

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

|                                                                    |                                                                                                             |                                     |
|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| (22) Data de pedido: <b>2007.03.09</b>                             | (73) Titular(es):<br><b>BASF SE</b>                                                                         |                                     |
| (30) Prioridade(s): <b>2006.03.16 EP 06111267</b>                  | <b>CARL-BOSCH-STRASSE 38 67056</b>                                                                          |                                     |
| (43) Data de publicação do pedido: <b>2008.12.10</b>               | <b>LUDWIGSHAFEN AM RHEIN</b>                                                                                | <b>DE</b>                           |
| (45) Data e BPI da concessão: <b>2017.02.22</b><br><b>102/2017</b> | (72) Inventor(es):<br><b>MARTIN RÜBENACKER</b><br><b>NORBERT SCHALL</b><br><b>ELLEN KRÜGER</b>              | <b>DE</b><br><b>DE</b><br><b>DE</b> |
|                                                                    | (74) Mandatário:<br><b>MARIA TERESA DELGADO</b><br><b>AVENIDA DA LIBERDADE, Nº 69, 3º D 1250-140 LISBOA</b> | <b>PT</b>                           |

(54) Epígrafe: **PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE PAPEL, CARTÃO E PAPELÃO COM UMA ELEVADA RESISTÊNCIA MECÂNICA A SECO**

(57) Resumo:

PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE PAPEL, CARTÃO E PAPELÃO COM UMA ELEVADA RESISTÊNCIA MECÂNICA A SECO, ATRAVÉS DA ADIÇÃO EM SEPARADO DE UM POLÍMERO CONTENDO UNIDADES DE VINILAMINA E DE ÁCIDO LIGNINOSSULFÓNICO E/OU DE UM LIGNOSSULFONATO A UMA PASTA DE PAPEL, DESIDRATAÇÃO DA PASTA DE PAPEL E SECAGEM DOS PRODUTOS DE PAPEL.

**RESUMO****"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE PAPEL, CARTÃO E PAPELÃO COM  
UMA ELEVADA RESISTÊNCIA MECÂNICA A SECO"**

Processo para a produção de papel, cartão e papelão com uma elevada resistência mecânica a seco, através da adição em separado de um polímero contendo unidades de vinilamina e de ácido ligninossulfônico e/ou de um lignossulfonato a uma pasta de papel, desidratação da pasta de papel e secagem dos produtos de papel.

## **DESCRIÇÃO**

### **"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE PAPEL, CARTÃO E PAPELÃO COM UMA ELEVADA RESISTÊNCIA MECÂNICA A SECO"**

A invenção é relativa a um processo para a produção de papel, cartão e papelão com uma elevada resistência mecânica a seco, através da adição em separado de um polímero contendo unidades de vinilamina e de um composto aniônico polimérico a uma pasta de papel, desidratação da pasta de papel e secagem dos produtos de papel.

Na produção de papel com uma elevada resistência mecânica a seco, conhece-se a aplicação, sobre a superfície do papel já seco, de soluções aquosas diluídas de amido cozido ou de polímeros sintéticos, que atuam respetivamente como solidificante a seco. As quantidades de agentes de solidificação a seco são normalmente de 0,1 a 6% em peso, em relação ao papel seco. Dado que os solidificantes a seco, inclusive o amido, são aplicados numa solução diluída aquosa - em geral a concentração polimérica ou de amido da solução de preparação aquosa é de 1% a 10% em peso - terá de se evaporar uma quantidade considerável de água no processo de secagem seguinte. A etapa de secagem acarreta por isso um grande dispêndio energético. No entanto, a capacidade de os dispositivos de secagem usuais nas máquinas de produção de papel não é em muitos casos grande o suficiente para que se possa operar à velocidade de produção máxima possível da máquina. A velocidade de produção da máquina de produção de papel tem em vez disso de ser reduzida, para que o papel seja seco o suficiente.

A partir da patente CA 1 110 019, conhece-se um processo para a produção de papel com uma elevada resistência mecânica a seco, no qual se adiciona, à pasta de papel, primeiro um polímero catiónico hidrossolúvel, como, por exemplo, polietilenoimina, e se junta depois um

polímero aniônico hidrossolúvel, como, por exemplo, uma poliacrilamida hidrolisada, e se desidrata a pasta de papel na máquina de produção de papel com a formação da folha. Os polímeros aniônicos contêm até 30% de mol de ácido acrílico introduzidos por polimerização.

A partir do DE-A 35 06 832, conhece-se um processo para a produção de papel com uma elevada resistência mecânica a seco, no qual se adiciona, à pasta de papel, primeiro um polímero catiónico hidrossolúvel e depois um polímero aniônico hidrossolúvel. Como polímeros aniônicos, entram em consideração, por exemplo, homopolímeros ou copolímeros de ácidos  $C_3$ - $C_5$ -carboxílicos insaturados de modo etilénico. Os copolímeros contêm pelo menos 35% em peso de um ácido  $C_3$ - $C_5$ -carboxílico insaturado de modo etilénico (por exemplo, ácido acrílico) introduzidos por polimerização. Como polímeros catiónicos, descreve-se nos exemplos polietilenoimina, polivinilamina, cloreto de polidialildimetilamónio e produtos de condensação reticulados com epicloridrina de ácido adípico e dietilenotriamina. Também se teve em consideração a utilização de homopolímeros e copolímeros parcialmente hidrolisados de N-vinilformamida. O grau de hidrólise dos polímeros de N-vinilformamida é, neste caso, de pelo menos 30% de mol e é de preferência de 50 a 100% de mol.

