



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0807516-6 B1



(22) Data do Depósito: 19/02/2008

(45) Data de Concessão: 06/03/2019

(54) Título: SOLUÇÃO AQUOSA COMPREENDENDO UM CO-POLÍMERO CATIÔNICO E MÉTODO PARA FABRICAÇÃO DE UMA FOLHA DE PAPEL E/OU PAPELÃO E SIMILAR

(51) Int.Cl.: C08F 220/60; D21H 17/45.

(30) Prioridade Unionista: 12/03/2007 FR 0753770; 19/02/2007 FR 0753347.

(73) Titular(es): S.P.C.M. SA.

(72) Inventor(es): RENÉ RUND; CHRISTIAN JEHN-RENDU.

(86) Pedido PCT: PCT FR2008050277 de 19/02/2008

(87) Publicação PCT: WO 2008/113934 de 25/09/2008

(85) Data do Início da Fase Nacional: 18/08/2009

(57) Resumo: SOLUÇÃO AQUOSA COMPREENDENDO UM CO-POLÍMERO CATIÔNICO E MÉTODO PARA FABRICAÇÃO DE UMA FOLHA DE PAPEL E/OU PAPELÃO E SIMILAR. A invenção se refere aos co-polímeros catiônicos de acrilamida obtidos através do rearranjo de Hofmann, usando um álcali e/ou hidróxido alcalino terroso e um álcali e/ou hipoclorito alcalino terroso, e o uso desses co-polímeros principalmente como agentes fortalecedores para papel e/ou coagulantes. Os co-polímeros são caracterizados pelo coeficiente de desalinação (Cd) maior que 0,6, preferencialmente maior que 0,65, vantajosamente maior que 0,7.

SOLUÇÃO AQUOSA COMPREENDENDO UM CO-POLÍMERO CATIÔNICO E MÉTODO PARA FABRICAÇÃO DE UMA FOLHA DE PAPEL E/OU PAPELÃO E SIMILAR

[0001] A invenção se refere aos co-polímeros catiônicos de acrilamida obtidos por rearranjo de Hofmann, usando um álcali e/ou hidróxido alcalino terroso e um álcali e/ou hipohaleto alcalino terroso, e o uso desses co-polímeros principalmente como agentes fortalecedores para papel e/ou coagulantes.

[0002] Mais precisamente, de acordo com a invenção, os co-polímeros catiônicos de acrilamida são polímeros orgânicos caracterizados por serem obtidos por:

- por rearranjo de Hofmann em solução aquosa,
- e no que compreende um conteúdo de sal reduzido caracterizado por um coeficiente de desalinação (Cd) maior que 0,6, preferencialmente maior que 0,65, vantajosamente maior que 0,7, com Cd igual a:

Real matéria polimérica ativa (em % de peso) x Densidade de enchimento de polímero

Condutividade de solução contendo 9% de matéria ativa

[0003] Os exemplos de polímeros catiônicos de acrilamida obtidos no estado da técnica são de vários tipos: como uma regra, eles são co-polímeros baseados em acrilamida e monômeros catiônicos, os quais podem também ser polímeros chamados de polímeros de Mannich (o polímero de acrilamida reage com formaldeído e uma amina secundária e é então

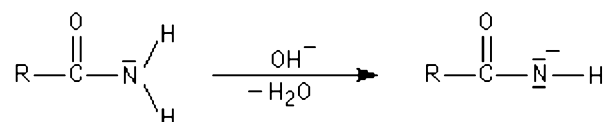
quaternizado), polímeros glioxais ou polímeros de acrilamida nos quais o rearranjo de Hofmann é conduzido.

[0004] Dentre todos esses polímeros, somente aqueles obtidos pelo rearranjo de Hofmann apresentam propriedades específicas e exclusivas em termos de densidade de enchimento catiônico.

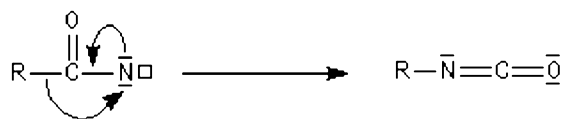
Rearranjo de Hofmann

[0005] Essa reação, descoberta por Hofmann no final do século XIX, serve para converter uma função amida em uma função de amina primária pela remoção de um átomo de carbono. O mecanismo de reação é descrito abaixo.

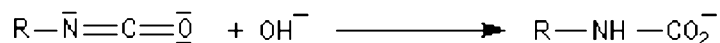
[0006] Na presença de uma base (ex.: NaOH), um próton é removido da amida.



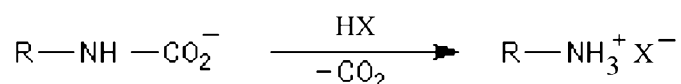
[0007] O íon amidato formado então reage com uma clorina ativa (Cl_2) do hipoclorito (ex.: NaClO que está em equilíbrio: $2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{NaOCl} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$) para gerar uma N-cloramida. A base (NaOH) retira um próton da cloramida e forma um ânion. O ânion perde um íon cloreto para formar uma nitrena que sofre uma transposição para isocianato.



[0008] Através da reação entre o íon hidróxido e o isocianato, um carbamato é formado.



[0009] Após a decarboxilação (remoção do CO₂ na presença do ácido, ex. HCl) do carbamato, uma amina primária é obtida na forma de um sal ácido.



[0010] É importante notar que, devido aos reagentes requeridos, uma quantidade muito grande de sal de sódio é também sistematicamente produzida.

[0011] Na prática, para cada função de amida degradada, 4 moléculas de hidróxido de sódio são requeridas. Isso significa que para cada função de amida primária obtida, 4 moléculas de sal de sódio (ex. cloreto de sódio) são produzidas.

[0012] Isso também se aplica ao rearranjo de Hofmann em um co-polímero de acrilamida, que tem sido uma reação bem conhecida e exemplar há muitos anos, em particular no pedido de patente US 5,792,22 datado de 1956.

[0013] Para conversão de todas ou parte das funções de amida de um co-polímero de acrilamida em uma função amina, 2 fatores principais estão envolvidos (expressos em razões de molaridade). Esses são: - Alfa = (álcali e/ou hipoclorito alcalino terroso/(meta)acrilamida) e - Beta = (álcali e/ou

hidróxido alcalino terroso/álcali e/ou hipohaleta alcalino terroso.

