de glicerol, trimetilolpropano triglicidil éter, trimetilacrilato de trimetilolpropano, trifenilolmetano triglicidil éter e tris(2,3-epoxipropil isocianurato).

21. Polímero reticulado de acordo com a reivindicação 20, no qual (b) é N,N-diglicidil-4 glicidiloxianilina ou triglicidil éter de propoxilato de glicerol.

22. Sistema de resistência a seco de acordo com a reivindicação 1, no qual (b) é



onde A é $-(\text{CH}_2)_{2-6}-$ e X é um benzeno ou $-(\text{CH}_2)_{2-6}-$.

23. Polímero reticulado de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, no qual o polímero reticulado de poliamida é preparado com a utilização de uma razão de (a) para (b) equivalente a de 1:0,05 a 1:0,7, com base no peso seco de cada componente.

24. Preparação aquosa contendo um polímero reticulado como definido em qualquer uma das reivindicações anteriores.

25. Uso de um polímero reticulado como definido nas reivindicações de 1 a 23, opcionalmente na forma de uma preparação aquosa de acordo com a reivindicação 24, na condição de um aditivo no processamento de material fibroso celulósico.

26. Uso de um polímero reticulado de acordo com a reivindicação 25 como um aditivo na produção de papel ou não-tecidos.

27. Uso de um polímero reticulado de acordo com a reivindicação 25 ou 26 a fim de oferecer uma melhor resistência a seco.

28. Uso de um polímero reticulado de acordo com a reivindicação 25 ou 26 a fim de oferecer uma melhor resistência a úmido.

29. Processo para a fabricação de papel com uma maior resistência a seco, envolvendo a adição de um polímero reticulado como definido nas reivindicações de 1 a 24.

30. Processo de acordo com a reivindicação 29, no qual uma preparação aquosa do polímero reticulado é aplicada ao papel em um ponto onde o papel está na forma de uma pasta de fibra celulósica, uma rede de fibras celulósicas úmidas ou uma folha parcialmente seca.

31. Processo de acordo com a reivindicação 29 ou 30, no qual uma preparação aquosa do polímero reticulado, com uma estrutura predominantemente catiônica, é adicionada à pasta de fibra celulósica em níveis de

adição de 0,05 a 1,0% do polímero seco em relação ao peso de fibra seca, mais preferencialmente de 0,05 a 0,4%.

32. Processo de acordo com a reivindicação 29 ou 30, no qual uma preparação aquosa do polímero reticulado, com uma estrutura dominantemente catiônica, aniônica ou não-iônica, é pulverizada através de bocais finos sobre a superfície de uma rede celulósica umedecida, em um nível de adição de 0,05 a 1,0% do polímero seco em relação ao peso de fibra seca, mais preferencialmente de 0,05 a 0,2%.

33. Processo de acordo com a reivindicação 29 ou 30, no qual uma preparação aquosa do polímero reticulado, com uma estrutura dominantemente catiônica, aniônica ou não-iônica, é aplicada em uma folha de papel parcialmente seca em uma prensa de medição ou prensa de filme, em níveis de adição de 0,05 a 1,0% do polímero seco em relação ao peso de fibra seca, mais preferencialmente de 0,05 a 0,15%.

34. Processo de acordo com a reivindicação 29 ou 30, no qual uma preparação aquosa do polímero reticulado, com uma estrutura dominantemente catiônica, é adicionada à pasta de fibra celulósica e então uma segunda preparação polimérica aquosa contendo um segundo polímero reticulado de carga dominantemente aniônica, é pulverizada através de bocais finos sobre a superfície da rede de fibra celulósica úmida tratada ou é aplicada às folhas de papel tratadas parcialmente secas em uma prensa de medição ou prensa de filme.

35. Processo de acordo com a reivindicação 34, no qual o segundo polímero reticulado é formado a partir de uma estrutura dominantemente aniônica, um copolímero de acrilamida e acrílico ou ácido metacrílico, goma guar aniônica, carboximetil celulose ou resina fenólica aniônica.

36. Processo de acordo com a reivindicação 34 ou 35, no qual o polímero reticulado catiônico é aplicado em níveis de adição de 0,05 a 0,8% do polímero seco em relação ao peso de fibra seca, mais preferencialmente de 0,05 a 0,20%, e o polímero reticulado aniônico é aplicado em níveis de adição de 0,05 a 0,7% do polímero seco em relação ao peso de fibra seca, mais preferencialmente de 0,05 a 0,15%.