O JP-A 1999-140787 é relativo a um processo para a produção de cartão ondulado, em que, com vista à melhoria das propriedades de resistência de um produto de papel, se adiciona à pasta de papel 0,05 a 0,5% em peso, em relação à pasta de papel seca, de uma polivinilamina, que se pode obter através da hidrólise de polivinilformamida com um grau de hidrólise de 25 a 100%, em combinação com uma poliacrilamida aniônica, se desidrata depois a pasta de papel e se procede a secagem.

A partir do WO 03/052206, conhece-se um produto de papel com melhores propriedades de resistência, que pode

ser obtido através da aplicação, sobre a superfície de um produto de papel, de uma polivinilamina e de um composto aniônico polimérico, que pode formar com polivinilamina um complexo polieletrólítico, ou de um composto polimérico com funções aldeído, como polissacáridos contendo grupos aldeído. Não se obtém apenas uma melhoria da resistência mecânica a seco e da resistência a húmido do papel, observando-se também um efeito de colagem do meio de tratamento.

O DE 195 370 88 revela um processo para a produção de papel com acabamento com resistência mecânica a seco e resistência a húmido, através da adição de combinações de poli-isocianatos com modificação hidrófila e polímeros contendo unidades de vinilamina.

O EP 672 212 revela a utilização única de copolímeros hidrolisados de amidas do ácido N-vinilcarboxílico e ácidos carboxílicos insaturados de modo monoetilénico, como adição à pasta de papel.

O EP 362 770 e o EP 723 047 revelam respetivamente combinações de poliacrilamidas e ligninossulfonato, que são anteriormente produzidas como complexo polieletrólítico e que são como tais adicionadas à pasta de papel. Além disso, os dois documentos revelam respetivamente a adição de alúmen, que leva a um aumento do valor de pH. O especialista sabe que o alúmen é empregue como fixante, para fixar o complexo polieletrólítico de poliacrilamida e ligninossulfonato sobre a fibra.

O WO 04/061235 é um processo para a produção de papel, em especial de papel-tecido (*tissue*), com níveis de resistência mecânica a seco e/ou de resistência a húmido particularmente elevados, no qual se adiciona à pasta de papel primeiro um polímero catiónico hidrossolúvel, contendo pelo menos 1,5 meq/g de polímero de funcionalidades amina primárias e apresentando um peso molecular de pelo menos 10.000 Dalton. Salienta-se em

especial neste caso homopolímeros parcial e totalmente hidrolisados da N-vinilformamida. Em seguida, adiciona-se um polímero aniônico hidrossolúvel, que contém grupos aniônicos e/ou aldeídicos. Como vantagem deste processo, salienta-se sobretudo a variabilidade dos sistemas de dois componentes descritos, em termos de diferentes propriedades do papel, entre as quais resistência mecânica a seco e resistência a húmido.

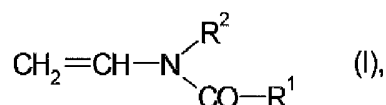
A partir do EP-A 438 744, conhece-se a utilização de copolímeros de, por exemplo N-vinilformamida e ácido acrílico, ácido metacrílico e/ou ácido maleico, com um valor K de 8 a 50 (determinado de acordo com H. Fikentscher em solução aquosa a 1% com um pH de 7 e nos 25°C), bem como dos polímeros que podem ser obtidos a partir daí, através de separação parcial ou total de grupos formilo da vinilformamida introduzida por polimerização, mediante a formação de polímeros contendo unidades de vinilamina como agentes antipelícula em sistema condutores de água, como caldeiras ou tubos.

Além disso, sabe-se ser possível utilizar copolímeros, que podem ser obtidos através da copolimerização de amidos do ácido N-vinilcarboxílico, ácidos carboxílicos insaturados de modo monoetilénico e, eventualmente, outros monómeros insaturados de modo etilénico, e posterior hidrólise das unidades do ácido vinilcarboxílico contidas nos copolímeros, passando às respetivas unidades de amina ou de amónio, na produção de papel como adição à pasta de papel, para aumentar a velocidade de desidratação e a retenção, bem como a resistência mecânica a seco e a resistência a húmido do papel, ver o EP-B 672 212.

A partir do antigo pedido DE 10 2004 056 551.1, conhece-se um processo para a produção de papel, cartão e papelão com uma elevada resistência mecânica a seco, através da adição em separado de um polímero contendo unidades de vinilamina e de um composto aniônico polimérico a uma pasta

de papel, desidratação da pasta de papel e secagem dos produtos de papel. Neste caso, utiliza-se como composto aniônico polimérico pelo menos um copolímero, que pode ser obtido através da copolimerização de

- (a) pelo menos uma amida do ácido N-vinilcarboxílico com a Fórmula



em que  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$  ou  $\text{C}_1-$  a  $\text{C}_6$ -alquilo,

- (b) pelo menos de um monômero insaturado de modo monoetilénico contendo grupos ácido e/ou dos respectivos sais de metal alcalino, de metal alcalinoterroso ou de amônio e, eventualmente,

- (c) outros monômeros insaturados de modo monoetilénico, e, eventualmente,

- (d) compostos que apresentam pelo menos duas ligações duplas insaturadas de modo etilénico na molécula.

Além disso, conhece-se a utilização de ácido ligninossulfônico e de ligninossulfonato como dispersores em argamassas de cimento e de gesso, como agentes de flotação, como adição na peletização de ração, como ligantes de areia de moldação e como agentes de aglomeração na transformação metalúrgica de minérios, ver Römpp, 9.<sup>a</sup> edição, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1990, página 2511.