[0014] Os polímeros obtidos através do rearranjo de Hofmann são usados em particular como agentes fortalecedores nos processos de fabricação de papel. Em geral, é sabido que para ser efetivo como agente fortalecedor, os (co-)polímeros usados devem ser o mais catiônico possível e, portanto, apresentar um alto grau de degradação. Devido a suas propriedades intrínsecas (estabilização, cationização, complexação), os polímeros da invenção podem também ser vantajosos em uma grande variedade de aplicações. Menção pode ser feita de maneira não limitante: tratamento de água (potável ou não-potável), técnicas de coagulação/floculação, indústria de minério, indústria de cosméticos e detergente, indústria têxtil.

[0015] De fato, de acordo com o grau de degradação Alfa, variações na cationicidade podem ser geradas, de acordo com a quantidade de funções de amina produzidas no esqueleto de carbono do (co-)polímero.

[0016] De acordo, para degradar através do rearranjo de Hofmann X moles por % de funções de acrilamida de um homopolímero de acrilamida em uma função de amina primária, o peso seco do haleto de sódio formado é igual ao "X" multiplicado pelo "número de moles de acrilamida" multiplicado por "4" e multiplicado pelo "peso molecular do sal", com "o número de moles de acrilamida" = (peso seco do polímero/71), onde 71 é o peso molecular da acrilamida.

[0017] Logo, para uma massa de 100 gramas de homopolímero de acrilamida, um rearranjo de Hofmann produz as seguintes massas de sal:

| X (= Alfa) | NaCl (em gramas) (peso molecular = 58,5) |
|-------------------|---|
| 0,5 or 50% | 164,8 |
| 0,7 | 230 |
| 1 | 329,6 |

[0018] Esse conteúdo de sal muito alto (ex. alfa 1 contém 3 vezes mais sal que matéria ativa) na solução polimérica não é neutro e pode, em certos casos, causar problemas quando, por exemplo, o polímero é usado em circuito fechado. Esse pode ser o caso em particular na indústria do papel, no qual o aumento resultante na condutividade da "água de processo" pode ter um forte impacto no processo de fabricação, que é altamente sensível a menor mudança nas condições operacionais. Tal variação pode, por exemplo, causar desativação do polímero de retenção e logo, uma queda na retenção de enchimento.

[0019] Além disso, a instabilidade inerente dos polímeros obtidos pelo rearranjo de Hofmann em um (co-)polímero de acrilamida (eles rapidamente perdem uma alta proporção de sua cationicidade), tornou o produto impraticável do ponto de vista industrial. Uma pessoa versada na técnica foi, de

acordo, dissuadida de usar esses produtos nos processos de manufaturação de papel em particular.

[0020] Até recentemente, somente processos em larga escala envolvendo uma planta de rearrançamento de Hofmann in situ (EP 377313) ou métodos empregando outro polímero (baseado em (co-)polímero do tipo N-vinilformamida seguido por uma hidrólise) relativamente custoso (US 2004/118540), foram desenvolvidos.

[0021] Foi necessário esperar até início de 2005 e o pedido de patente WO 2006075115 para encontrar uma solução industrial proposta viável. A invenção contida nesse pedido é parcialmente caracterizada pelo fato de que o produto do rearrançamento de Hofmann reivindicado ser um polímero orgânico produzido em uma concentração maior que 3,5% por peso e preferencialmente maior que 4,5%. Mesmo que o desempenho de força seca seja altamente melhorado, os polímeros produzidos permanecem instáveis ao longo do tempo.

[0022] O Requerente observou que bem surpreendentemente, uma otimização do coeficiente de desalinação (Cd) serve para conferir estabilidade satisfatória aos co-polímeros da invenção.

[0023] Mais precisamente, o Requerente descobriu que um co-polímeros catiônicos de acrilamida obtido pelo rearrançamento de Hofmann apresentando uma alta concentração (maior que 8% por peso), uma alta cationicidade, e um conteúdo reduzido de sal álcali (caracterizado pelo seu coeficiente de desalinação) serviu para melhorar a estabilidade e seu desempenho de aplicação, particularmente em termos de força seca,

coagulação, e a capacidade de menor demanda de oxigênio químico (DOQ).

[0024] Como lembrete, demanda de oxigênio químico (DOQ) é uma medida que serve para acessar a concentração de matéria orgânica ou inorgânica, dissolvida ou em suspensão em água, através da quantidade de oxigênio requerida para sua oxidação química total.

Descrição da Invenção

[0025] O Requerente descobriu e desenvolveu co-polímeros catiônicos de acrilamida obtidos através de rearranjo de Hofmann, usando um álcali e/ou hidróxido alcalino terroso e um álcali e/ou hipoclorito alcalino terroso, e o uso desses co-polímeros principalmente como fortalecedores para papel e/ou coagulantes, caracterizado pelo fato de que eles são obtidos em solução aquosa e em que eles contêm um conteúdo reduzido de sal caracterizado por um coeficiente de desalinação (Cd) maior que 0,6, preferencialmente maior que 0,65, vantajosamente maior que 0,7, com Cd igual a:

Real matéria polimérica ativa (em % de peso) x Densidade de enchimento de polímero

Condutividade de solução contendo 9% de matéria ativa

[0026] Essa seleção de um produto de rearranjo de Hofmann obtido em solução aquosa em um co-polímero base contendo:

- pelo menos um monômero não-iônico selecionado a partir do grupo contendo acrilamida (e/ou metacrilamida), N,N dimetilacrilamida e/ou acrilonitrila,

- e pelo menos um co-monômero catiônico insaturado e/ou um co-monômero não-iônico que não é acrilamida (e/ou metacrilamida), N,N dimetilacrilamida e/ou acrilonitrila, serve de maneira surpreendente para alcançar um nível de desempenho até o momento não alcançado pelos mesmos (co-polímeros), em particular na aplicação do papel e especialmente para a força seca.

