



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE N° PI 0712029-0

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0712029-0

(22) Data do Depósito: 18/05/2007

(43) Data da Publicação do Pedido: 29/11/2007

(51) Classificação Internacional: D21H 19/00; D21H 17/37; D21H 17/45; C08F 8/00; C08F 8/12; C08F 8/32; C08F 226/00.

(52) Classificação CPC: D21H 19/00; D21H 17/375; D21H 17/45; C08F 8/00; C08F 8/12; C08F 8/32; C08F 226/00.

(30) Prioridade Unionista: US 60/801,566 de 18/05/2006.

(54) Título: PROCESSO PARA CONFERIR RESISTÊNCIA A SECO, RESISTÊNCIA A ÚMIDO, PROPRIEDADE ADESIVA DE CREPAGEM, PROPRIEDADE ADESIVA EM PRODUTOS DE PAPEL E/OU PARA AUXILIAR A DRENAGEM OU A RETENÇÃO DE ÁGUA NA FABRICAÇÃO DE PAPEL E USO DE UM ADUTO DE ADIÇÃO DE MICHAEL

(73) Titular: SOLENIS TECHNOLOGIES CAYMAN, L.P., Pessoa Jurídica. Endereço: RHEINWEG 11, 8200 SCHAFFHAUSEN, SUIÇA(CH), Suíça

(72) Inventor: QU-MING GU; RONALD G. STAIB.

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 11/12/2018, observadas as condições legais

Expedida em: 11/12/2018

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
"PROCESSO PARA CONFERIR RESISTÊNCIA A SECO,
RESISTÊNCIA A ÚMIDO, PROPRIEDADE ADESIVA DE CREPAGEM,
PROPRIEDADE ADESIVA EM PRODUTOS DE PAPEL E/OU PARA
AUXILIAR A DRENAGEM OU A RETENÇÃO DE ÁGUA NA
FABRICAÇÃO DE PAPEL E USO DE UM ADUTO DE ADIÇÃO DE
MICHAEL".

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção refere-se a adutos de adição de Michael de vinilaminas com vários compostos tendo uma ligação insaturada conjugada a um grupo aceptor de elétrons, e um processo para produção de adutos de vinilamina. Em particular, a presente invenção refere-se a adutos de adição de Michael de polivinilamina com compostos alquilcarbonila α,β -insaturados incluindo amidas, ésteres e ácidos. Além disso, a invenção refere-se a usos destes adutos como aditivos de resistência a seco e/ou auxiliares de retenção/drenagem para fabricação de papel.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] Polivinilamina tem sido utilizada em muitas aplicações industriais e farmacêuticas. Na indústria de fabricação de papel, polivinilamina tem sido usada como aditivo de resistência a seco ou a úmido bem como auxiliares de retenção/drenagem. Polivinilamina tem uma estrutura principal linear sem ramificações e possui um grupo amina primária para cada duas unidades de carbono. O polímero é altamente catiônico em um sistema aquoso com uma faixa ampla de pH devida a alta densidade da amina primária. Assim, possui capacidade de ligação forte a hidrogênio, adequada a várias aplicações industriais.

[003] Polivinilamina tem sido fabricada tipicamente por polimerização de radical livre de monômero N- vinilformamida seguida

por hidrólise direta catalisada por base ou ácido, pela qual a amina primária é desprotegida e ácido fórmico é liberado. Um homopolímero parcialmente hidrolisado e solúvel em água de N-vinilformamida que contém unidades de N-vinilformamida e de vinilamina também foi preparado, como descrito na Patente US 4 421 602. Patente US 2 721 140 descreve o uso de polivinilamina como um aditivo para fabricação de papéis tendo alta resistência a úmido. Patente US 4 421 602 também descreveu o uso de polivinilamina e uma polivinilformamida hidrolisada a 50% para aumentar as eficiências de floculação, retenção de finos e taxa de drenagem da fibra da polpa no processo de fabricação de papel. Patente US 5 961 782 descreve o uso de polivinilamina para fabricação de formulações adesivas reticuláveis de crepagem. Patente US 6 159 340 descreve o uso na fabricação de papel de polivinilamina e uma polivinilformamida hidrolisada a 50% como aditivos de resistência a seco e a úmido na produção de papel e papelão. Patentes US 6 616 807 e 6 797 785 descrevem o uso de polivinilamina como auxiliares de drenagem, floculantes e auxiliares de retenção na indústria de papel. A despeito de suas propriedades únicas e amplas aplicações da polivinilamina e seus derivados, outras alternativas de polivinilamina ainda estão sendo procuradas.