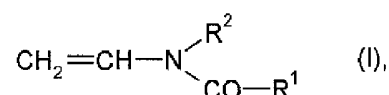
A presente invenção tem por objetivo disponibilizar outro processo para a produção de papel com uma elevada resistência mecânica a seco e com uma resistência a húmido mínima. Neste caso deverá melhorar-se ainda mais, em relação aos processos conhecidos até à data, a resistência mecânica a seco, em especial em papéis de embalagem (por exemplo, papel ondulado feito de papel reciclado, papel para canelar).

O objetivo é atingido de acordo com a invenção com um processo para a produção de papel, cartão e papelão com uma elevada resistência mecânica a seco, através da adição em separado de um polímero catiónico contendo unidades de vinilamina e de um composto aniónico polimérico a uma pasta de papel, desidratação da pasta de papel e secagem dos produtos de papel, ao se utilizar, como composto aniónico polimérico,

(i) ácido ligninossulfónico e/ou um ligninossulfonato e

(ii) pelo menos um copolímero, que pode ser obtido através da copolimerização de

(a) pelo menos uma amida do ácido N-vinilcarboxílico com a Fórmula



em que  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$  ou  $\text{C}_1-$  a  $\text{C}_6$ -alquilo,

(b) pelo menos de um monómero insaturado de modo monoetilénico contendo grupos ácido e/ou dos respetivos sais de metal alcalino, de metal alcalinoterroso ou de amónio e, eventualmente,

(c) outros monómeros insaturados de modo monoetilénico e, eventualmente,

(d) compostos que apresentam pelo menos duas ligações duplas insaturadas de modo etilénico na molécula.

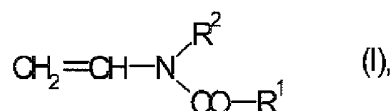
No processo de acordo com a invenção, adiciona-se à pasta de papel um polímero contendo unidades de vinilamina como componente catiónico polimérico. Estes compostos são de preferência empregues como componente catiónico único. No entanto, podem ser eventualmente substituídos até a um teor de 50% em peso por outros polímeros catiónicos, tais como poli(met)acrilamidas catiónicas, cloretos de



polidialildimetilamónio, condensados de dimetilamina e epicloridrina ou polidialquil(met)acrilamidas.

Como polímeros catiónicos contendo unidades de vinilamina adequam-se todos os polímeros, que são indicados, por exemplo, no WO 04/061235 citado no estado da técnica, página 12, linha 28 à página 13, linha 21, bem como na Figura 1. A massa molecular  $M_w$  dos polímeros contendo unidades de vinilamina é, por exemplo, de 1000 a 5 milhões e encontra-se sobretudo na gama de 5 000 a 500 000, de preferência de 40 000 D a 400 000 D.

Os polímeros catiónicos contendo unidades de vinilamina podem ser obtidos, por exemplo, através da polimerização de pelo menos um monómero com a Fórmula



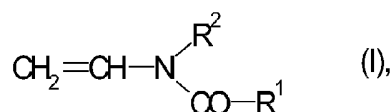
em que  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$  ou  $\text{C}_1-$  a  $\text{C}_6$ -alquilo,

e, a seguir, separação parcial ou total dos grupos  $-\text{CO}-\text{R}^1$  das unidades introduzidas por polimerização no polímero dos monómeros I com a formação de grupos amina. Na produção destes polímeros, pode ocorrer de forma conhecida a formação de unidades amidina numa reação secundária a partir de unidades de vinilamina e unidades de vinilformamida adjacentes. Para os polímeros catiónicos descritos no presente documento, a indicação de unidades de vinilamina compreende o total de unidades de vinilamina e de amidina no polímero. Como polímero contendo unidades de vinilamina, utiliza-se, por exemplo, um homopolímero de N-vinilformamida hidrolisado até pelo menos 1% de mol. A polivinilamina e/ou os homopolímeros hidrolisados pelo menos até 50% de mol da N-vinilformamida são de preferência empregues no processo de acordo com a invenção como componente catiónico.

No processo de acordo com a invenção, também é

possível empregar, como componente catiónico, copolímeros anfotéricos que contêm unidades de vinilamina e que apresentam pelo menos mais 10% de mol de grupos catiónicos do que aniônicos. Estes polímeros anfotéricos podem ser obtidos, por exemplo, através da copolimerização de

(a) pelo menos uma amida do ácido N-vinilcarboxílico com a Fórmula



em que  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$  ou  $\text{C}_1$ - a  $\text{C}_6$ -alquilo,

(b) pelo menos de um monómero insaturado de modo monoetilénico contendo grupos ácido e/ou dos respectivos sais de metal alcalino, de metal alcalinoterroso ou de amónio e, eventualmente,

(c) outros monómeros insaturados de modo monoetilénico, e, eventualmente,

(d) compostos que apresentam pelo menos duas ligações duplas insaturadas de modo etilénico na molécula

e, a seguir, separação parcial ou total dos grupos  $-\text{CO}-\text{R}^1$  das unidades introduzidas por polimerização no polímero dos monómeros I com a formação de grupos amina, em que o teor dos grupos amina no copolímero é pelo menos 10% de mol maior do que o teor de unidade de monómeros insaturados de modo monoetilénico contendo grupos ácido.

Este grupo de polímeros, que são anfotéricos e que apresentam ao todo mais grupos catiónicos do que aniônicos, contém, por exemplo, até 35% de mol no máximo, de preferência até 10% de mol no máximo, de pelo menos um monómero contendo grupos ácido do grupo (b) introduzidos por polimerização.