RESUMO

Patente de Invenção: **"SISTEMAS DE RESISTÊNCIA A SECO PARA A PRODUÇÃO DE PAPEL E CARTÃO"**.

- 5 A presente invenção refere-se a polímeros reticulados, e a sua utilização na indústria de papel e cartão para a melhora da resistência a seco. A poliamida obtida da reação de uma di- ou triamina primária com um ácido di- tri- ou tetracarboxílico é ainda reagida com um composto reticulante di- ou trifuncional a fim de gerar um produto catiônico ou aniônico sem grupos reativos.

Novo relatório descritivo, incorporando as alterações correspondentes às das páginas 1-12 do pedido PCT conforme Relatório de Exame Preliminar.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**POLIAMI-
DAS RETICULADAS PARA A PRODUÇÃO DE PAPEL E CARTÃO**".

A presente invenção refere-se a polímeros reticulados, baseados na química das poliamidas, e a sua utilização na indústria de papel e
5 cartão para a melhora da resistência a seco.

Recicla-se uma grande quantidade de papel e cartão, gerando uma fonte constante de fibra celulósica que serve como matéria-prima na fabricação de papel. Aquele papel residual que fora previamente tratado com resinas promotoras da resistência a úmido torna-se de difícil quebra no processo de polpação, não sendo, portanto, uma matéria-prima viável para a
10 fabricação de papel. Por outro lado, a qualidade da fibra do papel residual está em deterioração devido a maior reciclagem, assim se tornando inevitável que, como consequência, as folhas de papel apresentem uma diminuição de sua resistência a seco. Existe no momento um desejo de se aproximar os
15 padrões associados à resistência a seco àqueles alcançados com a fibra virgem. Atualmente a maior parte da fabricação de papel é realizada sob condições neutras de pH (entre 6,0 e 8,0) e as novas tecnologias devem funcionar de forma eficiente sob estas condições.

TÉCNICA ANTERIOR

20 Há muitos anos que aditivos da resistência a seco são utilizados na indústria de papel. Polímeros naturais, tal como o amido, na sua forma natural ou quimicamente modificada, têm sido empregados com relativo sucesso devido a sua abundância e o seu custo reduzido. A princípio, se ficou tentado a utilizar o amido em quantidades excessivamente altas uma
25 vez que, embora tenha um baixo custo, o seu desempenho no desempenho da resistência a seco em quilogramas secos por tonelada de fibra celulósica é de cinco a dez vezes menor que o de polímeros sintéticos. O amido apresenta, mesmo na sua forma cationizada, uma pequena afinidade pelas fibras de papel, resultando na permanência de grandes quantidades de material
30 dissolvido no circuito hidráulico do maquinário de fabricação de papel, onde permanecem atuando como nutriente para bactérias e interferindo na afinidade de outros aditivos do processo de fabricação do papel.

Uma das primeiras tecnologias sintéticas para o aperfeiçoamento da resistência a seco do papel se baseou nos copolímeros de acrilamida. Versões aniônicas destas substâncias são muito utilizadas hoje em dia, se apresentando normalmente em combinação com promotores catiônicos com a finalidade de aumentar sua adsorção às fibras do papel. Muitas vezes o custo da requisição de duas substâncias, sendo que uma destas pode não contribuir para a resistência, é proibitivo.

A tecnologia da poliacrilamida foi aperfeiçoada com a adição da reatividade dos aldeídos. As poliacrilamidas glioxiladas foram introduzidas para melhorar a resistência através do uso de grupos aldeídos reativos latentes promotores da reticulação entre os polímeros durante a secagem do papel entre 80-100°C. A reatividade do glioxal é de difícil controle, o que leva ao aumento contínuo da viscosidade do polímero durante o armazenamento, portanto, reduzindo o seu prazo de validade. A reação do aldeído ocorre em um pH específico, apresentando reduções no seu desempenho em pHs de mais de 6,5. Caso a reatividade destes polímeros seja muito eficiente, a resistência a úmido do papel tratado é muito forte, interferindo no processo de repolpação.

Os polímeros de poliamidoamina reagidos adicionalmente com a epiclорoidrina têm por muitos anos sido utilizados com sucesso na indústria de papel como resinas promotoras da resistência a úmido. Estes aditivos são bastante reativos, especialmente em pHs de mais de 6,0 e temperaturas de mais de 80°C. O estabelecimento das ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas acontece na folha de papel tratada, reduzindo a solubilidade da resina e prevenindo que a água rompa as ligações de hidrogênio entre as fibras. Está claro que estas substâncias também conferem um grau elevado de resistência a seco, porém este fator muitas vezes se mostra irrelevante se o papel, na forma de resíduo pré- ou pós-consumo, não pode ser transformado novamente em polpa.