[0027] De acordo com outra característica, o coeficiente Alfa (correspondendo à porcentagem de funções de acrilamida degradadas a funções de aminas) que é a razão de álcali e/ou hipohaleto alcalino terroso/monômero não-iônico selecionado a partir do grupo contendo acrilamida (e/ou metacrilamida), N,N dimetilacrilamida e/ou acrilonitrila usados para a preparação de polímeros da invenção é maior que 0,5, ou até maior que 0,7 (ex. > 70%), preferencialmente maior que 0,9 e vantajosamente igual a um. No caso em que os reagentes usados são cloreto de sódio e hipoclorito, é importante notar que no produto final, Alfa pode ser estimado relativamente de maneira acurada pela simples determinação do cloreto de sódio, uma vez que o sódio do hipoclorito (peso molecular: 74,5 g/mol) contribui para $\frac{1}{4}$ do sódio total.

[0028] Enquanto esses produtos são conhecidos no estado da técnica pela sua instabilidade e/ou sua baixa concentração, não era razoável presumir que uma ação conjunta no tipo de polímero base (aqui, um co-polímero) e na proporção limitada

de sal em relação aos co-polímeros catiônicos de acrilamida presente na solução, não iria somente afetar o desempenho dos polímeros obtidos de acordo com a invenção, mas, além disso, serviria para alcançar melhores resultados que os mesmos polímeros do estado da técnica que não apresentam essas especificidades.

[0029] O co-polímero obtido de acordo com a invenção pode ser usado de maneira bem sucedida na fabricação de papel e papelão para embalagens, papel de suporte revestido, todos os tipos de papel, papelão ou similares requerendo o uso de um polímero catiônico e como um coagulante.

[0030] Os co-polímeros catiônicos de acrilamida da invenção servem em particular para obter uma força de estouro e de tensão muito alta, sem nenhum efeito colateral negativo.

[0031] De acordo com outra característica, o produto do rearranjo de Hofmann é produzido em uma concentração maior que 8% por peso, preferencialmente maior que 10% por peso, vantajosamente maior que 12% por peso.

[0032] Similarmente, o co-polímero da invenção possui densidade de enchimento catiônico maior que 3 meq/g, preferencialmente maior que 5 meq/g.

O (co-)polímero catiônico de acrilamida

[0033] Este é obtido através do rearranjo de Hofmann em um co-polímero base.

O co-polímero "base"

[0034] Na prática, o polímero base usado consiste de:

- pelo menos um monômero não-iônico selecionado a partir do grupo contendo acrilamida (e/ou metacrilamida), N,N dimetilacrilamida e/ou acrilonitrila, preferencialmente acrilamida, vantajosamente a pelo menos 5 moles % do dito monômero, preferencialmente pelo menos 50 moles % do dito monômero, na prática por volta de 70 moles % do dito monômero,

- pelo menos:

- um monômero etilênico catiônico insaturado, selecionado preferencialmente a partir do grupo contendo monômeros do tipo dialquilaminoalquil (met)acrilamida, dialilamida, metildialilamida e sais amônio quarternários destes, ou de ácidos. Menção pode ser feita em particular ao cloreto de dimetildialilamônia (DADMAC), cloreto de acrilamidopropiltrimetilamônia (APTAC), cloreto de metacrilamidopropiltrimetilamônia (MAPTAC),
- e/ou um monômero não-iônico preferencialmente selecionado do grupo contendo N-vinil acetamida, N-vinil formamida, N-vinilpirrolidona e/ou acetato de vinil.

[0035] Opcionalmente, o polímero base pode também ser muito ligeiramente anfotérico (concentração menor que 5 moles %) e, por exemplo, contém enchimento aniônicos carregados por monômeros do tipo ácido ou anidrido tais como, por exemplo, ácido (met)acrílico, ácido sulfônico acrilamidometilpropano, ácido itacônico, anidrido maléico, ácido maléico, ácido sulfônico metalil, ácido vinil-sulfônico e sais destes.

[0036] Em uma concretização vantajosa, o polímero base contém 70 moles % de acrilamida e 30% de DADMAC.

[0037] É importante notar que, em combinação com esses monômeros, é também possível usar monômeros insolúveis em água, tais como monômeros de acrílico, alil ou vinil contendo um grupo hidrofóbico. Durante seu uso, esses monômeros são empregados em quantidades muito pequenas, menores que 20 moles %, preferencialmente menor que 10 moles %, e eles são preferencialmente selecionados a partir do grupo contendo derivativos de acrilamida tais como N-alquilacrilamida, por exemplo N-tert-butilacrilamida, octilacrilamida e também N,N-dialquilacrilamida tal como N,N-dihexilacrilamida, e derivados de ácido acrílico tais como alquil acrilatos e matacrilatos.

[0038] Em uma maneira conhecida per se, o co-polímero base pode também ser ramificado. Como sabemos, um polímero ramificado é um polímero que possui ramificações ou grupos na cadeia principal, aproximadamente arranjos em um plano.

[0039] A ramificação pode ser preferencialmente conduzida durante (ou opcionalmente depois) da polimerização, na presença de um agente ramificador e opcionalmente um agente de transferência. Uma lista não-limitante de agentes ramificadores é dada abaixo: metileno bis-acrilamida (MBA), etileno glicol di-acrilato, polietileno glicol di-metacrilato, diacrilamida, cianometilacrilato, viniloxietilacrilato ou metacrilato, triálilamina, formaldeído, glioxal, compostos do tipo glicidiléter tal como etilenoglicol di-glicidiléter, ou epóxis ou qualquer outro meio de ramificação bem conhecidos de pessoas versadas na arte.

[0040] Na prática, o agente ramificador é metileno bis acrilamida (MBA) introduzido vantajosamente na taxa de cinco a cinquenta mil (5 a 50.000) partes por milhão por peso, preferencialmente 5 a 1.000. Vantajosamente, o agente ramificador é metileno bis acrilamida (MBA).

[0041] Uma lista não-limitante de agente de transferência é dada abaixo: álcool isopropílico, hipofosfito de sódio, mercapto-etanol, etc.

