



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

(11) PI 0417834-3 B1



(22) Data de Depósito: 21/12/2004

(45) Data da Concessão: 04/08/2015
(RPI 2326)

(54) Título: PAPEL E REVESTIMENTO DE PAPEL COMPREENDENDO NITROGÊNIO QUATERNÁRIO
CONTENDO ÉTER DE CELULOSE

(51) Int.Cl.: D21H17/26; D21H19/24; D21H19/52; D21H21/10; D21H17/37; D21H19/56

(30) Prioridade Unionista: 22/12/2003 EP 03 078994.5, 17/02/2004 US 60/544,342

(73) Titular(es): Akzo Nobel N.V.

(72) Inventor(es): Peter Marten Van Der Horst

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PAPEL E REVESTIMENTO DE PAPEL COMPREENDENDO NITROGÊNIO QUATERNÁRIO CONTENDO ÉTER DE CELULOSE"**.

5 A presente invenção refere-se a papel compreendendo éter de celulose. A invenção refere-se ainda ao uso do éter de celulose em processos para a fabricação de papel.

Em geral, os processos para fabricação de papel compreendem as etapas da formação de uma trama de papel a partir de um material aquoso compreendendo fibras celulósicas, opcionalmente agentes de cargacarga e aditivos, pela alimentação do material para uma tela de formação e removendo a água a partir do mesmo. As etapas seguintes são também a da remoção da água através de pressão e em seguida por secagem.

O termo "papel" refere-se a produtos do tipo de folha ou trama do processo, incluindo cartão, papelão e folhas de polpa. Os exemplos de papel são: papel higiênico e o papel toalha, papel-imprensa, sacos de mercado, papéis finos, papelão Kraft liso e caixas de papelão dobráveis. O papel tem determinadas propriedades físicas e químicas, as quais, dependendo do seu uso, são conhecidas das pessoas versadas na técnica. Essas propriedades podem ser variadas através da adição de agente de cargacarga e/ou outros aditivos ao material básico. Também é possível mudar as propriedades físicas e/ou químicas do papel através de, por exemplo, adicionando um revestimento de papel sobre um ou ambos lados de uma folha de papel (base) o que é feito normalmente em uma prensa de engomagem ou revestidor, a seção de secagem da máquina do papel ou em um revestidor fora da linha da máquina do papel. Uma ampla faixa de aditivos pode ser adicionada no processo da fabricação de papel. A parte da mudança nas propriedades químicas e físicas do papel, esses aditivos também podem servir para auxiliar no próprio processo de fabricação do papel, como é conhecido pela pessoa versada na técnica.

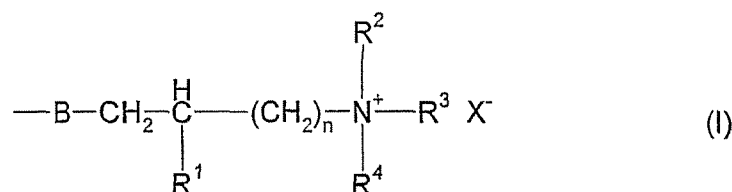
30 Um exemplo de um aditivo que já vem sendo usado nos processos de fabricação de papel há muitos anos é a carboximetil celulose (CMC). A CMC é usada como um aditivo de resistência seca para aumentar a resis-

tência do produto final de papel. Nos revestimentos em papel, a CMC é usada como um auxiliar na retenção da água, de modo a impedir o desagüamento prematuro do revestimento do papel depois que ele tenha sido aplicado ao papel, porém antes que o papel tenha sido finalmente secado. A CMC convencional tem somente uma funcionalidade limitada e devido ao seu caráter aniônico pode diminuir a eficiência dos aditivos catiônicos no material. Como uma consequência, o uso de CMC em aplicações de final molhado dos processos de fabricação de papel é limitado, ou ela somente pode ser usada em combinação com agentes de fixação tais como o alumínio.

É, portanto um objetivo da presente invenção o de prover um éter de celulose modificado para uso em processos de fabricação de papel que não tenha os problemas acima mencionados.

Esse objetivo é alcançado com um papel que compreende um agente de carga e um éter de celulose compreendendo um grupo de amônio quaternário, com a condição de que o éter de celulose não seja uma hidroxi-etil celulose.