Como composto aniônico polimérico, tem-se em consideração, de acordo com a invenção, o ácido ligninossulfónico e/ou um ligninossulfonato. Informações

mais precisas acerca desses produtos encontram-se, por exemplo, na referência de literatura acima indicada *Römpf*, 9.<sup>a</sup> edição, G. Thieme Verlag Stuttgart, 1990, página 2511 e em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. *Completely Revised Edition*, Volume A15, páginas 311 a 314. O ácido ligninossulfónico é originado na produção de celulose, através de digestão ao sulfito de madeira, em que a lignina reage com ácido sulfuroso. Neste caso, é sulfonado nas cadeias laterais C<sub>3</sub> das unidades de fenilpropano. Consoante os produtos químicos utilizados na digestão da madeira, dar-se-á origem a ácido ligninossulfónico ou ligninossulfonatos, como, por exemplo, os sais de sódio, de potássio, de amónio, de magnésio ou de cálcio do ácido ligninossulfónico. O ácido ligninossulfónico e os sais referidos do ácido ligninossulfónico são hidrossolúveis. A massa molecular do ácido ligninossulfónico é, por exemplo, de 10 000 a 200 000 g/mol. Os ligninossulfonatos são obtidos, por exemplo, das lixívias de sulfito (lixívia negra) da produção de celulose.

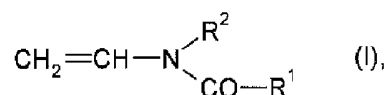
No processo de acordo com a invenção, doseia-se, por exemplo, a uma pasta de papel consecutivamente ácido ligninossulfónico e/ou pelo menos um ligninossulfonato e, depois, pelo menos um polímero contendo unidades de vinilamina. No entanto, também é possível adicionar primeiro um polímero contendo unidades de vinilamina e depois ácido ligninossulfónico e/ou um ligninossulfonato a uma pasta de papel e depois proceder à sua desidratação com a formação de uma folha. É apenas fundamental que se doseie o polímero catiónico e o componente aniónico em separado um do outro. Utiliza-se ácido ligninossulfónico e/ou ligninossulfonato, por exemplo, numa quantidade de 0,1 a 10% em peso, preferencialmente de 0,2 a 5% em peso e, em particular, de 0,5 a 2% em peso, em relação à pasta de papel seca.

Como ligninossulfonato, utiliza-se, por exemplo, os sais de sódio, de potássio, de amónio, de cálcio, de magnésio hidrossolúveis ou as respectivas misturas. Preferencialmente, utiliza-se os sais de sódio, de amónio e de cálcio.

Utiliza-se o polímero contendo unidades de vinilamina e o ácido ligninossulfónico e/ou ligninossulfonato no processo de acordo com a invenção, por exemplo, na relação de peso de 5 : 1 a 1 : 5, de preferência na relação de peso de 2 : 1 a 1 : 2.

Em conformidade com a invenção, emprega-se o ácido ligninossulfónico e/ou ligninossulfonato em conjunto com um copolímero aniónico de uma amida do ácido N-vinilcarboxílico. Neste caso, é possível dosear estes dois componentes em separado ou também em mistura. No entanto, doseia-se preferencialmente primeiro ligninossulfonato e, depois, o polímero aniónico, sendo também possível, contudo, inverter a sequência de dosagem destes compostos. Assim, utiliza-se de acordo com a invenção por exemplo como composto aniónico polimérico

- (i) ácido ligninossulfónico e/ou um ligninossulfonato e
- (ii) pelo menos um copolímero, que pode ser obtido através da copolimerização de
  - (a) pelo menos uma amida do ácido N-vinilcarboxílico com a Fórmula



em que  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$  ou  $\text{C}_1-$  a  $\text{C}_6$ -alquilo,

- (b) pelo menos de um monómero insaturado de modo monoetilénico contendo grupos ácido e/ou dos respetivos sais de metal alcalino, de metal alcalinoterroso ou de amónio e, eventualmente,

(c) outros monómeros insaturados de modo monoetilénico, e, eventualmente,

(d) compostos que apresentam pelo menos duas ligações duplas insaturadas de modo etilénico na molécula.

Preferencialmente, utiliza-se como composto aniónico polimérico (ii) um copolímero que se pode obter através da copolimerização de

(a) N-vinilformamida,

(b) ácido acrílico, ácido metacrílico e/ou dos respectivos sais alcalinos ou de amónio e, eventualmente,

(c) outros monómeros insaturados de modo monoetilénico.

O composto aniónico polimérico (ii) contém, por exemplo,

(a) 10 a 95% de mol de unidades com a Fórmula I

(b) 5 a 90% de mol de unidades de um ácido carboxílico insaturado de modo monoetilénico com 3 a 8 átomos de C na molécula e/ou dos respectivos sais de metais alcalinos, de metais alcalinoterrosos ou de amónio e

(c) 0 a 30% de mol de unidades de pelo menos outro monómero insaturado de modo monoetilénico.

Estes compostos podem ser modificados de modo a conterem adicionalmente ainda pelo menos um composto com pelo menos duas ligações duplas insaturadas de modo etilénico na molécula introduzidas por polimerização. Caso se copolimerize os monómeros (a) e (b) ou (a), (b) e (c) na presença de um composto deste tipo, obter-se-á copolímeros ramificados. Neste caso, as relações de quantidade e as condições de reação deverão ser escolhidas de modo a que se obtenha ainda polímeros hidrossolúveis. Em certos casos, poderá ser para isso necessário empregar reguladores de polimerização. É possível utilizar todos os reguladores conhecidos, tais como, por exemplo, tióis, álcoois sec.,

sulfitos, fosfitos, hipofosfitos, tioácidos, aldeídos, etc. (informações mais precisas encontram-se, por exemplo, no EP-A 438 744, página 5, linhas 7-12). Os copolímeros ramificados contêm, por exemplo,

- (a) 10 a 95% de mol de unidades com a Fórmula I
- (b) 5 a 90% de mol de unidades de um monómero insaturado de modo monoetilénico contendo grupos ácido e/ou dos respectivos sais de metal alcalino, de metal alcalinoterroso ou de amónio,
- (c) 0 a 30% de mol de unidades de pelo menos outro monómero insaturado de modo monoetilénico e
- (d) 0 a 2% de mol, preferencialmente 0,001 a 1% de mol, de pelo menos um composto com pelo menos duas ligações duplas insaturadas de modo etilénico introduzidos por polimerização.