A US 6.056.967 e um de seus pedidos de registro de patente prioritários, o DE 196 21 300 A1, descrevem polímeros de poliamida obtidos a partir de produtos da reação de alquilenodiaminas, polialquilenopoliaminas,

poliamidoaminas enxertadas com etilenoiminas e misturas das mesmas com agentes reticulantes tendo pelo menos dois grupos funcionais.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

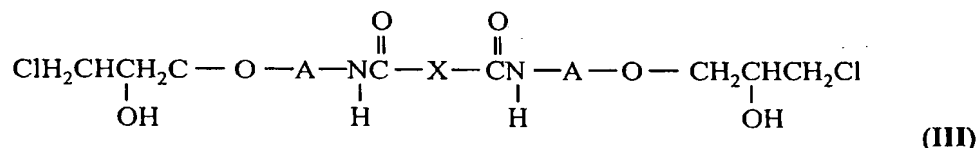
Recentemente se descobriu que certas poliamidas reticuladas
5 possuem excelentes propriedades como sistema de aditivação da resistência a seco na produção de papel e cartão.

A reação de di- ou triaminas primárias com ácidos di- ou tricarbóxicos produz uma poliamida de estrutura tridimensional, que é reagida adicionalmente com um composto reticulante di- ou trifuncional a fim de que
10 seu peso molecular seja aumentado. O maior volume da estrutura polimérica tridimensional se mostra mais eficiente no preenchimento das lacunas entre as fibras celulósicas, permitindo que um número maior de pontes de hidrogênio contribua para a ligação entre as fibras. A reação do polímero de poliamida com o reticulante é controlada de forma meticulosa a fim de eliminar a
15 presença de quaisquer grupos reativos no produto final, uma vez que se sabe que tal reatividade promove a resistência a úmido, a qual, em muitos casos, não é desejada. As soluções poliméricas de poliamida reticulada, as quais são predominantemente catiônicas ou aniônicas dependendo do desenho de sua construção, podem ser aplicadas em pastas aquosas de fibra
20 celulósica, pulverizadas sobre uma rede fibrosa úmida ou acrescentada a uma folha parcialmente seca em uma prensa de medição ou prensa de filme. As variantes poliméricas catiônicas são auto-aderentes e sua adsorção às fibras celulósicas independe do pH. Esta nova tecnologia também oferece aperfeiçoamentos sinérgicos à resistência a seco, quando são aplicadas
25 combinações de variantes poliméricas catiônicas e aniônicas.

A presente invenção procura empregar todas as vantagens da química das poliamidas, sem a indesejada reatividade associadas às resinas promotoras da resistência a úmido. Os polímeros tridimensionais possuem um longo prazo de validade, um conteúdo ativo de 20%, um pH entre 6-7 e
30 são livres de AOX.

Portanto o objeto da presente invenção é um polímero reticulado formado através da reação de uma estrutura principal polimérica de poliami-

- da (a) com ou sem cadeias laterais, produzida através da reação de uma di- ou triamina primária ou misturas das mesmas com um ácido di- tri- ou tetra-carboxílico ou misturas dos mesmos; e um agente reticulante trifuncional (b) baseado em grupos funcionais tricloro-, triepóxi- ou trivinil-, ou um agente
- 5 reticulante de fórmula (III).



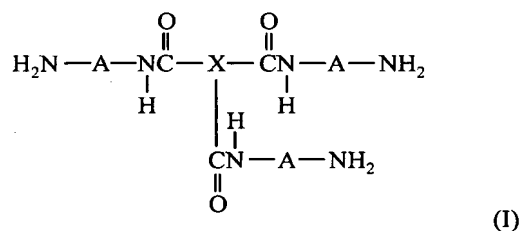
onde A é $-(\text{CH}_2)_{2-6}-$ e X é um benzeno ou $-(\text{CH}_2)_{2-6}-$.

A carga dominante do polímero criado a partir da reação de (b) com (a) é catiônica ou aniônica.