De preferência, o grupo de amônio quaternário é da fórmula:



na qual R¹ é H ou OH, R², R³ e R⁴ são os mesmos ou diferentes e são selecionados a partir de grupos de alquila C₁-C₂₄, arila C₆-C₂₄, aralquila C₇-C₂₄, alcarila C₇-C₂₄, cicloalquila C₃-C₂₄, alcoxialquila C₂-C₂₄, e alcoxiarila C₇-C₂₄, ou R², R³, R⁴ e o átomo de nitrogênio quaternário formam um anel heterocíclico alifático ou aromático; n é um inteiro de 1 até 4, B está ligado à cadeia principal da celulose do éter de celulose e selecionado a partir de O, OC(O), C(O)O, C(O)-NH, NHC(O), S, OSO₃, OPO₃, NH, ou NR⁵, no qual R⁵ é um radical acila C₂-C₆ ou alquila C₁-C₄, e X⁻ é um ânion. De preferência, B é O. É ainda de preferência que R², R³ e R⁴ sejam selecionados independentemente a partir do grupo que consiste em metila, etila, propila e benzila.

Através do uso de um éter de celulose que compreende um gru-

po de amônio quaternário de acordo com a invenção, pode ser fabricado papel com um tempo de desagüamento mais baixo na seção da tela de formação comparado com a CMC convencional.

5 Este tempo mais baixo de desagüamento permite uma produtividade mais elevada da máquina de fabricação de papel, especificamente naqueles processos nos quais a etapa de desagüamento é a etapa de limitação de fluxo ou de velocidade. Além disso, se for adicionado um agente de carga ao material, mais agente de carga é retido nas etapas de remoção de água e conseqüentemente, um teor mais alto de agente de carga no papel é
10 possível. Como o agente de carga é em geral mais econômico do que a fibra celulósica, o papel com alto teor de carga pode ser produzido de uma maneira mais economicamente atrativa. Não estando ligados por teoria, acredita-se que a afinidade mais elevada (ou melhor adsorção) do éter de celulose para o agente de carga ocasione floculação das partículas finas (agente de
15 carga ou fibra) presentes no material, resultando em uma melhor retenção do agente de carga durante as etapas de remoção de água.

O éter de celulose de acordo com a invenção pode ter uma faixa mais ampla de funções dentro do processo de fabricação de papel e o papel resultante comparado a CMC não-substituída usada convencionalmente. Foi
20 descoberto que o éter de celulose de acordo com a invenção adsorve melhor do que a CMC convencional sobre outros compostos presentes no material, tal como a fibra celulósica ou o agente de carga, por exemplo. Além disso, menos do éter de celulose tendo um grupo de amônio quaternário irá permanecer não-adsorvido no material, o que é vantajoso para processo, como,
25 de modo específico, o éter de celulose não-adsorvido irá diminuir a eficiência dos compostos catiônicos no material. Isso também irá resultar em um aumento do éter de celulose na água branca (isto é, a água que é drenada mecanicamente a partir do material), o que é vantajoso, uma vez que a água branca é em geral reusada no processo de fabricação de papel. Além disso,
30 a quantidade de agente de carga retido no papel é também mais alta comparada ao uso da CMC convencional.

A estrutura química do éter de celulose da invenção é similar

àquela da fibra celulósica. Isso não irá somente dar ao papel resultante uma boa resistência seca, porém irá levar a uma melhor capacidade de reciclagem do papel depois do uso. O papel a ser reciclado contém menos material não-celulósico e desse modo irá ter uma melhor qualidade. Além do mais, essencialmente, todo o éter de celulose da invenção permanecerá adsorvido durante a repolpação do papel, dando as mesmas vantagens durante o processo de reciclagem como durante o processo inicial de fabricação do papel como indicado acima.

O éter de celulose da invenção não é uma hidroxietil celulose. O uso de uma hidroxietil celulose compreendendo um grupo de amônio quaternário em papel é conhecido a partir da GB 1.474.551. Tal hidroxietil celulose (HEC) é um forte agente de floculação ocasionando a formação de aglomerados de celulose originando-se da polpa, o que por seu turno leva a um papel visivelmente não-homogêneo, o que é indesejável. Além do mais, a HEC descrita na GB1.474.551 faz com que o papel tenha um tempo de desagüamento mais alto, o que é prejudicial à produtividade do processo de fabricação de papel. É ainda observado que esse tipo de HEC é relativamente dispendioso quando comparado, por exemplo, a carboximetil celulose compreendendo um grupo de amônio quaternário de acordo com a invenção.