Os exemplos de monómeros do grupo (a) são N-vinilformamida, N-vinil-N-metilformamida, N-vinilacetamida, N-vinil-N-metilacetamida, N-vinil-N-etilacetamida, N-vinil-N-metilpropionamida e N-vinilpropionamida. Os monómeros do grupo (a) podem ser utilizados por si só ou em mistura na copolimerização com os monómeros dos outros grupos.

Como monómeros do grupo (b), entram em consideração em especial ácidos carboxílicos insaturados de modo monoetilénico com 3 a 8 átomos de C, bem como os sais hidrossolúveis destes ácidos carboxílicos. A este grupo de monómeros pertencem, por exemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido dimetacrílico, ácido etacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido metilenomalónico, ácido alilacético, ácido vinilacético e ácido crotónico. Como monómeros do grupo (b) adequam-se ainda monómeros contendo grupos sulfo, como ácido vinilsulfónico, ácido acrilamido-2-metilpropanossulfónico e ácido estirenosulfónico, bem como ácido vinilfosfónico. É possível utilizar os monómeros deste grupo por si só ou em mistura entre si, na forma

parcial ou totalmente neutralizada na copolimerização. Com vista à neutralização emprega-se, por exemplo, bases de metais alcalinos ou de metais alcalinoterrosos, amoníaco, aminas e/ou alcanolaminas. Os exemplos disto são lixívia de soda cáustica, potassa cáustica, soda, potassa, hidrogenocarbonato de sódio, óxido de magnésio, hidróxido de cálcio, óxido de cálcio, trietanolamina, etanolamina, morfolina, dietilenotriamina ou tetraetilenopentamina. Os monómeros do grupo (b) são utilizados na copolimerização de preferência na forma parcialmente neutralizada.

Os copolímeros podem conter para a modificação eventualmente monómeros do grupo (c) na forma introduzida por polimerização, como, por exemplo, ésteres de ácidos C<sub>3</sub>- a C<sub>5</sub>-carboxílicos insaturados de modo etilénico, como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, bem como éster de vinilo, por exemplo, acetato de vinilo ou propionato de vinilo, ou outros monómeros como N-vinilpirrolidona, N-vinilimidazol, acrilamida e/ou metacrilamida.

Outra modificação dos copolímeros é possível ao utilizar na copolimerização monómeros (d) contendo pelo menos duas ligações duplas na molécula, como, por exemplo, metilenobisacrilamida, glicoldiacrilato, glicoldimetacrilato, triacrilato de glicerina, triálilamina, éter pentaeritritotrialílico, polialquilenoglicóis ou polióis esterificados pelo menos duas vezes com ácido acrílico e/ou ácido metacrílico, como pentaeritrito, sorbitol ou glicose. Caso se utilize pelo menos um monómero do grupo (d) na copolimerização, as quantidades aplicadas serão de até 2% de mol, como, por exemplo, 0,001 a 1% de mol.

A copolimerização dos monómeros ocorre de forma conhecida na presença de iniciadores radiculares de polimerização e, eventualmente, na presença de reguladores

de polimerização, ver o EP-B 672 212, página 4, linhas 13 - 37 ou o EP-A 438 744, página 2, linha 26 à página 8, linha 18.

Como composto aniônico polimérico (ii), emprega-se de preferência um copolímero contendo

- (a) 50 a 90% de mol de N-vinilformamida,
- (b) 10 a 50% de mol de ácido acrílico, ácido metacrílico e/ou dos respectivos sais alcalinos ou de amônio e, eventualmente,
- (c) 0 a 30% de mol de pelo menos outro monómero insaturado de modo monoetilénico introduzidos por polimerização.

As massas moleculares médias  $M_w$  dos polímeros aniônicos (ii) são, por exemplo, de 30 000 D a 10 milhões D, preferencialmente de 100 000 D a 1 milhões D. Estes polímeros têm, por exemplo, valores K (determinados de acordo com H. Fikentscher em solução de sal de cozinha aquosa a 5% com um pH de 7, uma concentração polimérica de 0,5% em peso e uma temperatura de 25°C) de 20 a 250, de preferência de 50 a 150.

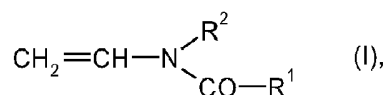
A invenção tem ainda por objeto a utilização de um composto aniônico polimérico de acordo com a invenção como adição à pasta de papel na produção de papel, cartão e papelão, na presença de pelo menos um polímero catiónico contendo unidades de vinilamina para o aumento da resistência mecânica a seco.

