



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

(21) **PI0613467-0 A2**

(22) Data de Depósito: 07/07/2006
(43) Data da Publicação: 11/01/2011
(RPI 2088)



(51) Int.Cl.:
D21H 17/55
D21H 21/18
D21H 17/11
D21H 17/56
D21H 25/00

(54) Título: **USO DE POLIAMIDOAMINAS NÃO-TERMOFIXAS COMO RESINAS DE RESISTÊNCIA A SECO**

(30) Prioridade Unionista: 11/07/2005 US 60/698,084

(73) Titular(es): HERCULES INCORPORATED

(72) Inventor(es): MARK T. CRISP, WIM STEVELS

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2006026981 de 07/07/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/008945 de 18/01/2007

(57) Resumo: USO DE POLIAMIDOAMINAS NÃO-TERMOFIXAS COMO RESINAS DE RESISTÊNCIA A SECO. A presente invenção refere-se a um processo para utilização de resinas úteis para conferir resistência a seco para papel sem substancialmente aumentar a resistência a úmido do papel, em que as resinas compreendem resinas de poliamidoamina-epialoidrina reticuladas não-termofixas. A invenção também refere-se ao papel produzido contendo as resinas.



PI0613467-0

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "USO DE POLIAMIDOAMINAS NÃO-TERMOFIXAS COMO RESINAS DE RESISTÊNCIA A SECO".

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A invenção refere-se a um processo para produção de papel usando sistemas de resina úteis para conferir resistência a seco para papel.

ANTECEDENTE DA INVENÇÃO

10 Sabe-se bem adicionar certas resinas a papel, usualmente durante o processo de fabricação de papel, para aperfeiçoar resistência a seco do papel resultante. É também bem sabido adicionar certas resinas a papel para aperfeiçoar resistência a úmido do papel resultante. É também bem sabido que certos aditivos aumentam tanto uma resistência a úmido quanto uma resistência a seco do papel. Entretanto, não é sempre desejável que papel com resistência a seco elevada também exiba uma resistência a úmido elevada, uma vez que ao aumentar uma resistência a úmido do papel torna o papel mais difícil de repolpação. Se for difícil de um produto de papel ser submetido a repolpação, o fabricante de papel encontrará dificuldade de reprocessar o material aumentando desse modo a quantidade de refugo inutilizável associado a processo de fabricação de papel.

20 Muitos polímeros que aperfeiçoam uma resistência a seco do papel são aniônicos sob condições normais de fabricação de papel, por exemplo, carboximetilcelulose sódica, guar carboximetila e copolímeros de acrilamida e ácido acrílico ou acrilato de sódio.

25 Alternativamente, muitas resinas catiônicas são usadas para aperfeiçoar uma resistência a seco do papel, incluindo poli(acrilamida)s catiônica(s) glioxalada(s), poliacrilamidas catiônicas de alto peso molecular, resinas de poliamidoamina-epicloroidrina termofixas e poli(vinilaminas). Essas resinas são algumas vezes aplicadas com co-fatores aniônicos tal como poli(acrilamida-ácido co-acrílico) ou carboximetilcelulose.

30 Nenhuma dessas resinas aniônicas ou catiônicas é universalmente aplicável e sofrem de uma ou mais das seguintes desvantagens: baixo teor de sólidos, níveis significativos de resistência a úmido permanentes,

eficaz sobre faixa limitada de pH, sensibilidade a íons específicos, submete-se à hidrólise sob condições de fabricação de papel ou vida útil limitada. Há uma necessidade contínua de produtos com resistência a seco voltar-se a todas ou a maior parte dessas desvantagens.

5 Na Patente dos Estados Unidos No. 5.338.406 concedida a Smith, descreve-se um sistema de resistência a seco para um polímero catiônico "solúvel em água, linear, com alto peso molecular, alta densidade de carga apresentando uma viscosidade específica reduzida maior que dois decilitros por grama (> 2 dl/g), e uma densidade de carga de 0,2 a 4 milequivalentes
10 por grama" com "pelo menos um polímero aniônico solúvel em água, apresentando uma densidade de carga menor que 5 meq/g". O complexo polieletrólito de Smith é útil como um aditivo para proporcionar resistência a seco para todos os tipos de papel, particularmente para esses papéis que são produzidos usando polpa não-alvejada.

15 Na Patente dos Estados Unidos No. 5.338.407 concedida a Dasgupta, descreve-se um processo para aumento de resistência a seco do papel sem reduzir sua suavidade. O processo compreende adicionar uma mistura de uma guar carboximetila aniônica, goma alfarrosa carboximetil ou guar carboximetil hidroxietila com vários aditivos catiônicos para uma copo-
20 sição de polpa alvejada. O aditivo catiônico poderá ser uma resina de poliamidoamina-epicloroidrina. Se o aditivo catiônico é uma resina de resistência a úmido, a resistência a seco do papel é aumentada sem redução de sua suavidade. Adicionalmente a resistência a úmido do papel é aumentada.

Na Patente Canadense No. 1.110.019, descreve-se "um proces-
25 so para produzir papel que apresenta resistência a seco aperfeiçoada, o qual compreende misturar uma lama de polpa essencialmente sem alume com um polímero catiônico solúvel em água e, subsequente-mente adicionar um polímero aniônico solúvel em água à lama de polpa essencialmente sem alume".

30 Além do acima, resinas de poliamidoamina-epicloroidrina têm sido usadas extensivamente como agentes de resistência a úmido para papéis. Tipicamente, essas resinas são preparadas em um processo de duas

etapas.

Em uma primeira etapa, um pré-polímero de poliamidoamina é preparado de um diácido (por exemplo, ácido adípico) e uma poliamina (por exemplo, dietilenotriamina).