Os éteres de celulose de acordo com a invenção, têm em geral um grau de substituição (também referido como DS) dos grupos de amônio quaternário de, pelo menos 0,01, de preferência de, pelo menos, 0,02, e de maior preferência de, pelo menos, 0,05 e no máximo de 1,0, de preferência de no máximo 0,5 e de maior preferência de no máximo 0,35. O éter de celulose pode ter somente grupos de amônio quaternário substituídos sobre a cadeia principal da celulose. Também pode ser desejável a introdução de outros substituintes sobre a cadeia principal da celulose ou sobre outros grupos de hidroxila reativos do éter de celulose. De preferência, esses substituintes serão aniônicos ou não-iônicos. Exemplos dos grupos aniônicos são os grupos de carboxialquila, sulfonato (por exemplo, sulfoetila), fosfato e fosfonato. Entre os grupos aniônicos, a carboxialquila e especificamente a carboximetila são as de maior preferência. Em geral, o DS médio dos grupos

carboximetila é de, pelo menos 0,05, de preferência, pelo menos 0,1, de mais preferência, pelo menos, 0,15 e de maior preferência de, pelo menos, 0,2 e no máximo de 1,2, de preferência no máximo de 1,0, de mais preferência, no máximo 0,8 e de maior preferência, no máximo de 0,6. Um éter de
5 celulose compreendendo ambos um grupo de amônio quaternário e um grupo aniônico tem, em geral a vantagem de ser capaz de tanto dispersar como flocular a fibra e/ou o agente de carga.

Além disso ou de forma alternativa, os grupos não-iônicos podem ser introduzidos com a finalidade de aumentar o equilíbrio hidrofóbico-hidrófilo do éter de celulose ou aumentar a sua solubilidade na água. Qual-
10 quer grupo não-iônico conhecido da pessoa versada na técnica pode ser incorporado. Exemplos podem ser colhidos da EP 0 991 668, que é aqui incorporada, neste pedido de patente por referência.

Dependendo do seu uso funcional e do nível de DS dos grupos
15 de amônio quaternário, os éteres de celulose da invenção tendo um DS baixo dos grupos carboximetila, isto é, tendo menos grupos aniônicos, são os de preferência. De preferência, a carga líquida no éter de celulose é de, pelo menos, -0,7, de preferência, pelo menos -0,5, de maior preferência de, pelo menos, -0,4. A carga líquida é definida como a subtração do DS médio dos
20 grupos carboximetila do DS médio dos grupos de amônio quaternário.

Em geral, o peso molecular do éter de celulose da invenção é de, pelo menos, 20.000 Dáltons, de preferência, pelo menos 35.000 Dáltons, e de maior preferência de, pelo menos 50.000 Dáltons, e, no máximo 2.000.000 Dáltons, de preferência no máximo de 1.200.000 Dáltons e de
25 maior preferência, no máximo 800.000 Dáltons.

O éter de celulose contendo amônio quaternário de acordo com a invenção pode ser preparado através de qualquer método adequado conhecido da pessoa versada na técnica. Os métodos adequados podem ser encontrados, por exemplo, na US 6.281.172, que é aqui incorporada por re-
30 ferência neste pedido de patente.

Em geral, a quantidade de éter de celulose da invenção no papel é de, pelo menos 0,05 kg/tonelada, de preferência pelo menos 0,1

kg/tonelada e no máximo de 2,0 kg/tonelada, de preferência, no máximo de 0,8 kg/tonelada.

O éter de celulose da invenção pode ser usado em qualquer tipo de papel que compreenda um agente de carga. O agente de carga usado no
5 papel pode ser qualquer agente de carga conhecido da pessoa versada na técnica. Os exemplos de tais agentes de carga são a argila caulim, dióxido de titânio, carbonato de cálcio, alumina hidratada, e talco. A argila caulim e o carbonato de cálcio são os materiais de carga de preferência.