[004] Como descrito na patente US 4 774 285, monômero N-vinilformamida pode ser copolimerizado com um monômero vinílico adicional, por exemplo, acetato de vinila, seguido por hidrólise subsequente para produzir um copolímero solúvel em água de vinilamina e álcool vinílico. Estes copolímeros solúveis em água podem ser usados como aditivos de resistência a úmido e a seco para fabricação de papel. Além disso, patente US 5 630 907 descreveu composições copoliméricas contendo unidades de vinilamina e unidades de ácido acrílico, e suas aplicações. Patente US 6 797 785 descreveu composições copoliméricas contendo unidades de

vinilamina e cloreto de dialildimetilamônio ("DADMAC") ou unidades de acrilamida via polimerização por emulsão reversa, e o uso desses copolímeros como floculantes e coagulantes para a indústria de fabricação de papel. EP 0251182 descreveu um copolímero que contém unidades de vinilamina e unidades de acrilonitrila para uso na fabricação de papel como agentes de drenagem e retenção, e como aditivo no lado úmido para aumentar a resina de resistência a seco de produtos de papel; em geral, essas composições copoliméricas contêm unidades de vinilamina e unidades vinílicas adicionais ligadas umas às outras aleatoriamente através de ligações C-C de maneira linear, e essas composições reduzem a densidade de unidades na estrutura principal do polímero, proporcionando assim uma densidade de carga catiônica mais baixa, comparada a de polivinilamina.

[005] A derivatização de polivinilamina por modificação das aminas primárias é uma abordagem alternativa de produzir análogos de polivinilamina com propriedades físicas e de aplicação alteradas. Por exemplo, patente US 5 292 441 descreveu o uso de polivinilaminas quaternizadas como floculantes para clarificação de águas residuais e as polivinilaminas quaternizadas são obtidas a partir da reação de uma polivinilamina com um agente de quaternização como cloreto de metila, sulfato de dimetila ou cloreto de benzila. Patente US 5 994 449 descreveu uma composição de resina que é um produto de reação de epialoidrina com uma mistura de um copolímero de poli(vinilamina-coálcool vinílico) e uma poliaminoamida e uso desta composição como um adesivo de crepagem.

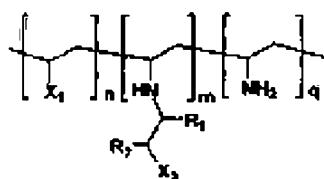
[006] A presente invenção refere-se a modificação de polivinilamina através de uma reação de adição de Michael. Adição de Michael é uma reação química que envolve uma adição conjugada de um nucleófilo a uma ligação α,β -insaturada conjugada a um grupo acceptor de elétrons, particularmente compostos carbonila α,β -

insaturados resultando em um produto com cadeia estendida. Uma vantagem interessante desta reação de adição é que não há subprodutos liberados pela reação. Em resultado disso, a reação de adição de Michael tem sido largamente utilizada em síntese orgânica e também aplicada à química de polímeros em muitas ocasiões.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[007] Esta invenção refere-se a um produto de adição de Michael de vinilamina, como homopolímero de vinilamina (polivinilamina), um copolímero de vinilamina ou um terpolímero de vinilamina com um composto que tenha uma ligação α,β -insaturada conjugada a um grupo aceptor de elétrons, particularmente com um composto alquil carbonila α,β -insaturado. Nesta composição, o composto alquil carbonila insaturado está ligado à estrutura principal de vinilamina através de uma adição nucleofílica das aminas primárias de vinilamina, preferivelmente polivinilamina à porção insaturada para formar ligações N-C, em que a dupla ligação insaturada subsequentemente se torna saturada.