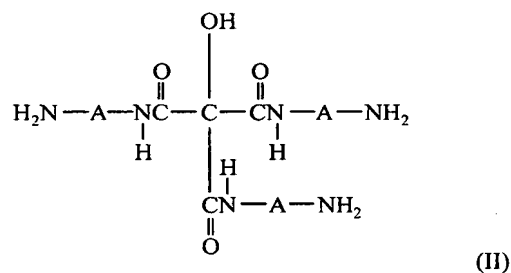
- A di- ou triamina primária pode possuir grupos amina secundários ou terciários na sua estrutura.
- 10

- A diamina primária é selecionada dentre a dietilenotriamina, trietilenotetramina, tetraetilenopentamina, etilenodiamina, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-hexanodiamina, iminobispropilamina, N-metil-bis-(aminopropil)amina, bishexametilenotriamina, 4,4'-metilenodianilina, 1,4-feni-
- 15 lenodiamina ou 4-aminofenil sulfona. Preferencialmente 4,4'-metilenodianilina ou dietilenotriamina.

A triamina primária é preferencialmente a tris(2-aminoetil)amina. Também são preferidas a



ou



onde A é $-(CH_2)_2-6$ - e X é um benzeno.

A razão molar da diamina para a triamina primária na estrutura principal polimérica de poliamida é de 1:0 a 0,5:0,5.

5 O ácido dicarboxílico é selecionado dentre os ácidos oxálico, malônico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azeláico, sebáico, maléico, fumárico, itacônico, ftálico, isoftálico, tereftálico e 1,4-ciclohexanodicarboxílico. Preferencialmente o ácido adípico e o ácido tereftálico.

10 O ácido tricarboxílico é selecionado dentre os ácidos cítrico, 1,2,3-benzenotricarboxílico, 1,2,4-benzenotricarboxílico, 1,3,5-benzenotricarboxílico, o ácido nitrilotriacético ou o ácido N-(2-hidroxietil)-etilenodiamina triacético. Preferencialmente o ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico ou o ácido nitrilotriacético.

Os ácidos di- e tricarboxílicos podem também ser usados na forma de seus derivados ésteres, haletos e anidridos correspondentes.

15 A razão molar do ácido di- para o ácido tricarboxílico na estrutura principal polimérica de poliamida é de 1:0 a 0,5:0,5.

A razão molar do ácido carboxílico para a amina primária na preparação do polímero de poliamida é de 0,9:1,0 a 1,0:0,9.

20 O polímero de poliamida com grupos amina secundários internos pode ainda ser reagido com cloreto de benzila, óxido de propileno, óxido de etileno, glicidol ou anidrido succínico de a C_4 - C_{18} -alquenila, formando uma estrutura principal polimérica predominantemente catiônica com cadeias laterais.

25 O polímero de poliamida com grupos amina secundários internos pode ainda ser reagido com o ácido acrílico, o ácido cloroacético, o ácido glioxílico ou o sal sódico do ácido 3-cloro-2-hidróxi-1-propanossulfônico, na presença de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, formando uma estrutura principal polimérica predominantemente aniônica em um pH > 6,0.

30 O polímero de poliamida sem grupos amina secundários internos pode ainda ser reagido com o ácido glioxílico na presença de hidróxido de sódio ou potássio, formando uma estrutura principal polimérica não-iônica com cadeias laterais aniônicas.

A razão molar da estrutura principal polimérica para os componentes de cadeias laterais é de 1:0 a 1:0,7.

O composto reticulante trifuncional (b) pode ser selecionado dentre o tris-(3-cloro-2-hidroxipropil)-2-hidróxi-propanol, tris-(3-cloro-2-hidroxipropil)-sorbitol, tris-(3-cloro-2-hidroxipropil)-1,2,3-propóxi-glicerol, triglicidil éter de propoxilato de glicerol, N,N-diglicidil-4-glicidiloxianilina, N,N-(3-cloro-2-hidroxipropil)-4-(3-cloro-2-hidroxipropil)-oxianilina, triacrilato de propoxilato de glicerol, trimetilolpropano triglicidil éter, trimetilacrilato de trimetilolpropano, trifenilolmetano triglicidil éter e tris(2,3-epoxipropil isocianurato. Preferencialmente N,N-diglicidil-4-glicidiloxianilina ou triglicidil éter de propoxilato de glicerol.

O polímero reticulado de poliamida é preparado utilizando uma razão de (a) para (b), equivalente a de 1:0,05 a 1: 0,7, de acordo com o peso seco de cada componente.

Um outro objeto da presente invenção é uma preparação aquosa contendo o presente polímero reticulado, o uso do presente polímero reticulado, opcionalmente na forma da preparação aquosa mencionada, na condição de aditivo no processamento de material fibroso celulósico, preferencialmente na produção de papel ou não-tecidos.

O presente polímero reticulado pode também ser utilizado para aperfeiçoar a resistência a seco de papéis e não-tecidos.

Um outro objeto da presente invenção é um processo para a fabricação de papéis com resistência a seco melhorada, envolvendo a adição do presente polímero reticulado.