Em geral, a quantidade de agente de carga usada no papel da
10 invenção é de, pelo menos 0,01 por cento em peso (% em peso), preferencialmente de pelo menos 1% em peso e de maior preferência de, pelo menos 2% em peso, com base no peso total do papel, e de no máximo 50% em peso, de preferência no máximo de 45% em peso e, de maior preferência, no máximo de 40% em peso, com base no peso total do papel. Devido a que o
15 éter de celulose da invenção resulta em uma retenção melhorada do material de carga no processo de fabricação de papel, o éter de celulose é especificamente adequado para uso em papel que tenha um teor de agente de carga acima de 20% em peso, de preferência acima de 25% em peso, com base no peso total do papel.

O éter de celulose da invenção pode ser adicionado ao material tendo uma funcionalidade variável. Por exemplo, ele pode servir como um auxiliar de retenção, um auxiliar em drenagem ou em desagüamento, um aditivo de resistência de malha molhada, um agente de controle de "pitch", um agente de engomagem, um aditivo de resistência a seco, ou como um aditivo de resistência
25 molhada. O éter de celulose pode ser usado de forma isolada ou em combinação com outros aditivos de modo a obter ou aumentar uma determinada funcionalidade no processo de fabricação de papel. O éter de celulose da invenção também pode ser usado no revestimento de papel, por exemplo, como um agente de engomagem de superfície, um aditivo de resistência a seco, um aditivo de reologia ou como um auxiliar de retenção de água.
30

O éter de celulose de acordo com a invenção pode ser usado de forma isolada ou em combinação com outros aditivos. Exemplos de aditivos

convencionais podem ser encontrados em *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc. 1996 (data de postagem online de 4 de dezembro de 2000), em "Papermaking Additives" por M.A.Dulaney et al., e em "Paper Chemistry" por D. Elkund e T. Lindström, 5 1991, *DT Paper Science Publications*, Grankulla, Finlândia.

A invenção é ilustrada pelos seguintes exemplos.

Experimental

Além de água e fibras celulósicas, hemicelulose, lignina e resinas de madeira (liberadas na polpação e no alvejamento), tais como extrativos lipófilos (ácidos graxos e de resina, esteróis, ésteres de estearila, triglicéridos), o material também compreende gorduras, terpenos, terpenóides, ceras, etc. Os agentes de carga são quase sempre adicionados, e existem 10 sais presentes, bem como diferentes aditivos químicos. Se for usada fibra reciclada como a matéria-prima, também estão presentes compostos tais como tintas, colas, plásticos de alto ponto de fusão, látex, etc. 15

Na extremidade molhada da máquina de papel, o material básico espesso é misturado e usualmente diluído pela água do processo, tal como a água branca para se tornar em um material delgado. O material delgado é alimentado para a caixa de entrada da máquina de papel e sobre a tela de 20 formação. A suspensão de fibras do material delgado tem uma consistência de cerca de 0,5 a 1,5% com base no material seco. A água é removida na seção da tela para a formação de uma trama molhada em um teor seco de muito aproximadamente 20% em peso. Na seção de prensagem, a água é também removida pela prensagem para um teor seco muito aproximadamente de 40% em peso. Finalmente, na seção de secagem, a trama de papel 25 é seca até um teor seco final de muito aproximadamente 90 a 100%.

O teor de cinza do papel pode ser medido online, porém usualmente, a análise toma a forma da pirólise de uma amostra do papel feita no laboratório. Dependendo de qual temperatura é usada e cujo tipo de agente de 30 carga está presente, é aplicado um fator de conversão quando é calculado o teor de agente de carga. Por teor de agente de carga é significado o peso do resíduo da pirólise como uma percentagem do peso total da amostra de papel

(isto é, o teor de cinzas), vezes um fator de conversão.

Exemplo Comparativo 1.

Gabrosa PA 347 (peso molecular 150.000 Dáltons), ex Akzo Nobel (uma CMC que não está de acordo com a invenção) tendo um DS de grupos de carboximetila de 0,5, é adicionada ao material em uma concentração de 2 kg/t de material. O material obtido dessa forma foi desaguado de acordo com o método acima em 6,8 segundos. O teor de agente de carga do papel obtido foi de 34,9% em peso, calculado sobre o peso total do papel.

Exemplo 1.