[008] Geralmente a invenção refere-se a um aduto de adição de Michael tendo a fórmula geral:



[009] em que

[0010] X_1 é selecionado no grupo que consiste em carboxila, carboxamida, hidroxila, alquilamina, alcanoxila, alquenila, alquinila, nitro e ciano e X_2 compreende qualquer grupo aceptor de elétrons ou amina,

[0011] R_1 e R_2 podem ser iguais ou diferentes e são selecionados no grupo que consiste em H, alquila, alquenila, alquinila, carbonila,

carboxila, e carboxamida,

[0012] m, n e q são inteiros positivos, representando números de sua unidade repetitiva distribuída no polímero de maneira aleatória,

[0013] m+q fica na faixa de 2 000 a 20 000,

[0014] m/(m+q) fica na faixa de 2/100 a 95/100 e

[0015] n é um número inteiro de 0 a 18 000. quando n se iguala a 0, o polímero usado para a adição de Michael é homopolímero de polivinilamina.

[0016] Especificamente, acrilamida ou maleato de dimetila é acrescentado à vinilamina pela adição de Michael em várias razões molares do composto adicionado para a vinilamina com base em suas unidades repetitivas. No caso de polivinilamina, todas as unidades repetitivas de polivinilamina possuem pesos moleculares baixos a 43 com uma amina primária. A adição de um composto a cada uma das unidades repetitivas aumenta o peso total de polivinilamina mas, possui pouco efeito no tamanho físico e estrutura molecular do polímero em meio aquoso. Após a reação de adição, muitas, se não todas, as aminas primárias de polivinilamina são convertidas em aminas secundárias dependendo da razão molar do composto adicionado para a unidade repetitiva. Quando acrilamida é usada, grupos funcionais 3-alquilamino- propionamida são formados e se ramificam a partir da estrutura principal do polímero. O grupo amida ramificado altera as propriedades físicas de polivinilamina em meio aquoso e aumenta as interações intermoleculares e intramoleculares, e reduzem sua capacidade de ligação à água. Quimicamente a amina primária é convertida em uma amina secundária, que reduz a densidade de carga catiônica do polímero. Praticamente, estas alterações nas propriedades físicas e químicas afetam finalmente as propriedades de aplicação, como afinidade de ligação com a fibra da polpa, capacidade de reticulação, e interações com outros polímeros etc.

[0017] Reação de adição de Michael de vinilaminas é geralmente realizada em um meio de reação, tipicamente em água, com um teor de sólidos de vinilamina de cerca de 10-20%. A reação de adição é realizada em condições alcalinas em que a amina está livre de disponível para a reação. A reação é geralmente realizada em temperatura elevada por cerca de 2-5 horas sem usar quaisquer catalisadores.

[0018] Adutos de adição de Michael de vinilamina com acrilamida ou maleato de dimetila, quando usados como aditivos de fabricação de papel, fornecem resistência a seco equivalente ou superior com relação a polivinilamina aos produtos de papel feitos usando uma máquina de papel. Os materiais são eficazes no nível de tratamento de cerca de 0,01 % a cerca de 0,5% com base na polpa seca. Os produtos também fornecem boas propriedades de drenagem e retenção para a fibra da polpa.