Numa forma de execução preferida da invenção, doseia-se primeiro ácido ligninossulfônico e/ou ligninossulfonato à pasta de papel, junta-se depois o polímero contendo unidades de vinilamina e desidrata-se depois a pasta de papel. Prefere-se em particular uma forma de execução do processo de acordo com a invenção, em que, após a adição do ácido ligninossulfônico e/ou ligninossulfonato e de pelo menos um polímero contendo unidades de vinilamina, à pasta de papel se junta ainda um copolímero aniônico contendo



unidades de amida do ácido vinilcarboxílico, que pode ser obtido através da copolimerização de

- (a) pelo menos uma amida do ácido N-vinilcarboxílico com a Fórmula



em que  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$  ou  $\text{C}_1-$  a  $\text{C}_6$ -alquilo,

- (b) pelo menos de um monômero insaturado de modo monoetilénico contendo grupos ácido e/ou dos respectivos sais de metal alcalino, de metal alcalinoterroso ou de amônio e, eventualmente,
- (c) outros monômeros insaturados de modo monoetilénico, e, eventualmente,
- (d) compostos que apresentam pelo menos duas ligações duplas insaturadas de modo etilénico na molécula.

A seguir a pasta de papel é desidratada.

Como materiais fibrosos para a produção das polpas, tem-se em consideração todas as qualidades que podem ser utilizadas para esse fim, como, por exemplo, pasta mecânica, pasta química branqueada e não branqueada, bem como pastas de papel de todas as plantas monocotiledóneas. À pasta mecânica pertencem, por exemplo, pasta de fibra recuperada, pasta termomecânica (TMP), pasta quimiotermomecânica (CTMP), pasta mecânica pressurizada, pasta semiquímica, pasta química de elevado rendimento e pasta mecânica de refinador (RMP). Como pasta química, tem-se em consideração, por exemplo, pasta química de sulfato, de sulfito e de soda. Preferencialmente, utiliza-se pasta química não branqueada, que também é designada por pasta Kraft não branqueada ou uma pasta de papel reciclado. As plantas monocotiledóneas apropriadas para a produção de pastas de papel são, por exemplo, arroz, trigo, cana de açúcar e quenafe. Na produção das polpas, emprega-se

sobretudo papel de reciclagem, que é utilizado por si só ou em mistura com outros materiais fibrosos ou tem-se por base misturas de fibras de uma matéria-prima e desperdícios de papel revestido reciclado de, por exemplo, sulfato de pinho branqueado em mistura com desperdícios de papel revestido reciclado. A desidratação da pasta de papel é usualmente realizada no crivo de uma máquina de produção de papel. O processo de acordo com a invenção é particularmente significativo na produção de papel e de cartão a partir de papel de reciclagem, visto aumentar claramente as propriedades de resistência das fibras recicladas.

O valor de pH da suspensão de matéria é, por exemplo, de 4,5 a 8, sobretudo de 6 a 7,5. Com vista a ajustar o valor de pH, é possível empregar, por exemplo, um ácido como o ácido sulfúrico ou sulfato de alumínio.

Os polímeros contendo unidades de vinilamina, ou seja, o componente catiónico dos polímeros a ser doseados na pasta de papel, são adicionados no processo de acordo com a invenção, por exemplo, à matéria consistente ou de preferência a uma matéria de baixa consistência. O local de adição encontra-se de preferência antes dos crivos, podendo encontrar-se igualmente entre uma etapa de cisalhamento e um crivo, ou a jusante. O componente aniónico também é de preferência doseado à matéria de baixa consistência.

Numa forma de execução particularmente preferida do processo de acordo com a invenção, doseia-se primeiro o ácido ligninossulfónico ou ligninossulfonato, depois, como componente catiónico único, um polímero contendo grupos de vinilamina e, a seguir, um polímero aniónico de vinilformamida. No entanto, também é possível adicionar primeiro o componente catiónico (polímero contendo unidades de vinilamina como componente catiónico único) à pasta de papel e dosear o componente aniónico ao mesmo tempo, mas em separado, do componente catiónico à pasta de papel. O polímero contendo unidades de vinilamina é utilizado, por

exemplo, numa quantidade de 0,05 a 2,0% em peso, preferencialmente de 0,1 a 1% em peso, em relação à pasta de papel seca. A relação de componente catiónico (polímero contendo unidades de vinilamina) para componente aniónico polimérico (ácido ligninossulfónico e/ou ligninossulfonato ou combinação de ácido ligninossulfónico e/ou ligninossulfonato com pelo menos um polímero aniónico de vinilformamida) é, por exemplo, de 5 : 1 a 1 : 5 e encontra-se preferencialmente na gama de 2 : 1 a 1 : 2.

Pelo processo de acordo com a invenção, obtém-se produtos de papel, que apresentam, relativamente ao processo do estado da técnica, uma maior resistência mecânica a seco com uma resistência a húmido ao mesmo tempo baixa. Estes papéis apresentam, em comparação com os produtos de papel conhecidos, em especial um elevado valor CMT.

As partes indicadas nos exemplos que se seguem são partes de peso, as percentagens são relativas ao peso das substâncias. Determinou-se o valor K dos polímeros de acordo com H. Fikentscher, *Cellulose-Chemie*, Volume 13, 58 - 64 e 71 - 74 (1932), a uma temperatura de 20°C em soluções de sal de cozinha aquosa a 5% em peso, com um valor de pH de 7 e uma concentração polimérica de 0,5%. Neste caso,  $K = k * 1000$ .

Para os diferentes testes, produziu-se em experiências laboratoriais folhas numa unidade laboratorial Rapid-Köthen. Determinou-se o alongamento até rotura a húmido de acordo com a DIN 53 112, folha 2. Determinou-se o valor CMT de acordo com a DIN 53 143, a força de compressão (valor SCT) de acordo com a DIN 54518 e a pressão de rotura a seco de acordo com a DIN 53 141.