[0042] Uma pessoa versada na técnica sabe como selecionar a melhor combinação de acordo com seu próprio conhecimento e a presente descrição, e também os exemplos a seguir.

[0043] O co-polímero servindo como uma base para o rearranjo de Hofmann não requer o desenvolvimento de qualquer método de polimerização particular. As principais técnicas de polimerização, bem conhecidas de uma pessoa versada na técnica e úteis são: polimerização por precipitação, polimerização de emulsão (aquosa ou reversa) seguida ou não de destilação e/ou etapa de secagem por spray, e polimerização de suspensão ou polimerização de solução, essas duas técnicas sendo preferidas.

[0044] Essa base é caracterizada pelo fato de que apresenta um peso molecular maior que 5000 g/mol e sem nenhum limite máximo.

[0045] Também é possível adicionar à solução de co-polímero base, antes ou durante o rearranjo de Hofmann, certos aditivos que são capazes de reagir com as funções de isocianato do polímero gerado durante a degradação. Em geral,

essas são moléculas contendo funções químicas nucleofílicas tais como hidroxil, funções de amina, etc. Como modo de exemplo, os aditivos em questão podem portanto ser da família dos álcools, poliols, (ex. amido), poliaminas, polietileno iminas, etc.

[0046] No contexto da presente invenção, é também possível propor co-polímeros catiônicos de acrilamida obtidos através do rearrançamento de Hofmann na forma de mistura com um ou mais outros polímeros sintéticos apresentando pesos moleculares maiores e preferencialmente um enchimento não-iônico ou catiônico.

O rearrançamento de Hofmann no polímero base

[0047] O rearrançamento de Hofmann requer a conversão de funções de amida em funções de amina através do envolvimento de 2 principais fatores (expressos em razões molares):

- Alfa = (álcali e/ou hipohaleto alcalino terroso/(met)acrilamida)
- Beta = (álcali e/ou hidróxido alcalino terroso/álcali e/ou hipohaleto alcalino terroso).

[0048] Baseado em uma solução de co-polímero base (co-polímero de acrilamida e derivados) apresentando uma concentração entre 10 e 40% por peso, preferencialmente entre 20 e 40%, a quantidade molar da função de (met)acrilamida total é determinada. O nível de degradação alfa desejada é selecionado (que corresponde o grau de função amina desejada), que serve para determinar a quantidade seca do alcalino e/ou hipohaleto alcalino terroso e depois o coeficiente beta, que

serve para determinar a quantidade seca de álcali e/ou hidróxido alcalino terroso.

[0049] Uma solução de álcali e/ou hipohaleto alcalino terroso e álcali e/ou hidróxido alcalino terroso é preparada a partir das razões alfa e beta. Convencionalmente, os reagentes usados são hipoclorito de sódio e soda cáustica (hidróxido de sódio).

[0050] Com o intuito de estabilizar as funções de amina que são produzidas, é possível se adicionar opcionalmente, ao reator contendo o polímero base, um (ou opcionalmente, uma pluralidade de) derivados quaternários de amônia tal como descrito na patente JP 57077398 e bem conhecido de uma pessoa versada na técnica que está, de fato, preocupada com a prevenção da reação entre funções de amina e funções residuais de amida. Pode também ser observado que a adição desses agentes podem ser conduzida separadamente ou simultaneamente, em uma mistura ou não, em qualquer ordem de introdução, e em um ou mais pontos de injeção.

Aumento no coeficiente de desalinação (Cd)

[0051] Essa operação consiste na remoção de uma porção do solvente (aqui, água) com o intuito de enriquecer a solução com substâncias dissolvidas e para manter essa concentração até a solução estar saturada com sal. É somente nesse estágio que um aumento contínuo em concentração terá o efeito de reduzir a proporção de sal presente na solução.

[0052] A presente invenção é caracterizada pelo fato de que co-polímeros catiônicos de uma acrilamida obtidos através de

rearrançamento de Hofmann em solução aquosa apresenta um coeficiente de desalinação (Cd) maior que 0,6, preferencialmente maior que 0,65, vantajosamente maior que 0,7, com Cd igual a:

Real matéria polimérica ativa (em % de peso) x Densidade de enchimento de polímero

Condutividade de solução contendo 9% de matéria ativa

[0053] Pode ser notado que esse coeficiente se refere à matéria ativa, ao grau de degradação e a salinidade da solução (expressa como condutividade).

[0054] Uma pessoa versada na técnica saberá, de acordo com seu próprio conhecimento e com a presente descrição, como selecionar a técnica separativa mais apropriada permitindo-lhe satisfazer esses requisitos. Dentre as técnicas convencionais, menção pode ser feita sobre destilação, evaporação, e técnicas usando membranas tais como, por exemplo, eletrodialise, osmose reversa e ultrafiltração.

[0055] Além disso, apesar de preparada em solução, os polímeros da invenção podem ser também propostos na forma sólida. Sob essas condições, a forma sólida não somente contém o co-polímero, mas também uma proporção de sal obtido após rearrançamento de Hofmann. Na prática, eles são obtidos inter alia através de métodos consistindo em secagem da matéria ativa da solução mencionada acima. As principais técnicas de isolamento então usadas são aquelas de secagem por spray (que consiste na criação de uma nuvem de gotículas finas em um

vapor de gás quente por um período controlado), secagem em tambor, secador de cama fluída, etc.

[0056] Como já dito, os co-polímeros da invenção possuem uma aplicação mais específica em processos de fabricação de papel devido suas propriedades de força seca, coagulação, e suas capacidades de redução da demanda de oxigênio químico (DOQ).

[0057] De acordo, a invenção também se refere a um método para a fabricação de uma folha de papel e/ou papelão e similar, de acordo com, antes da formação da dita folha, pelo menos dois agentes de força seca são adicionados à suspensão fibrosa, separadamente ou em uma mistura, em qualquer ordem de introdução, em um ou mais pontos de injeção, respectivamente:

- um primeiro agente correspondendo ao co-polímero da presente invenção,
- e um segundo agente correspondendo a um (co-)polímero apresentando uma densidade de enchimento aniônico maior que 0,1 meq/g.