- 5 Em uma segunda etapa, o pré-polímero de poliamidoamina é reagido com epícloroidrina em uma quantidade igual ou maior que a quantidade de grupos amina secundária no pré-polímero. Uma quantidade pequena de epícloroidrina reage para efetuar alvejamento do pré-polímero, acompanhado por um aumento no peso molecular. Contudo, a maior parte da epícloroidrina reage com o pré-polímero para fornecer grupos reativos funcionais, especificamente, aminocloroidrina ou azetidínio. É bem sabido daqueles versados no estado da técnica de fabricação de papel que as resinas de poliamidoamina-epícloroidrina descritas acima poderão ser usadas em combinação com acrilamidas aniônicas ou derivados de celulose aniônicos. Contudo, papéis contendo essas combinações exibem resistência a úmido elevada, bem como resistência a seco elevada, produzindo desse modo papéis contendo essas combinações difíceis de repolpação.
- 10
- 15

- Na Patente dos Estados Unidos No. 6.294.645 concedida a Allen e outros, cuja descrição é incorporada neste relatório como referência em sua totalidade, descreve-se um sistema de resistência a seco para papel compreendendo: um componente catiônico e um componente aniônico. Nesse sistema de resistência a seco, o componente catiônico poderá compreender um polímero catiônico de poliamidoamina epialoidrina. Quando o componente catiônico compreende um polímero catiônico poliamidoamina epialoidrina, um intraligante compreende epialoidrina. A epialoidrina poderá ser selecionada do grupo que consiste em epícloroidrina, epibromoidrina, epiiodoidrina, epifluoroidrina e epialoidrinas substituídas por alquila. Preferencialmente, a epialoidrina compreende epícloroidrina.
- 20
- 25

- Adicionalmente, é bem sabido que na fabricação de vários tipos de papéis, a saber, produtos de papel encrespado tais como produtos de tecido, para usar resinas como produtos químicos adesivos de encrespamento. Em vez de adicionar os produtos químicos adesivos de encrespa-
- 30

mento diretamente a papel, esses produtos químicos adesivos de encrespamento são tipicamente pulverizados diretamente sobre uma superfície de um cilindro de secagem rotativo (tambor de encrespamento) que adere uma folha de papel quando é passada sobre o cilindro de secagem. A folha de papel é removida e encrespada a partir da superfície do cilindro de secagem através do uso de uma lâmina de encrespamento freqüentemente chamada uma lâmina raspadora.

Produtos adesivos de encrespamento que são amplamente usados incluem álcoois polivinílicos, copolímeros poli(acetato de etileno vinila), acetato de polivinila, poliacrilatos e poliamidas catiônicas termofixas que compreendem produtos de reação solúveis em água de uma epialoidrina e uma poliamida contendo grupos amina secundária. Esses produtos químicos poderão ser usados separados ou em combinação um com outro a fim de obter o efeito desejado.

Na Patente dos Estados Unidos Nº. 5.234.547 concedida a Knight e outros, descreve um método de encrespamento de um papel que compreende aplicar um polímero aniônico sintético ao tambor de encrespamento antes da aplicação da folha de papel a ser encrespada. Os polímeros usados são polímeros (met)acrilato e especialmente polímeros de ácido acrílico ou metacrílico.

EP-A-0 063 301 refere-se a polímeros solúveis em água obtíveis por reação de uma poliamidoamina e/ou poliuréia-amina opcionalmente modificadas com um derivado de dialoalquilenos bifuncional. Esse documento adicionalmente descreve o uso desses polímeros como aditivos de encrespamento na manufatura de papel corrugado. Os aditivos encrespamento são preferencialmente aplicados sobre a folha de papel antes de contato com a superfície aquecida do tambor de encrespamento.

EP-A-0 739 709 descreve uma composição para encrespar folha fibrosa que compreende um adesivo de encrespamento resina de poliamina/epialoidrina e um agente de liberação de encrespamento que é um plastificante para a resina de poliamina/epialoidrina.

A maior parte desses produtos químicos adesivos de encrespa-

mento e particularmente essas poliamidas tornam-se reticuladas através da entrada de energia térmica e desidratação que ocorrem na superfície do cilindro de secagem.

5 EP 0 856 083 B1, cuja descrição é incorporada neste relatório como referência em sua totalidade, descreve um método de encrespamento de um papel que compreende aplicar diretamente à superfície do tambor de encrespamento uma poliamidoamina solúvel em água, não-termofixa ou poliamidoamina modificada que é reticulada com uma epialoidrina.

10 Seria desejável proporcionar um processo para conferir resistência a seco a papel que usa produtos químicos adesivos de encrespamento prontamente disponíveis como uma resina de resistência a seco. É também desejável obter uma resina de resistência a seco para a qual co-fatores ani-
15 ônicos não são pré-requisitos. Além disso, é desejável obter uma resina de resistência a seco que é disponível sob níveis favoráveis sólidos com boa estabilidade e níveis limitados de resistência a úmido permanente, enquanto proporciona resistência a seco sobre uma faixa de condições práticas.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A invenção refere-se a um processo para produção de papel que apresenta resistência a seco, o qual compreende as seguintes etapas: formar uma suspensão aquosa de fibras celulósicas; adicionar uma resina de
20 poliamidoamina-epialoidrina reticulada não-termofixa à suspensão aquosa de fibras celulósicas; e laminar e secar a suspensão aquosa de fibras celulósicas para formar papel. A resina de poliamidoamina-epialoidrina reticulada termofixa compreende um produto de reação de uma poliamidoamina e uma
25 epialoidrina e em que a epialoidrina para amina é em uma razão menor que 0,10:1 em uma base molar, preferencialmente, a epialoidrina para amina situa-se em uma razão na faixa de cerca de 0,01:1 a menos cerca de 0,10:1 em uma base molar.

Na produção da resina de poliamidoamina-epialoidrina reticulada
30 não-termofixa, de uso na produção de papel, a poliamidoamina apresenta um peso molecular conforme medido por sua viscosidade específica reduzida (VER) de mais de 0,13 dL/g antes de reação com a epialoidrina.

A poliamidoamina de uso na formação das resinas de poliamidoamina-epialoidrina reticuladas não-termofixa compreende uma polialquile-
no poliamina que apresenta pelo menos dois grupos amina primária e tam-
bém pelo menos um grupo amina secundária e/ou pelo menos um grupo
5 amina terciária. A poliamidoamina poderá ser selecionada do grupo que
consiste em dietilenotriamina (DETA), trietilenotetramina (TETA), tetraetile-
nopentamina (TEPA), iminobispropilamina (IBPA), N-metil-bis-
(aminopropil)amina (MBAPA), bis-hexametilenotriamina (BHMT) e misturas
destes. Preferencialmente, a poliamidoamina é dietilenotriamina (DETA).

10 A epialoidrina de uso na formação das resinas de poliamidoami-
na-epialoidrina reticulada não-termofixa compreende uma epialoidrina sele-
cionada do grupo que consiste em epicloroidrina, epibromoidrina, epiiodoi-
drina, epifluoroidrina e epialoidrinas substituídas por alquila. Preferencial-
mente, a epialoidrina é epicloroidrina.