A preparação aquosa do presente polímero reticulado pode ser aplicada ao papel em um ponto onde o papel esteja na forma de uma pasta de fibra celulósica, uma rede de fibras celulósicas umedecidas ou uma folha parcialmente seca.

A preparação aquosa de um polímero reticulado com uma estrutura predominantemente catiônica pode ser adicionada à pasta de fibra celulósica em níveis de adição de 0,05 a 1,0% de polímero seco em relação ao peso de fibra seca, mais preferencialmente de 0,05 a 0,4%.

A preparação aquosa de um polímero reticulado com uma estrutura predominantemente catiônica, aniônica ou não-iônica pode ser pulverizado através de bocais finos sobre a superfície de uma rede celulósica úmida, em um nível de adição de 0,05 a 1,0% de polímero seco em relação ao peso de fibra seca, mais preferencialmente de 0,05 a 0,2%.

A preparação aquosa de um polímero reticulado com uma estrutura predominantemente catiônica, aniônica ou não-iônica pode ser aplicada a uma folha de papel parcialmente seca em uma prensa de medição ou prensa de filme em um nível de adição de 0,05 a 1,0% de polímero seco em relação ao peso de fibra seca, mais preferencialmente de 0,05 a 0,15%.

A preparação aquosa de um polímero reticulado de estrutura predominantemente catiônica é adicionada à pasta de fibra celulósica e então uma segunda preparação aquosa de um polímero reticulado de carga predominantemente aniônica é pulverizada através de bocais finos sobre a superfície da rede celulósica úmida ou é aplicada à folha tratada parcialmente seca em uma prensa de medição ou em uma prensa de filme.

O segundo polímero reticulado pode ser formado a partir de uma estrutura predominantemente aniônica, um copolímero de acrilamida e acrílico ou ácido metacrílico, goma guar aniônica, carboximetil celulose ou resina fenólica aniônica.

O polímero reticulado catiônico é aplicado em um nível de adição de 0,05 a 0,8% de polímero seco em relação ao peso de fibra seca, mais preferencialmente de 0,05 a 0,20%, enquanto o polímero reticulado aniônico é aplicado em um nível de adição de 0,05 a 0,7% de polímero seco em relação ao peso de fibra seca, mais preferencialmente de 0,05 a 0,15%.

Os exemplos a seguir devem demonstrar de forma mais detalhada a presente invenção.

EXEMPLOS

EXEMPLO 1 (REFERÊNCIA A TÉCNICA ANTERIOR)

Este exemplo descreve a fabricação de um polímero com a utilização de uma base bidimensional de poliamidamina que é posteriormente ligada de forma reticular a um derivado dicloro bidimensional.

Misturou-se 108g de dietilenotriamina e 25g de água em um frasco equipado com um agitador, uma coluna de destilação, um sensor de temperatura e uma entrada para um gás inerte. Então se adicionou 146g de ácido adípico enquanto a mistura foi mantida em agitação. A mistura foi aquecida de forma gradual sob um fluxo constante de gás nitrogênio até uma temperatura de 170°C. O volume original de água mais um montante originado da reação começou a ser destilado a em torno de 120°C, sendo coletados em um frasco. A mistura continuou a ser mexida por mais 7 horas a uma temperatura de 170°C, até que cessasse a destilação. A fonte de calor foi removida e o aparato de destilação foi programado para refluxo. A princípio, se adicionou bem lentamente 330g de água a uma temperatura de 70-75°C a fim de diluir a estrutura principal polimérica e formar uma solução estável de baixa viscosidade a 40% (produção de 542g). A estrutura principal polimérica (542g) foi diluída ainda mais em água (450g) e reticulada em etapas, ao longo de um período de 12 horas, através da adição gradual de epícloridrina (45g no total). A reação de reticulação foi monitorada através da mensuração da viscosidade da solução polimérica; quando um valor de 150 mPas (Brookfield RVT, spindle 3, 100 rpm) foi alcançado, a adição de epícloridrina foi interrompida. A solução polimérica foi resfriada para 40°C e o pH ajustado para 6,0 - 6,5 com 75g de ácido sulfúrico a 50%. O produto (1496 g) foi obtido através da adição de mais água, resultando em uma solução polimérica com um conteúdo sólido de 20%.