Foi adicionada ao material uma CMC tendo um DS de grupos carboximetila de 0,4 e um DS dos grupos de amônio quaternário de 0,17. Esta CMC tinha um peso molecular de cerca de 150.000 Dáltons. O desagüamento foi processado em 6,5 segundos. O teor de agente de carga foi encontrado com sendo de 35,3% em peso. Comparada com a CMC convencional, a CMC deste exemplo mostrou um tempo de desagüamento mais curto e um teor de agente de carga mais alto.

Exemplo 2.

Foi adicionada ao material uma CMC tendo um DS de grupos carboximetila de 0,4 e um DS dos grupos de amônio quaternário de 0,17. Esta CMC tinha um peso molecular de 800.000 Dáltons. O desagüamento foi processado em 6,2 segundos e o teor de agente de carga foi encontrado como sendo de 35,8% em peso. Comparada com a CMC não-substituída, a CMC deste exemplo mostrou um tempo de desagüamento mais curto e um teor de agente de carga mais alto.

Exemplo 3.

Neste exemplo diversas CMC foram adicionadas a um fornecimento de papel fino. As CMC que se seguem foram usadas:

CMC-C1 é uma CMC convencional tendo um DS de grupos carboximetila de 0,35 e um peso molecular de 150.000 Dáltons. Esta CMC não está de acordo com a presente invenção.

CMC-C2, que é a Gabrosa PA 347 (peso molecular de 150.000 Dáltons) ex Akzo Nobel (uma CMC que não está de acordo com a invenção)

tendo um DS de grupos de carboximetila de 0,5.

CMC-C3, que é uma FinnFix BW ex Noviant. Esta CMC (que não está de acordo com a invenção) tem um peso molecular de 150.000 Dáltons e um DS dos grupos de carboximetila de 0,57.

5 CMC-1 que é uma CMC anfotérica tendo um DS de grupos carboximetila de 0,4 e um DS dos grupos de amônio quaternário de 0,17, foi adicionada. Esta CMC tem um peso molecular de cerca de 150.000 Dáltons e está de acordo com a invenção.

10 CMC-2, que é uma CMC anfotérica tendo um DS de grupos carboximetila de 0,4 e um DS dos grupos de amônio quaternário de 0,17, foi adicionada. Esta CMC tem um peso molecular de cerca de 800.000 Dáltons e está de acordo com a invenção.

Material de base de papel fino foi preparado a partir de polpa química 80/20 (p/p) de bétula/pinho. A suspensão de material continha 40% em peso de agente de carga de carbonato de cálcio, tinha uma consistência de 0,5% em peso, pH de 7,8 e uma condutibilidade de 1,5 mS/cm. À suspensão de polpa foram adicionados 2 kg de CMC/tonelada de material seco em um sistema de retenção contendo 6 kg de amido catiônico por tonelada de material seco e 0,5 kg de partículas de sílica (sílica de retenção Eka NP 780)/tonelada de material seco. A seqüência de adições foi a seguinte:

adição do amido	0 segundo
adição da CMC	15 segundos
adição da sílica de retenção	40 segundos
desagüamento	45 segundos

25 As medições do desagüamento foram feitas com a utilização de um Dynamic Drainage Analyser (Akribi kemikonsulter AB, Suécia). A turvação foi medida através de um nefelômetro usando a unidade [NTU], unidade nefelométrica de turvação.

30 Os valores com relação à turvação e ao tempo de desagüamento estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1

	CMC-C1	CMC-C2	CMC-C3	CMC-1	CMC-2
--	--------	--------	--------	-------	-------

Turvação (NTU)	425	563	734	442	367
Tempo de desagüamento (s)	6,6	6,8	7,3	6,5	6,2

A partir da Tabela 1 pode ser deduzido que a CMC-C1 e a CMC-C2 têm os tempos de desagüamento mais baixos e assim proporcionam uma produtividade mais elevada da máquina de fabricação de papel.

- 5 A Tabela 1 também mostra que os papéis compreendendo as CMC da invenção têm em geral um valor de turvação mais baixo comparado a do papel compreendendo as CMC convencionais. Isso significa que a quantidade de agente de carga retido na trama do papel é mais alta com relação ao papel contendo a CMC-1 e a CMC-2.

Exemplo 4.

- 10 Neste exemplo, foi preparado um material de papel supercalandrado (SC) usando CMC-C1, CMC-C3, e CMC-1, que foram todas descritas no Exemplo 3.