15 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Esta invenção refere-se a um método para proporcionar resis-
tência a seco a papel, embora não substancialmente aumentar a resistência
a úmido do papel e compreender uma resina de poliamidoamina-epialoidrina
reticulada não-termofixa. A resina de poliamidoamina-epialoidrina reticulada
20 não-termofixa compreende um produto de reação de uma epialoidrina com
uma poliamidoamina solúvel em água compreendida de um ácido dicarboxí-
lico e uma poliamina contendo aminas secundárias e/ou terciárias. A epialoi-
drina e amina são reagidas umas com as outras em uma razão. Essa razão
expressa em uma base molar menor que 0,10:1 em uma base molar de e-
pialoidrina para amina. As aminas do produto de reação poderão ser aminas
25 secundárias ou terciárias. Preferencialmente, a razão de epialoidrina para
amina situa-se na faixa de cerca de 0,01:1 a menos cerca de 0,10:1 em uma
base molar.

Um aspecto da invenção refere-se a sistemas de resistência a
30 seco em que um peso molecular de poliamidoamina solúvel em água, con-
forme medido pelo RSV de poliamidoamina, é maior que 0,13 d/Lg antes de
reação com a epialoidrina. Preferencialmente, a RSV de poliamidoamina é

maior que 0,13 dL/g porém menor que 0,19 dL/g antes de reação com a epialoidrina. Mais preferencialmente, a RSV de poliamidoamina é maior que 0,15 dL/g porém menor que 0,18 dL/g antes de reação com a epialoidrina.

Em uma modalidade da invenção, a resina de poliamidoamina-epialoidrina reticulada não-termofixa poderá ser um polímero de poliamidoamina-epialoidrina reticulado em que a epialoidrina é selecionada do grupo que consiste em epicloroidrina, epibromoidrina, epiiodoidrina, epifluoroidrina e epialoidrinas substituídas por alquila. Preferencialmente, uma poliamidoamina reticulada compreende polímero de epicloroidrina em que a epialoidrina é epicloroidrina.

A poliamidoamina-epialoidrina reticulada não-termofixa é um produto de reação de uma poliamidoamina solúvel em água compreendida de um ácido dicarboxílico e uma poliamina com aminas secundárias e/ou terciárias presentes na poliamidoamina e uma epialoidrina. A RSV da poliamidoamina solúvel em água é maior que 0,13 dL/g antes da reação com a epialoidrina.

Nessa modalidade da invenção, a resina de poliamidoamina-epialoidrina reticulada não-termofixa compreende poli(ácido adípico-co-dietilenotriamina) reagida com epicloroidrina sob uma razão molar menor que 0,10 mol de epialoidrina por mol de amina, preferencialmente sob uma razão molar menor que 0,08 mol de epialoidrina por mol de amina, alternativamente sob uma razão molar menor que cerca de 0,07 mol de epialoidrina por mol de amina. Nessa modalidade da invenção, a poliamidoamina é poli(ácido adípico-co-dietilenotriamina). Nessa modalidade, o peso molecular da poliamidoamina é controlado por meio de regulação da quantidade de condensação de água removida durante a reação do ácido básico e da poliamina.

A poliamidoamina-epialoidrina reticulada não-termofixa é primeiramente sintetizada produzindo uma poliamidoamina e subsequente alquilação e reticulação da poliamidoamina com epialoidrina, preferencialmente epicloroidrina. As poliamidoaminas úteis no método da presente invenção são preparadas pela condensação de poliaminas alifáticas, cicloalifá-

5 ticas, aralifáticas ou heterocíclicas (preferencialmente alifática) contendo pelo menos dois grupos, do qual pelo menos um deve ser um grupo amina primária, com um ácido dicarboxílico alifático ou aromático saturado ou insaturado (preferencialmente alifático) que apresenta de 2 a 12 átomos de carbono ou seus equivalentes funcionais, preferencialmente que apresenta de 3 a 10 átomos de carbono ou seus equivalentes funcionais. Os ácidos dicarboxílicos e derivados de ácido dicarboxílico de uso na produção da poliamidoamina compreendem dois grupos carboxila reativos de amidização (isto é, --COOH). Ácidos dicarboxílicos adequados para uso na produção da poliamidoamina incluem os ácidos C₂-C₁₂ dicarboxílicos. Ácidos dicarboxílicos particulares que são adequados incluem ácidos oxálicos, malônicos, succínicos, glutáricos, adípicos, pimélicos, subéricos, azeláicos, sebácicos, maléicos, fumáricos, itacônicos, ftálicos, isoftálicos e tereftálicos.

15 Derivados de ácidos dicarboxílicos adequados para produção da poliamidoamina incluem ésteres de ácidos dicarboxílicos e haletos de ácidos dicarboxílicos. Derivados preferidos são os ésteres.

Ésteres de ácidos dicarboxílicos que poderão ser usados incluem ésteres dos ácidos C₂-C₁₂ dicarboxílicos e especialmente os C₁-C₃ diésteres desses ácidos. Diésteres particulares que são adequados incluem adipato de dimetila, malonato de dimetila, malonato de dietila, succinato de dimetila e glutarato de dimetila.

25 O ácido dicarboxílico preferido é ácido adípico. Exemplos de equivalentes funcionais de ácidos dicarboxílicos incluem haletos de ácidos dicarboxílicos. Haletos de ácidos dicarboxílicos apropriados incluem cloreto de adipóila, cloreto de glutarila e cloreto de sebacoíla.

Alternativamente, um diéster correspondente poderá ser usado em lugar dos ácidos dicarboxílicos acima mencionados na formação da poliamidoamina. Quando um diéster é usado em lugar de ácido dicarboxílico, pré-polimerização pode ser conduzida sob uma temperatura menor, especificamente, cerca de 110°C e sob pressão atmosférica.

30 Nesse caso, o subproduto é um álcool com o tipo de álcool dependente da identidade do diéster. Por exemplo, onde um éster dimetílico é

empregado o álcool subproduto será metanol, embora etanol será o subproduto obtido de um éster dietílico.