[0058] De acordo com o método, o primeiro e segundo agentes são introduzidos em uma suspensão fibrosa a uma taxa de 0,01 a 2% cada, por peso de matéria de polímero ativo de peso seco da suspensão fibrosa.

[0059] Na prática, a resina aniônica é um polímero orgânico solúvel em água apresentando uma densidade de enchimento aniônico maior que 0,1 meq/g, caracterizado pelo fato de ser obtida a partir de:

- 1 a 100 molar % de pelo menos um monômero apresentando um enchimento aniônico,
- e 0 a 99 molar % de pelo menos um monômero apresentando um enchimento neutro ou catiônico.

[0060] Uma lista não-limitante de monômeros que podem ser usados é dada abaixo:

a) monômeros aniônicos apresentando uma função carboxílica (ex. ácido acrílico, ácido metacrílico, e sais destes), apresentando uma função de ácido sulfônico (ex.: ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfônico (AMPS), ácido vinil sulfônico, ácido metalil sulfônico e sais destes),

b) monômeros não-iônicos: acrilamida, metacrilamida, N,N dimetilacrilamida, N-vinil pirrolidona, N-vinil acetamida, N-vinil formamida, vinilacetato, esteres acrilato, álcool alil, e/ou monômeros catiônicos selecionados a partir do grupo contendo em particular, mas não de maneira limitante, dimetilaminoetil acrilato (ADAME) e/ou dimetilaminoetil metacrilato (MADAME), quaternizado ou salificado, cloreto de dimetildialilamônia (DADMAC), cloreto de acrilamido propiltrimetil amônia (APTAC) e/ou cloreto de metacrilamido propiltrimetil amônia (MAPTAC).

[0061] A resina aniônica não requer o desenvolvimento de um método particular de polimerização. Ela pode ser obtida através de todas as técnicas de polimerização bem conhecidas de uma pessoa versada na técnica: polimerização em gel, polimerização por precipitação, polimerização de emulsão (aquosa ou reversa) seguida ou não por destilação e/ou etapa

de secagem por spray, e polimerização de suspensão ou polimerização de solução.

[0062] De acordo com uma concretização particular e preferida, o (co-)polímero apresentando uma densidade de enchimento aniônica maior que 0,1 meq/g é ramificado. Ele é obtido pela adição, antes, durante e/ou depois da polimerização, de um agente ramificador na presença ou não de um agente de transferência. Quando o agente ramificador é glioxal, este é adicionado após a polimerização.

[0063] Uma lista não-limitante de agentes ramificadores é dada abaixo: metileno bis-acrilamida (MBA), etileno glicol diacrilato, polietileno glicol di-metacrilato, diacrilamida, cianometilacrilato, viniloxietilacrilato ou metacrilato, trialilamina, formaldeído, glioxal, compostos do tipo glicidileter tal como etilenoglicol diglicidileter, ou epóxis ou qualquer outro meio de ramificação bem conhecido por uma pessoa versada na técnica.

[0064] Uma lista não limitante de agentes de transferência é dada abaixo: álcool isopropílico, hipofosfito de sódio, mercapto-etanol, etc.

[0065] Na prática, o segundo agente de força seca é introduzido, de maneira preferencialmente absoluta, na suspensão a uma taxa de 100 g/t a 20.000 g/t por peso de matéria ativa (polímero) do peso seco da suspensão fibrosa, preferencialmente 500 g/t a 5.000 g/t.

[0066] Os exemplos seguintes ilustram a invenção, porém sem limitar seu escopo.

EXEMPLOS**(Co-) polímeros catiônicos de acrilamida**

[0067] O produto foi obtido por meio de um rearranjo de Hofmann de um homopolímero de acrilamida ou um co-polímero de acrilamida e cloreto de dimetildialil amônia (DADMAC) ou N-vinilpirrolidona (NVP) a uma temperatura de 10°C usando hipoclorito de sódio, hidróxido de sódio e ácido hidrolórico (usado como reagentes de acordo com o método descrito acima) (opcionalmente, cf. A2, na presença de amido nativo: 4,5% por peso) seguido de destilação. Os polímeros base foram polimerizados em solução aquosa em concentração de 25%, todos apresentando a mesma viscosidade (3.000 cps). Uma correlação direta existe entre a viscosidade dessa solução base e o peso molecular do polímero.

[0068] Nos exemplos abaixo, os seguintes polímeros foram preparados:

| Co-polímero catiônico de acrilamida | Composição | Real matéria ativa polimérica (em % de peso) | Densidade de enchimento (meq/g do polímero) | Condutividade da solução em concentração de 9% da matéria ativa | Coefficiente de desalinação (Cd) |
|-------------------------------------|-------------------|--|---|---|----------------------------------|
| Ce1 | AM | 7,5 | 7 | 204 | 0,25 |
| Ce2 | AM | 4,8 | 9,3 | 208 | 0,22 |
| C3 | AM/DADMAC | 15 | 9,2 | 109 | 1,27 |
| C4 | AM/DADMAC + amido | 25 | 5,8 | 72 | 2,01 |
| C5 | AM/NVP | 15 | 6,8 | 101 | 1,01 |

AM = homopolímero de acrilamida

AM/DADMAC = acrilamida/co-polímero DADMAC (70/30 mol %)

AM/NVP = acrilamida/N-vinilpirrolidona co-polímero (70/30 mol %)

Ce: contra-exemplos

Rmq: Com o intuito de medir a condutividade das soluções na concentração de 9% por peso de matéria ativa, as soluções foram tanto diluídas ou concentradas por destilação.

Métodos analíticos

a) Medição da real matéria ativa:

[0069] No contexto dos exemplos da invenção, essa medição foi desnecessária porque as concentrações do polímero podem ser estimada diretamente a partir das condições operantes. Apesar disso, o valor pode também ser medido usando um método de purificação para isolar o material polimérico do sal.