[0019] As composições da presente invenção, de maneira mais geral, podem ser preparadas adicionando um composto tendo uma ligação α,β -insaturada conjugada a um grupo aceptor de elétrons ao grupo amina de uma vinilamina, como um homopolímero de vinilamina (polivinilamina), um copolímero de vinilamina ou um terpolímero de vinilamina, preferivelmente uma polivinilamina. A composição compreende unidades repetitivas tendo uma fórmula geral na Fórmula A, em que

[0020] R_1 e R_2 são H, qualquer alquila, alquenila, alquinila, carbonila, carboxila, ou carboxamida,

[0021] Y é carbonila, carboxila, carboxamida, sulfonamida, sulfonimida, sulfonila, ou fosfonila,

[0022] R_3 é H, OH, NH₂, SH e qualquer grupo alquila de cadeia curta (C₁-C₅) e cadeia longa (C₆-C₂₂),

[0023] Z é nitro, ciano, ou outros grupos aceptores de elétrons

conhecidos na arte,

[0024] X_1 é como indicado acima, q e m representam as unidades repetitivas de vinilamina e as unidades repetitivas de vinilamina reagidas, respectivamente, e o total q+m ou r é qualquer número entre cerca de 2 000 e cerca de 20 000, m/(m+q) é cerca de 2/100 a cerca de 95/100; n é um número inteiro de 0 a 18 000. Quando n iguala 0, o polímero usado para a adição de Michael é homopolímero de polivinilamina.

[0025] No máximo da preferência, entretanto, é a composição de aduto de Michael de polivinilamina com um composto tendo uma dupla ligação conjugada a um grupo carbonila, como indicado na fórmula geral A em que

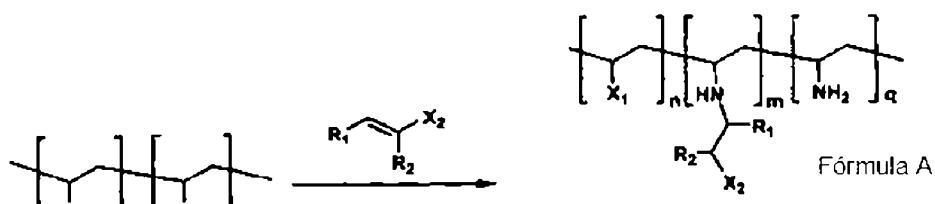
[0026] R_1 é H, ácido carboxílico, carboxilato de éster de metila,

[0027] R_2 é H, ou metila,

[0028] Y é carboxamida ou carbonila,

[0029] R_3 é H, NH_2 ou OH, m+q, é qualquer número entre cerca de 2000 e cerca de 10 000 e

[0030] m/(m+q) é cerca de 1/20 a cerca de 95/100; n é 0.

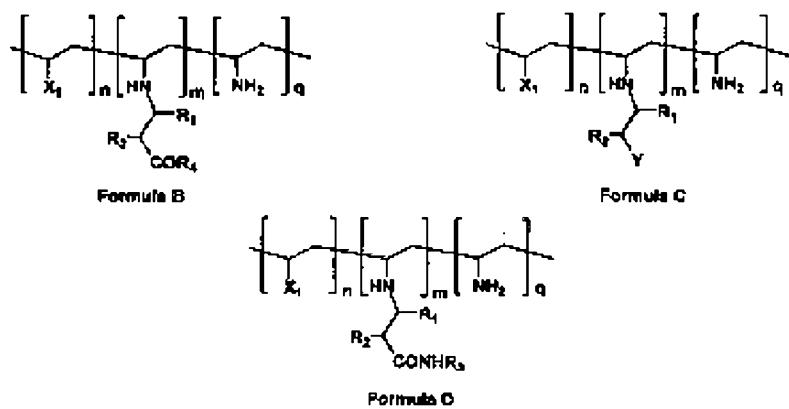


Polímero contendo vinil amina

[0031] Em um grupo preferido de composições da invenção, acrilamida é usada para a reação de adição. A razão molar de acrilamida para as unidades repetitivas de vinilamina é preferivelmente superior a cerca de 0,05, mas inferior a cerca de 1. Quando a razão molar é cerca de 1, todas as aminas primárias de vinilamina reagem com acrilamida. Pelo menos uma unidade repetitiva de vinilamina reage com acrilamida ou outro composto tendo grupo α,β -insaturado

conjugado a um grupo aceptor de elétrons para formar a estrutura indicada na fórmula geral A. Mais preferivelmente, a razão molar de acrilamida para as unidades repetitivas de vinilamina na polivinilamina é superior a cerca de 0,2 a inferior a cerca de 0,9. No máximo da preferência, a razão molar de acrilamida para a unidade repetitiva é de cerca de 0,67 razão em que a nova composição forneceu a propriedade de aplicação desejada para o produto de papelão.