A poliamina que compreende uma polialquilenopoliamina, poderá ser selecionada do grupo que consiste em dietilenotriamina (DETA), trietilenotetraamina (TETA) e tetraetilenopentamina (TEPA), iminobispropilamina (IBPA), N-metil-bis-(aminopropil)amina (MBAPA), bis-hexametilenotriamina (BHMT) e misturas destas. A poliamina é carregada para um recipiente de reação apresentando mistura suficiente. Embora a poliamina esteja sendo misturada, o ácido dicarboxílico é adicionado ao recipiente de reação por um período de tempo. Durante esse período de tempo, a temperatura dos reagentes é deixada aumentar e é mantida abaixo em torno de 125°C durante esse estágio da reação. A temperatura dos reagentes é em seguida elevada em torno de 170°C e uma quantidade de água contida nos reagentes é expelida. Nesse estágio na reação, polimerização para poliamidoamina é essencialmente completa. A solução aquosa de poliamidoamina deve apresentar uma RSV maior que 0,13 dL/g nesse estágio do processo.

Uma quantidade de água é adicionada ao reator, e a poliamidoamina resultante é agitada até que se dissolva na água. A quantidade de água adicionada ao reator não é crítica para o processo.

Uma quantidade da solução aquosa de poliamidoamina é carregada para um recipiente de reação e diluída com água. A solução aquosa total de poliamidoamina não é crítica. Uma quantidade de uma epialoidrina, preferencialmente epicloroidrina, é carregada para o recipiente de reação para proporcionar uma solução de reação que apresenta uma concentração de cerca de 30% em peso de sólidos totais (poliamidoamina + epialoidrina). A temperatura dos reagentes é elevada em torno de 45°C a cerca de 70°C, preferencialmente, de cerca de 52°C a cerca de 62°C, mais preferencialmente, de cerca de 57 a cerca de 58°C. A viscosidade da solução é monitorada. Quando se obtém uma viscosidade que é indicativa do nível de reação desejado da poliamidoamina com a epialoidrina, a reação é parada através de diluição do polímero com água fria. Alternativamente, a reação pode ser parada por meio do ajuste do pH da solução com um ácido mineral em um pH

de cerca de 3,5. Os sólidos finais da solução reticulada resultante é de cerca de 5% a cerca de 30% em peso, preferencialmente, de cerca de 10% a 25% em peso, mais preferencialmente, de cerca de 15% a cerca de 18% em peso.

5 Para aumentar o peso molecular da resina de poliamidoamina-epialoidrina reticulada, prefere-se reagir as poliamidoaminas ou poliamidoaminas modificadas com uma quantidade substoiquiométrica de epialoidrina. Usando uma quantidade substoiquiométrica, assegura-se que a epialoidrina completamente reage com a poliamido amina ou a poliamidoamina modifi-
10 cada de tal modo que nenhuma reticulação adicional pode ocorrer sob condições de temperatura elevada. Para produzir as resinas de poliamidoamina-epialoidrina reticuladas não-termofixas da presente invenção em que uma quantidade substoiquiométrica de epialoidrina é usada, a epialoidrina para amina situa-se em uma razão na faixa de cerca de 0,01:1 a menos que
15 0,10:1 em uma base molar, preferencialmente em uma razão na faixa de cerca de 0,03:1 a cerca de 0,08:1 em uma base molar, mais preferencialmente em uma razão na faixa de cerca de 0,05:1 a cerca de 0,07:1 em uma base molar.

No caso de reação incompleta da epialoidrina ou uso de maiores
20 quantidades substoiquiométricas de epialoidrina, quaisquer grupos funcionais que permanecem após reticulação e podem resultar em reticulação adicional sob as condições de temperatura elevada podem ser "neutralizados" por meio de reação da poliamidoamina reticulada ou poliamidoamina modificada com agentes adequados. Qualquer remanescente sem funcionalidade
25 epóxi da epialoidrina, que pode levar a reticulação adicional, pode, por exemplo, ser removido reagindo a poliamidoamina reticulada ou poliamidoamina modificada com uma amina ou amônia.

Como estabelecido antes, preferencialmente, as poliamidoaminas úteis no método da presente invenção são obtidas pela condensação de
30 um ácido dicarboxílico e uma amina contendo dois grupos amina primária e pelo menos um grupo amina secundária, por exemplo, dietilenotriamina. A condensação resulta em poliamidoaminas que contêm cerca de dez unida-

des derivadas de ácido dicarboxílico e a quantidade correspondente de unidades derivadas de amina. A fim de aumentar o peso molecular através de reticulação, o produto de condensação é reagido com uma epialoidrina, preferencialmente epicloroidrina. Contudo, em contraste com a preparação de resinas convencionalmente usadas como agentes de resistência a úmido, a epialoidrina é usada em quantidades substoiquiométricas para assegurar que nenhuma funcionalidade reativa livre está incluída na poliamidoamina reticulada que a tornaria reticulável e desse modo termofixa.

Na verdade, sabe-se presentemente utilizar poliamidoaminas reticuladas ou poliamidoaminas modificadas que são úteis na presente invenção como agentes de aperfeiçoamento de adesão na encrespamento de papel para aplicação direta à superfície do cilindro de secagem ou como auxiliares de retenção no processo de produção de papel. Entretanto, esses agentes de aperfeiçoamento de adesão ou auxiliares de retenção nunca têm sido usados para proporcionar resistência a seco para papel.

No estado da técnica são descritas muitas modificações de poliamidoaminas termofixas úteis como agentes de resistência a úmido ou poliamidoaminas não-termofixas úteis como auxiliares de retenção ou como agentes de aperfeiçoamento de adesão para crepagem de papel. Todas essas poliamidoaminas modificadas são também úteis no método da presente invenção contanto que elas sejam não-termofixas, isto é, reticulação das poliamidoaminas tem sido efetuada pelo uso de quantidades substoiquiométricas de epialoidrina ou quaisquer grupos reticuláveis funcionais que permanecem após reticulação são "neutralizados" (ver acima). Exemplos de modificações de poliamidoaminas são descritos na Patente dos Estados Unidos No. 4.501.862, incorporada neste relatório como referência em sua totalidade, DE-A-33 23 732, Pat. U.S. No. 4.673.729, incorporada neste relatório como referência em sua totalidade, DE-C-24 34 816, DE-A-18 02 435 e EP-A-74 588. Poliamidoaminas preferidas modificadas são descritas em DE-A-34 21 557. Essas são poliamidoaminapoliaminas formadas por transamidação de poliamidoaminas com poliaminas que são obteníveis por reação sob condições substancialmente anidras e sob temperaturas elevadas de pelo

menos 150°C.