[0070] Convencionalmente, para obter uma forma purificada do polímero na solução, o uso é feito tanto de técnicas de precipitação de solvente, bem conhecida de pessoas versadas na técnica, quanto de purificação por diálise. O último conceito consiste na separação de duas soluções (aqui, polimérica e salina) através de uma membrana semi-permeável porosa (o diâmetro do poro é de por volta de um micrômetro [μm], idêntico e conhecido), geralmente na forma de um tubo de diálise. Através de efeito de osmose e agitação molecular, as pequenas moléculas (NaCl) atravessam a membrana, enquanto as moléculas grandes (polímero) são retidas no tudo de diálise. Seguido de um extrato seco, a diálise então serve para determinar de maneira acurada a concentração do polímero catiônico na solução.

b) Medição da densidade do enchimento de polímero:

[0071] Uma solução contendo 5 g/l de (co-)polímero catiônico de acrilamida obtido de acordo com a invenção é determinada com um polímero aniônico (sulfato de potássio polivinil = PVSK) na presença de um indicador de cor (azul de toluidina).

Método de medição:

[0072] Uma solução contendo 5 g/l do polímero é primeiramente preparada. Baseada na matéria ativa teórica do líquido, a diluição é preparada com o intuito de obter um volume final de 200 ml. A solução é homogenizada com um agitador magnético.

[0073] Quando a solução estoque é uniforme, pesa-se 1 g desta em um béquer de 200 ml e completa-se para 100 ml com água deionizada. Agita-se para tornar a solução uniforme. Adiciona-se algumas gotas de ácido hidrocloreto com agitação, para obter um pH abaixo de 4. Então adiciona-se 2 ou 3 gotas de indicador de cor e determina-se a solução com PVSK N/400 (da Wako com um fator f conhecido).

[0074] A cor muda de azul para violeta, o ponto final é considerado como alcançado quando a cor violeta persiste por alguns segundos.

[0075] O volume obtido em ml é denotado V.

[0076] O enchimento catiônico em meq/g é obtido como a seguir:

$$E = \frac{V \times 10^{-3}}{5 \times 10^{-3}} \times \frac{1}{400} \times f \text{ (eq/g)}$$

$$E = \frac{V}{2} \times f \text{ (meq/g)}$$

c) Medição de condutividade:

[0077] Uma solução aniônica é condutiva: a presença de íons assegura o caráter de condutividade da solução. Condutividade é característico da solução. Ela depende da concentração e tipo de íons que a compõe, e da temperatura. Os valores de condutividade da invenção foram medidos por um condutômetro Orion (modelo 120) a uma temperatura de 20°C, e são expressos em mili-siemens por cm (mS/cm).

[0078] É importante notar que para cada um dos polímeros exemplificados (com exceção do polímero Cel: Alfa = 0,7), as condições operantes nos termos do hipoclorito de sódio, hidróxido de sódio e ácido hidrocloreico são ajustados e otimizados de modo que todas as funções de amida carregadas pelo polímeros sejam degradadas através de rearranjo de Hofmann em funções de amina.

[0079] Devido a sua especificidade associada com sua alta densidade de enchimento catiônico, os polímeros da invenção são particularmente vantajosos durante seu uso como agentes fortalecedores para papel. Esse é o motivo pelo qual foi decidido testar suas propriedades em termos de efetividade nessa aplicação particular.

Procedimento de teste para propriedades do polímero

A. Teste de estabilidade por envelhecimento artificial acelerado:

[0080] A instabilidade dos co-polímeros catiônicos ou anfotéricos de acrilamida obtidos através do rearranjo de Hofmann é geralmente caracterizado por uma gelificação progressiva da solução ou pelo menos um espessamento considerável deste durante seu envelhecimento.

[0081] Um teste de estabilidade efetiva consiste na medição de variações na viscosidade ocorrendo em uma amostra de produto mantida por 7 dias a 50°C, a alta temperatura exercendo um efeito de aceleração do envelhecimento e, portanto, a diminuição do tempo de duração do teste, o que seria de várias semanas em temperatura ambiente.

[0082] Durante esse teste, as viscosidades são medidas antes e depois do envelhecimento. Quando a diferença é maior que 30%, o polímero testado é considerado instável.

| Co-polímero catiônico de acrilamida | Composição | Diferença em viscosidade agregada (em % de peso) | Conclusão |
|--|-------------------|---|------------------|
| Ce1 | AM | 330 | Instável |
| Ce2 | AM | 45 | Instável |
| C3 | AM/DADMAC | 19 | Estável |
| C4 | AM/DADMAC + amido | 10 | Estável |
| C5 | AM/NVP | 22 | Estável |

B. Teste de aplicação:

[0083] Folhas de papel foram preparadas com uma máquina de folhas dinâmica automática. A polpa foi primeiramente preparada por desintegração de 90 gramas de Craft Fibra Virgem (virgin craft fibres) por 30 minutos em 2 litros de água quente. A mescla obtida foi então diluída em um volume total de 9 litros. Uma vez que a consistência foi medida de maneira acurada, a quantidade necessária dessa mescla foi retirada com o intuito de finalmente obter uma folha com um peso base de 60g/m².

[0084] A mescla foi então introduzida na bandeja da máquina de folha dinâmica, diluída a uma consistência de 0,32% e moderadamente misturada com um misturador mecânico com o intuito de homogenizar a suspensão fibrosa.

[0085] No modo manual, a mescla foi bombeada até o nível do bocal com o intuito de iniciar o circuito.

[0086] Um papel absorvente e o tecido formador foram colocados em uma tigela da máquina de folha dinâmica antes de iniciar a rotação da tijela a 900 m/min e construção da parede d'água. Os vários agentes fortalecedores foram então introduzidos na suspensão fibrosa misturada com um tempo de contato de 30 segundos e para cada polímero. A folha foi então preparada (de modo automático) através de 22 idas-e-voltas da mescla projetada pelo bocal na parede d'água. Uma vez que a água foi escoada e a seqüência automática concluída, o tecido formado com a rede de fibras moveu-se da tijela da máquina de folha dinâmica e foi colocada sobre a mesa. Um papel absorvente seco foi colocado ao lado de um bloco de

fibras molhadas e pressionadas uma vez com um rolo. A combinação foi então virada ao contrário e o tecido foi delicadamente separado do bloco fibroso. Um segundo papel absorvente seco foi colocado e a folha (entre os dois papéis absorventes) foi pressionada uma vez sob uma prensa conferindo 4 bar e então seca em uma secadora (stretch dryer) por 9 minutos a 107°C. Os dois papéis absorventes foram então removidos e a folha foi armazenada durante a noite em uma sala com umidade e temperatura controladas (50% de umidade relativa e 23°C). As propriedades de força seca e molhada de todas as folhas obtidas por esse procedimento foram então avaliadas.