- O material de base de papel SC usado compreendia 50 partes em peso de polpa que consistiu em 80% em peso de polpa mecânica e 20% em peso de polpa química. A suspensão de material de base compreendia, ainda, 50 partes em peso de agente de carga de argila caulim, tinha uma consistência de 0,25% em peso, pH de 7,8 e condutibilidade de 0,3 mS/cm. À suspensão de polpa foram adicionados 10 kg de CMC/tonelada de material seco e um sistema de retenção contendo polímero catiônico (polímero de retenção Eka PL 1510) e partículas de sílica (sílica de retenção Eka NP 780). Ambos o polímero e as partículas de sílica foram adicionados em uma quantidade de 1 kg/tonelada de fibras secas. A seqüência de adição foi a que se segue:

- | | |
|-----------------------------------|-------------|
| adição da CMC | 0 segundo |
| 25 adição do polímero de retenção | 15 segundos |
| adição da sílica de retenção | 30 segundos |
| desagüamento | 45 segundos |

- 30 A turvação foi medida através de um nefelômetro usando a unidade [NTU], unidade nefelométrica de turvação. A retenção de cinza foi medida a 925°C, método padrão.

Os valores de turvação e de retenção de cinza estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2

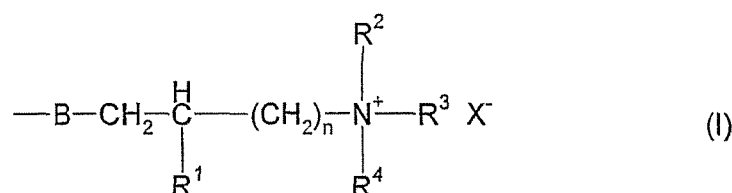
	CMC-C1	CMC-C3	CMC-1
Turvação (NTU)	107	115	85
Retenção de cinza (%)	83,8	83,3	85,2

- Na Tabela acima é mostrado que o papel compreendendo a CMC-1 tem um teor de cinza mais alto do que o papel compreendendo a CMC-C1 ou a CMC-C3, o que significa que mais agente de carga é retido no papel durante o processo de fabricação de papel. É também observado que a resistência a seco do papel compreendendo a CMC-1 é mais alta do que a resistência a seco dos papéis compreendendo a CMC-C1 ou a CMC.

REIVINDICAÇÕES

1. Papel compreendendo um agente de carga e um éter de celulose, caracterizado pelo éter de celulose compreender um grupo de amônio quaternário e, que o éter de celulose não seja hidroxietil celulose.

5 2. Papel de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo grupo de amônio quaternário ser representado pela fórmula:



em que R¹ é H ou OH, R², R³ e R⁴ são os mesmos ou diferentes e são selecionados a partir de grupos de alquila C₁-C₂₄, arila C₆-C₂₄, aralquila C₇-C₂₄, alcarila C₇-C₂₄, cicloalquila C₃-C₂₄, alcoxialquila C₂-C₂₄, e alcoxiarila C₇-C₂₄,
 10 ou R², R³, R⁴ e o átomo de nitrogênio quaternário formam um anel heterocíclico alifático ou aromático; n é um inteiro de 1 até 4, B está ligado à estrutura principal da celulose do éter de celulose e selecionado a partir de O, OC(O), C(O)O, C(O)-NH, NHC(O), S, OSO₃, OPO₃, NH, ou NR⁵, no qual R⁵ é um radical acila C₂-C₆ ou alquila C₁-C₄, e X⁻ é um ânion.

15 3. Papel de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo éter de celulose ter um DS de grupos de amônio quaternário de entre 0,01 e 0,7.

20 4. Papel de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado pelo éter de celulose ainda ter um DS de grupos carboximetila de entre 0,05 e 1,0.

5. Revestimento para papel compreendendo éter de celulose caracterizado pelo éter de celulose compreender um grupo de amônio quaternário conforme definido na reivindicação 2.

RESUMO

Patente de Invenção: **"PAPEL E REVESTIMENTO DE PAPEL COMPRE-
ENDENDO NITROGÊNIO QUATERNÁRIO CONTENDO ÉTER DE CELU-
LOSE"**.

- 5 A presente invenção refere-se a um papel e revestimento para papel compreendendo um agente de carga e um éter de celulose em que o éter de celulose compreende um grupo de amônio quaternário, com a condição de que o éter de celulose não seja uma hidroxietil celulose.