A preparação das poliamidoaminas ou poliamidoaminas modificadas úteis no método da presente invenção é bem conhecida originariamente pelo versado na técnica e descrita em detalhes no estado da técnica tais como os documentos do estado da técnica citados acima.

Gelificação e termofixação de resinas de poliamidoamina resultam da presença de funcionalidade reativa de epialoidrina. Tanto gelificação quanto termofixação impõe a formação de conexões intermoleculares entre moléculas de resina distintas. Gelificação e termofixação são causadas por reação entre funcionalidade reativa de epialoidrina e grupos amina de diferentes moléculas de resina reativas a epialoidrina; a funcionalidade reativa epialoidrina reticula as diferentes moléculas, e essas moléculas conseqüentemente, formam uma estrutura interconectada que é insolúvel.

Particularmente, no caso de uma resina de termofixação, a ação de aquecimento e/ou secagem da resina endurece-a, bem como a torna insolúvel. No estado da técnica, soluções de resina são ácidas estabilizadas, de modo que aquecimento não gelificará ou termofixará a resina.

Em contraste, a resina de poliamidoamina-epialoidrina reticulada não-termofixa da presente invenção é não-gelificante. Com substancialmente toda a epialoidrina já reagida para ligar poliamidoaminas, a escassez de funcionalidade reativa de epialoidrina impede, ou pelo menos grandemente limita, reação entre as moléculas de resina distintas. A resina de poliamidoamina-epialoidrina reticulada não-termofixa pode, conseqüentemente, ser redissolvida após secagem e/ou aquecimento.

O processo para fabricação de papel compreende três etapas principais: (1) formar uma suspensão aquosa de fibras de celulose; (2) adicionar um aditivo de resistência; e (3) laminar e secar as fibras para formar papel.

A etapa de formar uma suspensão aquosa de fibras celulósicas é realizada por meios convencionais, tais como processos de polpação mecânicos, químicos e semiquímicos, etc. Alternativamente, uma suspensão poderá ser formada por meio de repolpação de papel ou papelão. Após a

etapa de polpação de moagem mecânica e/ou química, a polpa poderá ser lavada para remover produtos químicos de polpação residuais e componentes de madeira solubilizados. Essas etapas são bem conhecidas, conforme descritas em, por exemplo, Casey, *Pulp and Paper* (Nova Iorque, Interscience Publishers, Inc. 1952).

5 A etapa de adicionar o aditivo de reforço, por exemplo, uma resina de poliamidoamina-epialoidrina reticulada não-termofixa é realizada de acordo com meios convencionais através de adição direta ao sistema de fabricação de papel. Previamente, resinas que apresentam químicas similares como as resinas de poliamidoamina-epialoidrina reticuladas não-termofixas de uso na presente invenção têm de ser aplicadas diretamente à superfície de tambor de encrespamento em vez da extremidade úmida do sistema de fabricação de papel.

15 A etapa de laminação e secagem das fibras para formação de papel é realizada de acordo com meios convencionais, tais como aqueles descritos in Casey, *Pulp and Paper*, citados acima.

O nível preferível de adição da resina de poliamidoamina-epialoidrina reticulada não-termofixa é em torno de 0,1 a 2%, com base no peso seco da polpa.

20 O processo para fabricação de papel que apresenta resistência a seco poderá também compreender uso de aditivos, tal como um amido reticulado. O amido reticulado poderá ser adicionado sob um nível de cerca de 0,15% a cerca de 2,0% em peso do papel, preferencialmente, de cerca de 0,25% a cerca de 1,5% em peso do papel, mais preferencialmente, de 25 cerca de 0,5% a cerca de 1,25% em peso do papel. O amido reticulado poderá ser qualquer amido reticulado usado no processo de fabricação de papel. O amido reticulado poderá ser selecionado do grupo que consiste em amido de batata, amido de tapioca, amido de trigo, amido de milho e outros amidos reticulados derivados de milho ceroso. Amidos reticulados de uso na 30 presente invenção são descritos na Patente U.S. No. 4.643.801 incorporada neste relatório como referência em sua totalidade.

O processo para produção de papel que apresenta resistência a

seco da invenção poderá também compreender uso de uma resina de resistência a úmido. A resina de resistência a úmido poderá ser adicionada sob tais níveis ao papel a fim de não aumentar significativamente a resistência a úmido do papel. O processo para produção de papel que apresenta resistência a seco dessa invenção poderá também ser usado para aumentar a resistência a seco de papéis com reforço (*strengthened*) a umidade. Uma resina de resistência a úmido pode em seguida ser adicionada nesses níveis para proporcionar apenas a quantidade necessária de resistência a úmido, e a resina de poliamidoamina-epialoidrina reticulada não-termofixa usada nesta invenção pode ser usada para aumentar a resistência a seco sem adicionalmente aumentar a resistência a úmido. Alguns exemplos de resinas de resistência a úmido, disponíveis de *Hercules Incorporated* são resina *Kymene®557H*, resina *Kymene®736*, resina *Kymene®450*, resina *Kymene®557LX* e resina *Kymene®Plus*. A resina de resistência a úmido poderá ser adicionada sob um nível de cerca de 0,025% a cerca de 1,5% em peso do papel, preferencialmente, cerca de 0,05% a cerca de 1,0% em peso do papel, mais preferencialmente, de cerca de 0,075% a cerca de 0,75% em peso do papel. Resinas de poliamidoamina-epicloroidrina ("PAE") são as resinas mais preferidas de resistência a úmido. Prefere-se mais a resina *Kymene®557H*, em que ácido adípico é reagido com dietilenotriamina (DETA) para formar uma poliamidoamina que é alquilada e reticulada com epicloroidrina para formar uma resina de PAE, a saber, ácido adípico-DETA poliamidoamina-epicloroidrina. Alternativamente, a resina de resistência a úmido poderá compreender um amido com função aldeído ou uma resina de poliacrilamida modificada por glioxal.

O processo para produção de papel que apresenta resistência a seco da invenção poderá também compreender uso de um auxiliar de retenção. O auxiliar de retenção poderá ser uma poliacrilamida de alto peso molecular ou um floculante de alto peso molecular. Alternativamente, o auxiliar de retenção poderá ser poli(óxido de etileno). Alternativamente, o auxiliar de retenção poderá ser um auxiliar de retenção microparticulado. O auxiliar de retenção microparticulado poderá ser selecionado do grupo que consiste em

bentonita e sílica coloidal. Alternativamente, o auxiliar de retenção microparticulado poderá compreender uma micropartícula polimérica sintética.