Com a utilização do exemplo comparativo 1, foi produzida uma série de variações de polímero reticulado através da utilização de diferentes matérias-primas e razões moleculares. As preparações do exemplo foram todas acabadas com as mesmas especificações físicas; conteúdo sólido de 20%, pH de 6,0 a 6,5 e viscosidade de 200 a 300 mPas (Brookfield RVT, spindle 3, 100 rpm). Se constitui enquanto uma clara intenção da presente invenção, o oferecimento de polímeros prontos sem reticulantes reativos livres, garantindo assim um longo prazo de validade sem a elevação da viscosidade e minimizando a contribuição dos polímeros promotores da resistência a seco para a resistência a úmido das folhas de papel. As prepara-

ções do exemplo são enumeradas na tabela abaixo (Exemplos 1 - 15).

Tabela 1:

EXEMPLOS 1-15, PREPARAÇÃO

Ex.	(Poli)-amina	(Poli)-ácido	RETICULANTE
1 comp.	Dietilenotriamina (1,05 mol)	Ácido adípico (1,0 mol)	Epicloroidrina (0,143 mol)
2	Dietilenotriamina (1,05 mol)	Ácido adípico (1,0 mol)	Etileno glicol diglicidil éter (0,172 mol)
3	Dietilenotriamina (1,05 mol)	Ácido adípico (1,0 mol)	Metileno bis-acrylamide (0,23 mol)
4	Dietilenotriamina (1,05 mol)	Ácido adípico (1,0 mol)	Glicerol diglicidil éter (0,19 mol)
5	Dietilenotriamina (1,05 mol)	Ácido adípico (1,0 mol)	Glicerol triglicidil éter (0,15 mol)
6	Dietilenotriamina (1,05 mol)	Ácido adípico (1,0 mol)	Sorbitol triglicidil éter (0,12 mol)
7	Dietilenotriamina (1,05 mol)	Ácido adípico (1,0 mol)	Reticulante da fórmula(III) (0,21 mol)
8	Dietilenotriamina (1,05 mol)	Ácido adípico (0,5 mol)+ ácido 1,2,4-benzeno tricarbo- xílico (0,32 mol)	Glicerol diglicidil éter (0,12 mol)
9	Dietilenotriamina (1,05 mol)	Ácido adípico (0,5 mol) + ácido 1,2,4-benzeno tricarboxílico (0,32 mol)	Glicerol triglicidil éter (0,09 mol)
10	Dietilenotriamina (1,05 mol)	Ácido adípico (0,5 mol) + ácido 1,2,4-benzeno tricarbo- xílico (0,32 mol)	sorbitol triglicidil éter (0,08 mol)
11	Dietilenotriamina (1,05 mol)	Ácido adípico (0,5 mol) + ácido 1,2,4-benzeno tricarbo- xílico (0,32 mol)	Reticulante da Fórmu- la(III) (0,11 mol)
12	Dietilenotriamina (1,0 mol) + triamina da fórmula (I) (0,32 mol)	Ácido adípico (1,0 mol)	Glicerol diglicidil éter (0,13 mol)

Ex.	(Poli)-amina	(Poli)-ácido	RETICULANTE
13	Dietilenotriamina (1,0 mol) + triamina da fórmula (I) (0,32 mol)	Ácido adípico (1,0 mol)	Glicerol triglicidil éter (0,10 mol)
14	Dietilenotriamina (1,0 mol) + triamina da fórmula (I) (0,32 mol)	Ácido adípico (1,0 mol)	sorbitol triglicidil éter (0,095 mol)
15	Dietilenotriamina (1,0 mol) + triamina da fórmula (I) (0,32 mol)	Ácido adípico (1,0 mol)	Reticulante da fórmula (III) (0,13 mol)

As amostras produzidas nos exemplos de 1 a 15 foram examinadas em um laboratório de fabricação de papel a fim de se avaliar o desempenho da resistência a seco em uma folha de papel.

5 Uma pasta com 2% de polpa foi preparada em um digestor laboratorial de 25L mexendo-se por 20 minutos uma mistura de 400g de fibras lenhosas clareadas e 19,6L de água de torneira.