### **Exemplos**

A partir de papel de reciclagem misturado a 100%, produziu-se primeiro uma suspensão de matéria aquosa a 4%,

que foi depois diluída para uma densidade de 0,4%. O valor de pH da suspensão era de 7,1, o grau de moagem da matéria era 40° Schopper-Riegler (°SR). A suspensão de matéria continha 0,27% de um antiespumante comercial (Afranil® SLO). Foi depois repartida em 9 partes iguais e foi processada, de acordo com o Exemplo comparativo 1 ou de acordo com os Exemplos 1 a 8 na presença dos polímeros indicados na Tabela 1 numa unidade Rapid-Köthen, obtendo-se folhas com um peso básico de 120 a 130 g/m<sup>2</sup>. De modo a ser possível comparar os resultados uns com os outros, converteu-se os valores de medição individuais em folhas com uma gramatura de 120 g/m<sup>2</sup>. Os resultados assim obtidos encontram-se apresentados na Tabela 1.

#### **Exemplo comparativo 1**

A partir da suspensão de matéria acima descrita, formou-se uma folha sem outros aditivos.

#### **Exemplos 1 a 8**

Utilizou-se os seguintes polímeros:

Como ligninossulfonato, empegou-se uma solução aquosa a 54,69% comercial do sal de cálcio do ácido ligninossulfónico.

PVAm 1: Como polímero catiónico, empregou-se um homopolímero hidrolisado até 50% de N-vinilformamida na forma de uma solução aquosa a 13%. O polímero tinha uma massa molecular  $M_w$  de 400 000.

Polímero aniónico 1: Copolímero de 70% de N-vinilformamida e 30% de acrilato de sódio com uma massa molecular  $M_w$  de 400 000.

Nos Exemplos 1 a 8 doseou-se, respetivamente numa amostra da pasta de papel acima descrita, primeiro as quantidades, respetivamente indicadas na Tabela 1, de ligninossulfonato, misturou-se bem a amostra, adicionou-se depois, após um tempo de permanência de 20 segundos, o

polímero catiónico (PVAm 1), voltou-se a misturar bem a mistura, juntou-se, após um tempo de permanência de 20 segundos, o polímero aniónico 1, misturou-se bem a pasta de papel assim obtida e desidratou-se depois numa unidade Rapid-Köthen. Os valores convertidos para folhas com uma gramatura de 120 g/m<sup>2</sup> para a pressão de rotura a seco, o valor SCT e o valor CMT encontram-se indicados na Tabela 1.

Tabela 1

|                         |       |        |       |        |       |       |       |       |       |
|-------------------------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Exemplo comparativo     | 1     |        |       |        |       |       |       |       |       |
| Exemplo                 |       | 1      | 2     | 3      | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     |
| Ligninossulfonato [%]   | –     | 0,5    | 1,0   | 1,5    | 1,0   | 2,0   | 3,0   | 0,5   | 1,0   |
| PVAm 1 [%]              | –     | 0,5    | 0,5   | 0,5    | 1,0   | 1,0   | 1,0   | 0,5   | 0,5   |
| Polímero aniónico [%]   | –     | –      | –     | –      | –     | –     | –     | 0,5   | 0,5   |
| Pressão de rotura [kPa] | 318,0 | 358,8  | 357,6 | 357,8  | 394,2 | 376,8 | 388,5 | 417,7 | 415,6 |
| Aumento [%]             | 0     | 13     | 12    | 13     | 24    | 18    | 22    | 31    | 31    |
| Valor SCT [kN/m]        | 1,88  | 2,09   | 2,11  | 2,09   | 2,22  | 2,36  | 2,21  | 2,48  | 2,42  |
| Aumento [%]             | 0     | 11     | 12    | 11     | 18    | 26    | 17    | 32    | 29    |
| Valor CMT [N]           | 116,5 | 156,83 | 158,6 | 150,24 | 166,8 | 171,6 | 175,2 | 170,3 | 182,2 |
| Aumento [%]             | 0     | 35     | 36    | 29     | 43    | 47    | 50    | 46    | 56    |

**DOCUMENTOS REFERIDOS NA DESCRIÇÃO**

Esta lista de documentos referidos pelo autor do presente pedido de patente foi elaborada apenas para informação do leitor. Não é parte integrante do documento de patente europeia. Não obstante o cuidado na sua elaboração, o IEP não assume qualquer responsabilidade por eventuais erros ou omissões.

**Documentos de patente referidos na descrição**

- CA 1110019 [0003]
- DE 3506832 A [0004]
- JP 11140787 A [0005]
- WO 03052206 A [0006]
- DE 19537088 [0007]
- EP 672212 A [0008]
- EP 362770 A [0009]
- EP 723047 A [0009]
- WO 04061235 A [0010] [0018]
- EP 438744 A [0011] [0030] [0035]
- EP 672212 B [0012] [0035]
- DE 102004056551 [0013]

**Documentos de não patente citados na descrição**

- Römpp. Georg Thieme Verlag, 1990, 2511 [0014]
- Römpp. G. Thieme Verlag, 1990, 2511 [0023]
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. vol. A15, 311-314 [0023]
- **H. FIKENTSCHER.** *Cellulose-Chemie*, 1932, vol. 13, 58-64, 71-74 [0046]

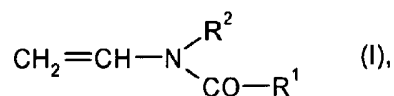
## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de papel, cartão e papelão com uma elevada resistência mecânica a seco, através da adição em separado de um polímero catiónico contendo unidades de vinilamina e de um composto aniónico polimérico a uma pasta de papel, desidratação da pasta de papel e secagem dos produtos de papel, **caracterizado por** se utilizar, como composto aniónico polimérico