O processo para produção de papel que apresenta resistência a seco da invenção poderá também compreender uso em papel que contém um material altamente reticulado para controle de carga ou para retenção de partículas finas. O material altamente reticulado para controle de carga poderá ser selecionado do grupo que consiste em alume, cloreto de polialumínio, cloreto de poli(dialildimetilamônio), poli(dialquilamina-epicloroidrina) e polietilenoimina.

Outros aditivos úteis no processo de fabricação de papel desta invenção incluem colas, despumantes, cargas, agentes de umectação, alvejantes ópticos, sais inorgânicos, etc.

O processo para produção de papel que apresenta resistência a seco da invenção é de utilidade na fabricação de muitos tipos de papéis. O processo para fabricação de papel que apresenta resistência a seco da invenção é de particular utilidade na fabricação de papéis selecionado do grupo que consiste em papelão alvejado, papelão ondulado (*linerboard*), papelão corrugado (*corrugating médium*), papel de jornal, papel impresso e de escrita, lenço e toalha. O processo para fabricação de papel que apresenta resistência a seco da invenção é preferencialmente usado na manufatura de papelão ondulado reciclado e papelão corrugado (*corrugating medium*) reciclado.

O método para a determinação de uma viscosidade específica reduzida do material (RSV) é como segue:

VISCOSIDADE ESPECÍFICA REDUZIDA

A viscosidade reduzida de uma solução de polímero a 2% em cloreto de amônio 1 N é determinada a 25,0°C por meio de um viscosímetro *Ubbelohde* e um viscotímetro *Brinkmann*. Tempos de fluxo de uma solução de polímero a 2% e um solvente puro são medidos e a viscosidade relativa (Nrel) calculada. A viscosidade reduzida é calculada a partir da viscosidade relativa. Esse método é baseado em ASTM D446.

APARELHO USADO PARA DETERMINAR RSV:

(1) Tubos de Viscosímetro *Ubbelohde* Nº. 1, com Constante de Viscosímetro $C = 0,01$ – disponível de *Visco Systems, Yonkers, N.I.*, ou *Schott, Hofheim, Alemanha*, ou *Brinkmann Instruments*.

5 (2) Viscotímetro *Brinkmann C* -- disponível de *Brinkmann Instruments Inc., Cantiague Rd., Westbury, N.I. 11590*.

(3) Suporte de Viscosímetro *Ubbelohde*—*ibid.* Cat. Nº. 21-00-032-9.

10 (4) Banho em água de temperatura constante mantido em $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Capacidade de resfriamento (água fria ou saco de gelo) poderá ser necessária para manter temperatura constante. Um termômetro a 45°C ASTM pode ser usado para monitorar a temperatura próxima do local de montagem do tubo de viscosímetro.

(5) Frasco volumétrico, 50 mL, Classe A.

15 (6) Béquer, 10 mL.

(7) Termômetro 45°C ASTM, calibrado, projetado para medições a 25°C com divisões de 0,05 graus--disponível de *VWR Scientific*, Cat. No. 61118-923, ou equivalente.

20 (8) Fonte de vácuo—Preferencialmente, um aspirador de água para limpeza de viscosímetros.

(9) Filtro ou peneira de aço inoxidável, cerca de malha 100.

REAGENTES USADOS PARA DETERMINAR RSV:

(1) Cloreto de amônio, granular. Grau reagente ACS.

25 (2) Solvente (cloreto de amônio 1 N). Adição 53,5 $\pm 0,1$ g de NH_4Cl a um frasco volumétrico de 1 litro, diluído até volume com água destilada e mistura.

MEDIÇÃO DE FLUXO DE CLORETO DE AMÔNIO:

30 O tempo de fluxo de cloreto de amônio deve ser medido uma vez por dia em que medições de RV de polímero são feitas. Esse valor deve ser usado no cálculo de RV.

(1) O viscosímetro é montado no banho de temperatura constante a 25°C em uma posição vertical e deixado a equilibrar-se por pelo menos

15 minutos. O banho tem de ser em $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

(2) O viscosímetro é cheio com solvente de cloreto de amônio, por meio de tubo "L", de tal modo que o nível de líquido caia entre as marcas no bulbo "A". O viscosímetro é colocado no banho de temperatura constante e é deixado permanecer por pelo menos 5 minutos a fim de atingir a temperatura correta.

(3) O viscosímetro *Ubbelohde* é conectado ao Viscotímetro com a tubulação ligada. O viscosímetro é ligado e deixado a processar.

(4) Medições são registradas pelo menos 3 tempos de fluxo. A média de três medições que se ajusta em 0,2 segundo é calculada. Se após 4 medições, ajuste não é atingido, o tubo de viscosímetro é limpo e o fluxo é medido 3 vezes novamente.

(5) O viscosímetro é em seguida limpo e secado.

MEDICÃO DE FLUXO DE POLÍMERO:

O seguinte procedimento é usado:

(1) Determinar o teor de sólidos totais do polímero.

(2) Calcular a quantidade de polímero exigida para $1.000 \pm 0,020$ g de sólidos usando Equação 1.

(3) Pesas, ao $0,0001$ g mais próximo, a quantidade de amostra apropriada, calculada na Etapa 2, para um frasco volumétrico de 50 mL. Alternativamente, a amostra pode ser pesada em um béquer pequeno e quantitativamente transferida para o frasco volumétrico de 50 mL com 4 ou 5 lavagens de solução de cloreto de amônio.

(4) Adicionar 20-25 mL de cloreto de amônio 1 N ao frasco e moderadamente girá-lo até que a amostra seja completamente dissolvida. Em seguida adicionar a solução de cloreto de amônio dentro de 2,54 cm ($1/4"$) da marca.

(5) Colocar o frasco e conteúdo no banho de temperatura constante a 25°C e deixar a temperatura equilibrar-se por pelo menos 15 minutos.

(6) Montar o viscosímetro no banho de temperatura constante a 25°C em uma posição vertical e deixá-lo equilibrar-se por pelo menos 15 mi-

nutos. O banho deve ser em $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

(7) Lentamente completar a marca de volume com mais solvente e finalmente misturar para obter completa homogeneidade. Isso fornecerá uma solução de $2.000 \pm 0,040\%$. Calcular a concentração real para a solução polimérica, ao $0,001 \text{ g}/100 \text{ mL}$ mais próximo.