Um litro da pasta fibrosa foi colocado em um recipiente adequado com um agitador, sendo acrescentada uma quantidade apropriada do polímero de resistência a seco. A mistura foi mexida continuamente durante 10 60 minutos a 500 rpm. Nos testes, foram utilizadas as preparações dos exemplos 1-16 em níveis de adição de 0,2 a 0,4% (polímero seco baseado no peso de fibra seca). Então amostras de 200mL das quotas tratadas foram coletadas e moldadas em lenços utilizando um aparelho de formação de folhas no padrão britânico (o *British Standard Sheet Forming Apparatus*). Para 15 cada teste foram fabricados 4 lenços a fim de se obter uma média significativa. As folhas de "controle" não continham polímeros de resistência a seco. Depois de retiradas da forma com dois suportes, as folhas foram então prensadas sobre placas de aço inoxidável a 0,4 MPa (4,0 bar) por 4 minutos, estendidas em anéis de secagem e secas a 100°C por 30 minutos em um forno. 20 Após o condicionamento a 50%RH e 23°C por um período de no mínimo 12 horas, as folhas estavam prontas para os testes de resistência realizados da seguinte maneira:

Resistência à Ruptura

As folhas foram submetidas à testagem da resistência à rupture

a seco (*TAPPI Standard T403 OM-91, Bursting strength of Paper*, "Resistência do Papel à Ruptura"). Os resultados foram registrados na forma de um índice de ruptura (= ao valor da ruptura em kPa, dividido pelo peso da folha em gramas por metro quadrado).

5 Resistência ao Tensionamento

As folhas foram submetidas à testagem da resistência ao tensionamento a seco e a úmido, tendo a avaliação sido feita através de um Lloyd WRK5 Tensile Tester. Três tiras de 15mm de largura foram cortadas de cada amostral de folha. Para a medição da resistência a seco, a tira foi presa aos pregadores do Lloyd WRK5, sendo então iniciado o teste de tensionamento. Para a medição da resistência a úmido, as tiras foram primeiramente ensopadas em água deionizada por 60 segundos. O excesso de água foi então removido e as tiras molhadas submetidas ao método de testagem por tensionamento acima descrito. Os resultados foram registrados na forma de um índice de tensão (= ao valor do tensionamento em newtons dividido pelo peso da folha em gramas por metro quadrado).

Tabela 2:

Resultados dos Testes nos Exemplos de 1 – 15

Ex.	Nível de adição 0,2% (a seco)			Nível de adição 0,4% (a seco)		
	Índice de ruptura	Índice de tensão	Índice de tensão a úmido	Índice de ruptura	Índice de tensão	Índice de tensão a úmido
Contr	1,32	0,39	0	1,32	0,39	0
1	1,47	0,42	0,05	1,58	0,51	0,06
2	1,49	0,43	0,02	1,60	0,50	0,03
3	1,48	0,43	0,02	1,58	0,51	0,02
4	1,50	0,44	0,02	1,61	0,52	0,04
5	1,54	0,48	0,03	1,70	0,54	0,05
6	1,55	0,48	0,04	1,73	0,55	0,06
7	1,51	0,45	0,03	1,68	0,50	0,04
8	1,59	0,49	0,03	1,80	0,58	0,05
9	1,69	0,59	0,04	2,00	0,68	0,07
10	1,71	0,60	0,04	2,09	0,71	0,06
11	1,68	0,57	0,04	1,94	0,66	0,06

Ex.	Nível de adição 0,2% (a seco)			Nível de adição 0,4% (a seco)		
	Índice de ruptura	Índice de tensão	Índice de tensão a úmido	Índice de ruptura	Índice de tensão	Índice de tensão a úmido
12	1,58	0,50	0,03	1,78	0,57	0,05
13	1,66	0,55	0,04	1,92	0,65	0,05
14	1,66	0,56	0,03	1,93	0,65	0,06
15	1,62	0,53	0,04	1,89	0,62	0,04

INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

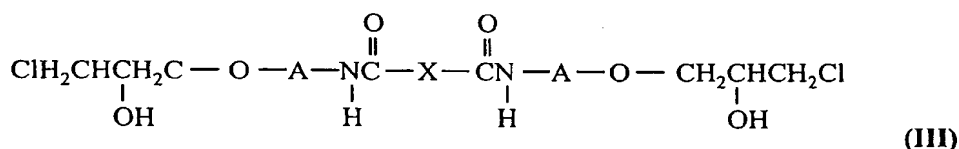
Os índices registrados durante as avaliações das preparações exemplares são diretamente proporcionais à resistência das folhas de papel. Os índices mais altos são atribuídos as estruturas principais poliméricas tri-dimensionais, que foram ainda mais polimerizadas através da utilização das substâncias reticulantes trifuncionais. As preparações representativas da técnica anterior, tais como a do exemplo comparativo 1, se mostraram claramente inferiores à presente invenção.

Os índices de tensão a úmido foram, conforme o esperado, demasiadamente baixos para afetar de forma adversa o potencial para reciclagem do produto final.

Novo quadro reivindicatório (total de 11 reivindicações), incorporando as emendas às reivindicações conforme Relatório de Exame Preliminar.