[0087] O estouro foi mensurado com um medidor de força de estouro Messmer Buchel M 405 (média de 14 medições).

[0088] Força de tensão seca e/ou energia de tensão absorvida (ETA) foram medidas nas especificações da máquina com um medidor de tensão Testometric AX (média de 5 amostras).

[0089] Força de tensão molhada foi medida nas especificações da máquina com um medidor de tensão Testometric AX após a amostra ter sido mergulhada por 20 segundos em uma célula Finch preenchida com água deionizada (média de 5 amostras).

[0090] Em todos os exemplos abaixo, e a não ser quando indicado o contrário, as folhas de papel foram preparadas pelo procedimento acima, através de, primeiramente, introdução do agente de força seca catiônico (o produto do rearranjo de Hofmann) em uma leva de 2 kg/T (polímero seco/fibra seca) seguido de uma resina aniônica em uma leva de 2 kg/T (polímero seco/fibra seca).

[0091] Os testes foram desempenhados com uma mescla em pH neutro.

Resina aniônica

[0092] A resina aniônica usada durante os testes foi um copolímero de acrilamida e ácido acrílico obtido através de solução de polimerização 15% como definido abaixo.

| Resina aniônica | Composição | Razão molar | Anionicidade (meq/g) | Estrutura | Viscosidade da solução do polímero (cps) |
|-----------------|------------|-------------|----------------------|------------------|--|
| A | AM/AA | 70/30 | 3,85 | Ramificada (MBA) | 2.500 |

Desempenho em aplicação de força seca (DSR), peso base 60 g/m²

Tabela 1: Teste comparativo com polímeros do estado da técnica

| Polímero catiônico C | Determinação C % | Determinação A % | Tensão seca (km) | BI | ETA (J/m ²) | % aum Tensão | % aum BI | % aum ETA |
|----------------------|------------------|------------------|------------------|-------|-------------------------|--------------|----------|-----------|
| Branco | 0 | 0 | 3,070 | 1,446 | 36,191 | -- | - | - |
| Ce1 | 0,2 | 0 | 3,080 | 1,490 | 36,201 | 0,3% | 3,0% | 0,0% |
| Ce1 | 0,2 | 0,2 | 3,837 | 1,910 | 44,382 | 25,0% | 32,1% | 22,6% |
| Ce2 | 0,2 | 0 | 3,085 | 1,501 | 36,403 | 0,5% | 3,8% | 0,6% |
| Ce2 | 0,2 | 0,2 | 4,010 | 1,982 | 45,675 | 30,6% | 37,1% | 26,2% |
| C3 | 0,2 | 0 | 3,115 | 1,612 | 36,318 | 1,5% | 11,5% | 0,4% |
| C3 | 0,2 | 0,2 | 4,458 | 2,115 | 53,227 | 45,2% | 46,3% | 47,1% |
| C4 | 0,2 | 0 | 3,572 | 1,785 | 43,497 | 16,4% | 23,4% | 20,2% |
| C4 | 0,2 | 0,2 | 4,397 | 2,130 | 58,448 | 43,2% | 47,3% | 61,5% |
| C5 | 0,2 | 0 | 3,227 | 1,753 | 43,210 | 5,1% | 21,2% | 19,4% |
| C5 | 0,2 | 0,2 | 4,430 | 2,150 | 58,550 | 44,3% | 48,7% | 61,8% |

% aum: Porcentagem de aumento expressa comparada com o branco

[0093] Esses resultados claramente mostram que em peso molecular idêntico e densidade catiônica comparável (C3 comparada com Ce2, C5 comparada com Ce1), as propriedades de força seca aumentam quando os co-polímeros da invenção são usados.

[0094] Também pode ser observado que um polímero catiônico de acrilamida obtido de acordo com a invenção através do rearranjo de Hofmann na presença de um poliálcool (amido, C4) apresenta melhor desempenho.

[0095] Aviso: Na tabela 1, os testes foram conduzidos dentro de 2 dias após a preparação do polímero catiônico de acrilamida

Tabela 2: Efeito do envelhecimento no desempenho da solução aquosa de polímeros catiônicos de acrilamida obtidos através de rearranjo de Hofmann

[0096] Os mesmos testes daqueles mostrados na Tabela 1 foram desempenhados, porém dessa vez, usando uma solução polimérica um mês após seu preparo.

| Polímero catiônico C | Determinação C % | Determinação A % | Tensão seca (km) | BI | ETA (J/m ²) | % alt Tração | % alt BI | % alt ETA |
|----------------------|------------------|------------------|------------------|-------|-------------------------|--------------|----------|-----------|
| Branco | 0 | 0 | 3,070 | 1,446 | 36,191 | - | - | - |
| Ce1 | 0,2 | 0,2 | 3,526 | 1,678 | 41,253 | -8,11% | -12,15% | -7,05% |
| Ce2 | 0,2 | 0,2 | 3,650 | 1,750 | 42,360 | -8,98% | -11,71% | -7,26% |
| C3 | 0,2 | 0,2 | 4,525 | 2,120 | 53,335 | 1,50% | 0,24% | 0,20% |
| C4 | 0,2 | 0,2 | 4,421 | 2,125 | 58,563 | 0,55% | -0,23% | 0,20% |
| C5 | 0,2 | 0,2 | 4,435 | 2,170 | 58,600 | 0,11% | 0,93% | 0,09% |

⌘ alt: Porcentagem de alteração expressa comparada com os valores na Tabela 1

[0097] A tabela acima mostra que o efeito do envelhecimento da solução do polímero é pronunciada pelos contra-exemplos, enquanto o desempenho das soluções aquosas dos polímeros catiônicos de acrilamida obtidos através de rearranjo de Hofmann de acordo com a invenção é inafetada.