(8) Após equilíbrio da solução polimérica e ajuste em volume a 25°C , filtrar a solução por meio de uma peneira de aço inoxidável de malha 100 ou filtro de tamanho de poros comparável.

(9) Encher o viscosímetro por meio de tubo "L" de modo que o nível de líquido decaia entre as marcas no bulbo "A". Colocar o viscosímetro no banho de temperatura constante e permitir que permaneça por pelo menos 5 minutos a fim de atingir a temperatura correta.

(10) Conectar o viscosímetro *Ubbelohde* ao Viscotímetro com a tubulação ligada. Ligar o Viscotímetro e deixá-lo processar.

(11) Medir e registrar pelo menos três tempos de fluxo. Calcular a média de três medições que se ajusta em 0,2 segundo. Se após 4 medições, ajuste não é atingido, limpar o tubo do viscosímetro e medir os tempos de fluxo novamente. Preparar uma solução nova se o ajuste ainda não pode ser obtido.

(12) Limpar o viscosímetro imediatamente após uso.

(13) Calcular a viscosidade relativa (N_{rel}) do polímero usando Equação 3 e a viscosidade reduzida (N_{red}) usando Equação 4.

Cálculo:

$$100/TS = W_s \text{ Eq. (1)}$$

em que:

TS = % de sólidos totais de polímero

W_s = peso de amostra exigido para $1.000 \pm 0,020 \text{ g}$ de sólidos

$$(\text{tempos } W_s \cdot TS)/50 = C_p \text{ Eq. (2)}$$

em que:

W_s = peso real de amostra polimérica

TS = % de sólidos total de polímero

50 = mL de solução polimérica diluída

C_p = concentração de solução de polímero, g/100 mL

$t_s/t_o = N_{rel}$ Eq.(3)

em que:

t_s = média tempo de fluxo da solução de amostra a 2% a 25°C

5 seg.

t_o = média tempo de fluxo do solvente a 25°C, seg.

N_{rel} = viscosidade relativa

$(N_{rel}-1)/C_p = RSV$ Eq.(4)

em que:

10

N_{rel} = viscosidade relativa

C_p = concentração da solução de polímero em gramas de sólidos poliméricos por 100 mL de solução.

RSV = viscosidade específica reduzida

Nota: Realizar esse valor para a unidade mais próxima 0,001.

15

Os testes de tração foram determinados usando método de teste TAPPI T494. O estouro de Mullen foi determinado usando método de teste TAPPI T807. O esmagamento do anel foi determinado usando método de teste TAPPI T818, e a Ligação Scott foi determinada usando Método TAPPI T569.

20

Os seguintes exemplos servirão para ilustrar a invenção, partes e porcentagens sendo em peso a não ser que de outra maneira indicadas.

EXEMPLOS

EXEMPLO 1

25

Uma poliamidoamina reticulada não-fixa foi preparada em duas etapas.

Na primeira etapa, uma mistura de ácido adípico, trietilenotetramina (TETA) e dietileno triamina (DETA) foi condensada sob temperatura elevada para um poli(amidoamina) de baixo peso molecular e diluída a uma solução a 35% de sólidos em água (RSV 0,17 dL/g).

30

Em uma segunda etapa, esse polímero foi reticulado usando uma quantidade substoiquiométrica de epícloroidrina para obter uma resina não-termofixa como uma solução a 24% de sólidos em água (RSV 0,39

dL/g) (Resina A1).

Papel de 115 g/m² foi produzido em um modelo de máquina de fabricação de papel usando composição de papelão ondulado reciclado neutro comercial redisperso, com condutividade controlada em 2000 micro siemens por centímetro e pH de 7. Resina A1 foi adicionada sob diversos níveis de adição à composição. As propriedades do papel seco foram comparadas com um controle não-tratado. Propriedades estudadas incluíram tração a seco (MD e CD), resistência ao esmagamento do anel (MD e CD) e resistência ao estouro de Mullen.

Na tabela 1, são mostrados os resultados desse exemplo. Propriedades determinadas em direções MD e CD são expressas como sua média geométrica (ou extensão de ruptura para tração a seco). A tabela mostra propriedades de resistência a seco de papel preparada com diversos níveis adicionais de Resina A1 à extremidade úmida da máquina de confeccionar papel.

TABELA 1

Resina A1 Nível de Adição	Extensão da Ruptura	Esmagamento do Anel GM	Índice de Es- touro de Mul- len
(%)	(km)	(kN/m)	(kPa·m ² /g)
0 (controle não- tratado)	3,43	0,86	1,61
0,1	3,79	0,91	1,85
0,2	3,88	0,93	1,88
0,4	3,73	0,93	1,81

Tabela 1 mostra que a Resina A1 proporciona aperfeiçoamentos de resistência a seco sob níveis de adição comercialmente úteis.

EXEMPLO 2

Como no método de exemplo 1, resina de poliamidoamina reticulada não-termofixa foi preparada em duas etapas.

Na primeira etapa, uma mistura de ácido adípico, trietilenotetramina (TETA) e dietileno triamina (DETA) foi condensada sob temperatura

elevada a uma poli(amidoamina) de baixo peso molecular e diluída com uma solução de sólidos a 35% em água (RSV 0,17 dL/g).

Em uma segunda etapa, esse polímero foi reticulado usando uma quantidade substoiquiométrica de epícloridrina para obter uma resina de poliamidoamina reticulada não-termofixa como uma solução de sólidos a 25% em água (RSV 0,39 dL/g) (Resina A2).

De uma maneira similar, as resinas foram produzidas com base no uso de DETA e uma mistura de TEPA (tetraetilenopentamina) e DETA para proporcionar após reticulação, respectivamente, Resina B sob 15% de sólidos e Resina C sob 24,1 de sólidos.

Papel de 115 g/m² foi produzido em um modelo de máquina de fabricação de papel usando composição de papelão ondulado reciclado neutro comercial redisperso, com condutividade controlada em 2000 micro siemens por centímetro e pH de 7. Resinas A2, B e C foram adicionadas sob diversos níveis de adição e as propriedades do papel seco foram comparadas com um controle não-tratado. Propriedades estudadas incluíram tração a seco (MD e CD), resistência ao esmagamento do Anel (MD e CD) e resistência ao estouro de Mullen, tração a úmido e ligação interna de Scott.