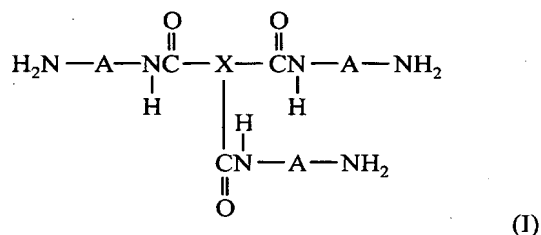
REIVINDICAÇÕES

1. Polímero reticulado formado através da reação de uma estrutura principal polimérica de poliamida (a) com ou sem cadeias laterais, produzida através da reação de uma di- ou triamina primária ou misturas das mesmas com um ácido di- tri- ou tetracarboxílico ou misturas dos mesmos; e
- 5 um agente reticulante trifuncional (b) baseado em grupos funcionais tricloro-, triepóxi- ou trivinil-, ou um agente reticulante de fórmula (III).

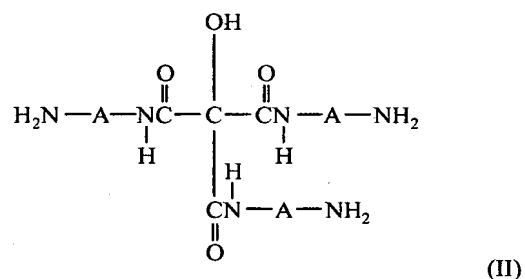


onde A é $-(\text{CH}_2)_{2-6}-$ e X é um benzeno ou é $-(\text{CH}_2)_{2-6}-$.

2. Polímero reticulado de acordo com a reivindicação 1, no qual
- 10 a triamina primária é a tris(2-aminoetil)amina ou



ou



onde A é $-(\text{CH}_2)_{2-6}$ e X é um benzeno.

3. Polímero reticulado de acordo com a reivindicação 1, no qual o ácido dicarboxílico é o ácido adípico ou o ácido tereftálico.
- 15 4. Polímero reticulado de acordo com a reivindicação 1, no qual o ácido tricarboxílico é o ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico ou o ácido nitrilo-triacético.
5. Polímero reticulado de acordo com a reivindicação 1, no qual

(b) é N,N-diglicidil-4 glicidiloxianilina ou triglicidil éter de propoxilato de glicérol.

5 6. Polímero reticulado de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, no qual o polímero de poliamida, com grupos amina secundários internos, é reagido adicionalmente com cloreto de benzila, óxido de propileno, óxido de etileno, glicidol ou anidrido succínico de a C₄-C₁₈-alquenila, formando uma estrutura principal polimérica predominantemente catiônica com cadeias laterais.

10 7. Polímero reticulado de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, no qual o polímero de poliamida, com grupos amina secundários internos, é ainda reagido com o ácido acrílico, o ácido cloroacético, o ácido glioxílico ou o sal sódico do ácido 3-cloro-2-hidróxi-1-propanosulfônico, na presença de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, formando uma estrutura principal polimérica predominantemente aniônica em um
15 pH > 6,0.

20 8. Polímero reticulado de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, no qual o polímero de poliamida, sem grupos amina secundários internos, é ainda reagido com o ácido glioxílico na presença de hidróxido de sódio ou potássio, formando uma estrutura principal polimérica não-iônica com cadeias laterais aniônicas.

9. Preparação aquosa contendo um polímero reticulado como definido em qualquer uma das reivindicações anteriores.

25 10. Uso de um polímero reticulado como definido nas reivindicações de 1 a 8, opcionalmente na forma de uma preparação aquosa como definida na reivindicação 9, na condição de um aditivo no processamento de material fibroso celulósico.

30 11. Processo para a fabricação de papel com uma maior resistência a seco, envolvendo a adição de um polímero reticulado como definido nas reivindicações de 1 a 8 ou uma preparação aquosa como definida na reivindicação 9.

Novo resumo, incorporando a alteração correspondente ao título do pedido PCT.

PI 0620352-3

RESUMO

Patente de Invenção: "**POLIAMIDAS RETICULADAS PARA A PRODUÇÃO DE PAPEL E CARTÃO**".

- 5 A presente invenção refere-se a certas poliamidas reticuladas e seu uso na indústria de papel e cartão para a melhora da resistência a seco. A poliamida obtida da reação de uma di- ou triamina primária com um ácido di- tri- ou tetracarboxílico é adicionalmente reagida com um composto reticulante di- ou trifuncional para geração de um produto catiônico ou aniônico sem grupos reativos.