(i) ácido ligninossulfónico e/ou um ligninossulfonato e

(ii) pelo menos um copolímero, que se pode obter através da copolimerização de

(a) pelo menos uma amida do ácido N-vinilcarboxílico com a Fórmula



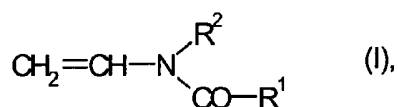
em que  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$  ou  $\text{C}_1-$  a  $\text{C}_6$ -alquilo,

(b) pelo menos de um monómero insaturado de modo monoetilénico contendo grupos ácido e/ou dos respetivos sais de metal alcalino, de metal alcalinoterroso ou de amónio e, eventualmente,

(c) outros monómeros insaturados de modo monoetilénico, e, eventualmente,

(d) compostos que apresentam pelo menos duas ligações duplas insaturadas de modo etilénico na molécula

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** se utilizar, como polímero catiónico contendo unidades de vinilamina, pelo menos um composto que pode ser obtido através da polimerização de pelo menos um monómero com a Fórmula

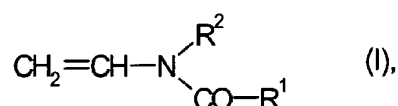


em que  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$  ou  $\text{C}_1-$  a  $\text{C}_6$ -alquilo,  
e posterior separação parcial ou total dos grupos  $-\text{CO}-\text{R}^1$   
das unidades, introduzidas por polimerização no polímero,  
dos monómeros I com a formação de grupos amina.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2,  
**caracterizado por** se utilizar, como polímero catiónico  
contendo unidades de vinilamina, um homopolímero  
hidrolisado pelo menos até 1% de mol de N-vinilformamida.

4. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 3,  
**caracterizado por** se utilizar, como polímero catiónico  
contendo unidades de vinilamina, um copolímero que pode ser  
obtido através da copolimerização de

(a) pelo menos uma amida do ácido N-vinilcarboxílico  
com a Fórmula



em que  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$  ou  $\text{C}_1-$  a  $\text{C}_6$ -alquilo,

(b) pelo menos de um monómero insaturado de modo  
monoetilénico contendo grupos ácido e/ou dos  
respetivos sais de metal alcalino, de metal  
alcalinoterroso ou de amónio e, eventualmente,

(c) outros monómeros insaturados de modo  
monoetilénico, e, eventualmente,

(d) compostos que apresentam pelo menos duas ligações  
duplas insaturadas de modo etilénico na molécula

e, a seguir, separação parcial ou total dos grupos  $-\text{CO}-\text{R}^1$   
das unidades introduzidas por polimerização no polímero dos  
monómeros I com a formação de grupos amina, em que o teor  
dos grupos amina no copolímero é pelo menos 10% de mol



maior do que o teor de unidades de monómeros insaturados de modo monoetilénico contendo grupos ácido.

5. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado por** se utilizar, como polímero catiónico contendo unidades de vinilamina, polivinilamina e/ou um homopolímero hidrolisado até pelo menos 50% de mol da N-vinilformamida.

6. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado por** se utilizar, como ligninossulfonato, os sais de sódio, de potássio, de amónio, de cálcio, de magnésio hidrossolúveis ou as respectivas misturas.

7. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado por** se utilizar o polímero catiónico contendo unidades de vinilamina numa quantidade de 0,05 a 2,0% em peso, em relação à pasta de papel seca.

8. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado por** se utilizar o polímero catiónico contendo unidades de vinilamina e ácido ligninossulfónico e/ou ligninossulfonato na relação de peso de 5 : 1 a 1 : 5.

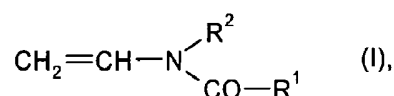
9. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 8, **caracterizado por** se utilizar o polímero catiónico contendo unidades de vinilamina e ácido ligninossulfónico e/ou ligninossulfonato na relação de peso de 2 : 1 a 1 : 2.

10. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 9, **caracterizado por** se dosear primeiro ácido ligninossulfónico e/ou ligninossulfonato à pasta de papel, se juntar depois o polímero catiónico contendo unidades de vinilamina e se desidratar em seguida a pasta de papel.

11. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 9, **caracterizado por** se dosear primeiro o polímero catiónico contendo unidades de vinilamina à pasta de papel, se juntar depois ácido ligninossulfónico e/ou ligninossulfonato e, em seguida, se desidratar a pasta de papel.

12. Processo de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado por**, após a adição do ácido ligninossulfónico e/ou ligninossulfonato e de pelo menos um polímero catiónico contendo unidades de vinilamina à pasta de papel, se juntar ainda um copolímero aniónico contendo unidades de amida do ácido vinilcarboxílico, que pode ser obtido através da copolimerização de

(a) pelo menos uma amida do ácido N-vinilcarboxílico com a Fórmula



em que  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$  ou  $\text{C}_1-$  a  $\text{C}_6$ -alquilo,

(b) pelo menos de um monómero insaturado de modo monoetilénico contendo grupos ácido e/ou dos respetivos sais de metal alcalino, de metal alcalinoterroso ou de amónio e, eventualmente,

(c) outros monómeros insaturados de modo monoetilénico, e, eventualmente,

(d) compostos que apresentam pelo menos duas ligações duplas insaturadas de modo etilénico na molécula.

13. Utilização de um composto aniónico polimérico de acordo com a reivindicação 1, como aditivo para pasta de papel na produção de papel, de cartão e de papelão, na presença de pelo menos um polímero catiónico contendo unidades de vinilamina, com vista a aumentar a resistência mecânica a seco.