Na tabela 2, os resultados desse estudo são mostrados sob um nível de dose de 0,15%, conforme obtidos determinando a média dos resultados em 0,10, 0,15 e 0,20%. Propriedades determinadas na direção MD e CD são expressas como sua média geométrica (ou extensão da ruptura para tração a seco).

TABELA 2

Resina	Extensão da Ruptura (km)	Esmagamento do Anel GM (kN/m)	Ligação de Scott (J/m ²)	Tração a Úmido (kN/m)
Nenhuma (controle não-tratado)	4,09	1,39	250	0,20
Resina A2	4,17	1,42	280	0,29
Resina B	4,28	1,44	300	0,36

Resina	Extensão da Ruptura (km)	Esmagamento do Anel GM (kN/m)	Ligação de Scott (J/m ²)	Tração a Úmido (kN/m)
Resina C	4,34	1,42	299	0,30

Claramente, as resinas A, B e C proporcionam aperfeiçoamentos de resistência a seco sobre o controle não-tratado em níveis de adição comercialmente úteis.

- 5 Não se pretende que os exemplos apresentados aqui devem ser elaborados para limitar a invenção, mas preferivelmente, são submetidos a ilustrar algumas das modalidades específicas da invenção. Várias modificações e variações da presente invenção podem ser feitas sem desviar-se do escopo das reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produção de papel que apresenta resistência a seco, compreendendo as seguintes etapas,

- 5 (a) formar uma suspensão aquosa de fibras celulósicas;
 (b) adicionar uma resina de poliamidoamina-epialoidrina reticulada não-termofixa à suspensão aquosa de fibras celulósicas; e
 (c) laminar e secar a suspensão aquosa de fibras celulósicas para formar papel;

10 em que a resina de poliamidoamina-epialoidrina reticulada não-termofixa compreende um produto de reação de uma poliamidoamina e uma epialoidrina e, em que a epialoidrina para amina situa-se em uma razão menor que 0,10:1 em uma base molar e, em que a poliamidoamina apresenta um peso molecular conforme medido por sua viscosidade específica reduzida (RSV) maior que 0,13 dL/g antes de reação com a epialoidrina.

15 2. Processo para produção de papel, de acordo com a reivindicação 1, no qual a poliamidoamina compreende uma polialquileno poliamina que apresenta pelo menos dois grupos amina primária e também pelo menos um grupo amina secundária e/ou pelo menos uma amina terciária.

20 3. Processo para produção de papel, de acordo com a reivindicação 2, no qual a polialquileno poliamina apresenta dois grupos amina primária e também pelo menos um grupo amina secundária e/ou pelo menos uma amina terciária.

25 4. Processo para produção de papel, de acordo com a reivindicação 2, no qual a poliamidoamina é selecionada do grupo que consiste em dietilenotriamina (DETA), trietilenotetramina (TETA), tetraetilenopentamina (TEPA), iminobispropilamina (IBPA), N-metil-bis-(aminopropil)amina (MBA-PA), bis-hexametilenotriamina (BHMT) e misturas das mesmas.

 5. Processo para produção de papel, de acordo com a reivindicação 2, no qual a poliamidoamina é dietilenotriamina (DETA).

30 6. Processo para produção de papel, de acordo com a reivindicação 2, no qual a poliamidoamina compreende uma mistura de dietilenotriamina (DETA) e trietilenotetramina (TETA).

7. Processo para produção de papel, de acordo com a reivindicação 2, no qual a poliamidoamina compreende uma mistura de dietilenotriamina (DETA) e tetraetilenopentamina (TEPA).

5 8. Processo para produção de papel, de acordo com a reivindicação 1, no qual a epialoidrina é selecionada do grupo que consiste em epicloroidrina, epibromoidrina, epiodoidrina, epifluoroidrina e epialoidrinas substituídas por alquila.

9. Processo para produção de papel, de acordo com a reivindicação 1, no qual a epialoidrina é epicloroidrina.

10 10. Processo para produção de papel, de acordo com a reivindicação 1, no qual a poliamidoamina apresenta um peso molecular conforme medido por sua viscosidade específica reduzida (RSV) maior que 0,13 dL/g porém menor que 0,19 dL/g antes de reação com a epialoidrina.

15 11. Processo para produção de papel, de acordo com a reivindicação 8, no qual a poliamidoamina apresenta um peso molecular conforme medido por sua viscosidade específica reduzida (RSV) maior que 0,15 dL/g porém menor que 0,18 dL/g antes de reação com a epialoidrina.

20 12. Processo para produção de papel, de acordo com a reivindicação 1, no qual a epialoidrina para amina situa-se em uma razão na faixa de cerca de 0,01:1 a menos de 0,10:1 em uma base molar.

13. Processo para produção de papel, de acordo com a reivindicação 11, no qual a epialoidrina para amina situa-se em uma razão na faixa de cerca de 0,03:1 a cerca de 0,08:1 em uma base molar.

25 14. Processo para produção de papel, de acordo com a reivindicação 12, no qual a epialoidrina para amina situa-se em uma razão na faixa de cerca de 0,05:1 a cerca de 0,07:1 em uma base molar.

30 15. Processo para produção de papel, de acordo com a reivindicação 6, no qual a epialoidrina para amina situa-se em uma razão na faixa de cerca de 0,05:1 a cerca de 0,07:1 em uma base molar, e em que a epialoidrina é epicloroidrina.

16. Processo para produção de papel, de acordo com qualquer uma de reivindicação 1, no qual a resina de poliamidoamina-epialoidrina reti-

culada não-termofixa é adicionada à suspensão aquosa de fibras celulósicas em uma quantidade baseada em cerca de 0,1 a 2% em peso seco das fibras celulósicas.

- 5 17. Processo para produção de papel, de acordo com a reivindicação 16, no qual a resina de poliamidoamina-epialoidrina reticulada não-termofixa é adicionada à suspensão aquosa de fibras celulósicas em uma quantidade baseada em cerca de 0,15% em peso seco das fibras celulósicas.

- 10 18. Papel produzido pelo processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1-18.

RESUMO

Patente de Invenção: **"USO DE POLIAMIDOAMINAS NÃO-TERMOFIXAS COMO RESINAS DE RESISTÊNCIA A SECO"**.

- 5 A presente invenção refere-se a um processo para utilização de resinas úteis para conferir resistência a seco para papel sem substancialmente aumentar a resistência a úmido do papel, em que as resinas compreendem resinas de poliamidoamina-epialoidrina reticuladas não-termofixas. A invenção também refere-se ao papel produzido contendo as resinas.