REIVINDICAÇÕES

1. Solução aquosa compreendendo um co-polímero catiônico **caracterizada** pelo fato de ser obtido através de rearranjo de Hofmann em solução aquosa na presença de um álcali e/ou hidróxido alcalino terroso e um álcali e/ou hipoclorito alcalino terroso, em um co-polímero base e compreender:

- pelo menos 5 moles % de um monômero não-iônico selecionado de um grupo contendo acrilamida (e/ou metacrilamida), N,N dimetilacrilamida e/ou acrilonitrila,
- pelo menos um co-monômero etilênico catiônico insaturado e/ou um co-monômero não-iônico que não é acrilamida (e/ou metacrilamida), N,N dimetilacrilamida e/ou acrilonitrila,
- e um coeficiente de desalinação (Cd) maior que 0,6, com Cd igual a:

Real matéria polimérica ativa (em % de peso) x Densidade de enchimento de polímero

Condutividade de solução contendo 9% de matéria ativa

2. Solução aquosa de acordo com a reivindicação 1 **caracterizada** pelo fato de a razão álcali e/ou hipoclorito alcalino terroso/monômero não iônico (coeficiente alfa) ser maior que 0,5.

3. Solução aquosa de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 2 **caracterizada** pelo fato de ser produzida em uma concentração maior que 8% por peso.

4. Solução aquosa de acordo com uma das reivindicações de 1 a 3 **caracterizada** pelo fato de o copolímero no qual o rearranjo de Hofmann foi conduzido apresentar um peso molecular acima de 5.000 g/mol.

5. Solução aquosa de acordo com uma das reivindicações de 1 a 4 **caracterizada** pelo fato de o co-monomero etilênico catiônico insaturado ser selecionado a partir do grupo contendo monômeros do tipo dialquilaminoalquil (met)acrilamida, dialilamina, metildialilamina e sais amônia quaternários destes, ou de ácidos, em particular cloreto de dimetildialilamônia (DADMAC), cloreto de acrilamido propiltrimetil amônia (APTAC), cloreto de metacrilamido propiltrimetil amônia (MAPTAC) e pelo co-monomero não-iônico ser selecionado a partir do grupo contendo N-vinil acetamida, N-vinil formamida, N-vinil pirrolodona e/ou vinil acetato.

6. Solução aquosa de acordo com uma das reivindicações de 1 a 5 **caracterizada** pelo fato de o co-polímero base no qual o rearranjo de Hofmann é conduzido conter monômeros contendo enchimentos aniônicos em uma concentração menor que 5 moles % e conter monômeros do tipo ácido ou anidrido selecionados a partir do grupo contendo ácido (met)acrílico, ácido acrilamidometilpropano sulfônico, ácido itacônico,

anidrido maléico, ácido maléico, ácido metalil sulfônico, ácido vinyl-sulfônico e sais destes.

7. Solução aquosa de acordo com uma das reivindicações de 1 a 6 **caracterizada** pelo fato de o co-polímero base no qual o rearranjo de Hofmann é ramificado na presença de um agente ramificador, opcionalmente um agente de transferência, e pelo agente ramificador ser selecionado a partir do grupo contendo metileno bis-acrilamida, etileno glicol di-acrilato, polietileno glicol di-metacrilato, diacrilamida, cianometilacrilato, viniloxietilacrilato ou metacrilato, trietilamina, formaldeído, glioxal, compostos do tipo glicidiléter tal como etilenoglicol di-glicidiléter, e/ou epóxido.

8. Solução aquosa de acordo com uma das reivindicações de 1 a 7 **caracterizada** pelo fato de o polímero apresentar uma densidade de enchimento catiônico maior que 3 meq/g.

9. Solução aquosa de acordo com uma das reivindicações de 1 a 8 **caracterizada** pelo fato de a solução aquosa conter um polímero base e adicionalmente conter um aditivo selecionado a partir do grupo de moléculas carregando funções hidroxil e/ou de amina tais como álcoois, poliols, poliosídeos, poliaminas e/ou polietileno imina.

10. Solução aquosa de acordo com a reivindicação 9 **caracterizada** pelo fato de o poliálcool ser amido.

11. Método para fabricação de uma folha de papel e/ou papelão e similar **caracterizado** pelo fato de pelo qual, antes da formação da dita folha, pelo menos dois agentes de força seca serem adicionados à suspensão fibrosa, separadamente ou na mistura, em qualquer ordem de introdução, em um ou mais pontos de injeção, respectivamente:

- um primeiro agente correspondendo à solução aquosa conforme definida em uma das reivindicações de 1 a 10,
- e um segundo agente correspondendo a um (co-)polímero apresentando uma densidade de enchimento aniônico maior que 0,1 meq/g.

12. Método de acordo com a reivindicação 11 **caracterizado** pelo fato de o segundo agente ser obtido a partir de:

- 1 a 100 molar % de pelo menos um monômero apresentando um enchimento aniônico,
- e 0 a 99 molar % de pelo menos um monômero apresentando um enchimento neutro ou catiônico.

13. Método de acordo com a reivindicação 12 **caracterizado** pelo fato de os monômeros apresentando um enchimento aniônico serem monômeros apresentando uma função carboxílica selecionada a partir do grupo contendo ácido acrílico, ácido metacrílico, e sais destes, e/ou apresentando uma função de ácido sulfônico selecionado a partir do grupo contendo ácido 2-acrilamida-2-metilpropano sulfônico (AMPS), ácido vinil sulfônico, ácido metalil sulfônico e sais destes, e/ou monômeros não-iônicos selecionados a partir do grupo contendo acrilamida, metacrilamida, N,N dimetilacrilamida, N-vinil

pirrolidona, N-vinil acetamida, N-vinil formamida, vinilacetato, acrilato esterese, alil álcool, e/ou monômeros catiônicos selecionados a partir do grupo contendo dimetilaminoetil acrilato (ADAME) e/ou dimetilaminoetil metacrilato (MADAME), quaternizado ou salificado, cloreto de dimetildialilamônia (DADMAC), cloreto de acrilamido propiltrimetil amônia (APTAC) e/ou cloreto de metacrilamido propiltrimetil amônia (MAPTAC).