[0032] Algumas vezes, é desejável reagir adicionalmente o aduto de adição de Michael para produzir derivados de polivinilamina com funcionalidades adicionais como mostrado no seguinte esquema de reação. Como exemplo representativo, o aduto de adição de Michael na Fórmula B1 em que R_1 é H ou COOCH_3 , R_2 é H ou metila, e R_4 é OCH_3 ou NH_2 , pode ser adicionalmente hidrolisado em condição ácida ou básica, parcial ou completamente, para produzir composições poliméricas anfotéricas mostradas na Fórmula B em que R_1 é H ou COOH , R_2 é H ou metila, e R_4 é OH.



[0033] A adição de Michael de polivinilamina com um composto tendo um grupo carboxamida (por exemplo, acrilamida) pode, também, ser convertida em uma nova composição através de um Rearranjo de Hoffmann usando hiperalogeneto de sódio em condições alcalinas. O novo polímero tem uma fórmula geral na Fórmula C em que R_1 é H ou um grupo alquila, R_2 é H ou metila, e Y é NH_2 . Nesta abordagem,

grupos amino primários adicionais são criados e estendidos a partir da estrutura principal de polivinilamina.

[0034] Além disso, o aduto de adição de Michael de vinilamina com acrilamida pode reagir com um aldeído ou um dialdeído para produzir uma polivinilamina modificada com grupos N-(1-hidroximetíleno substituído) propionamida como ramificações dos grupos amina. Este tipo de novos polímeros tem uma fórmula geral na Fórmula D em que R_3 é H ou $CHOHR_4$ e R_4 é CHO ou qualquer grupo alquila ou grupo alquila substituído, e R_2 é H ou metila. Quando um composto dialdeído, como glioxal, é utilizado, um grupo funcional reativo é introduzido no aduto de Michael de vinilamina com acrilamida. O aduto de Michael glioxalado pode ser usado como um material de resistência a úmido temporária ou um aditivo melhorado de resistência a seco para uso na fabricação de papel.

[0035] Especificamente, acrilamida ou maleato de dimetila é adicionado à vinilamina pela adição de Michael em várias razões molares do composto adicionado para a vinilamina com base em suas unidades repetitivas. No caso de polivinilamina, todas as unidades repetitivas de polivinilamina possuem pesos moleculares pequenos em 43 com uma amina primária. A adição de um composto a cada unidade repetitiva aumenta o peso total de polivinilamina mas tem pouco efeito no tamanho físico e estrutura molecular do polímero em um meio aquoso. Após a reação de adição, muitas, se não todas, as aminas primárias de polivinilamina são convertidas em aminas secundárias dependendo da razão molar do composto adicionado para a unidade repetitiva. Quando acrilamida é usada, grupos funcionais 3-alquilamino- propionamida são formados e saem como ramificações da estrutura principal linear do polímero. O grupo amida ramificado altera as propriedades físicas de polivinilamina em um meio aquoso e aumenta interações intermoleculares e intramoleculares, e reduz sua

capacidade de ligação à água. Quimicamente, a amina primária é convertida em uma amina secundária, que reduz a densidade da carga catiônica do polímero. Praticamente, estas alterações nas propriedades físicas e químicas afetam em última instância as propriedades de aplicação, como afinidade de ligação à fibra da polpa, capacidade de reticulação e interações com outros polímeros etc.

[0036] Reação de adição de Michael de vinilaminas é geralmente realizada em um meio de reação, tipicamente em água, com teor de sólidos de vinilamina de cerca de 10-20%. A reação de adição é realizada em condições alcalinas onde a amina está livre e disponível para a reação. A reação é geralmente realizada em uma temperatura elevada de cerca de 2-5 horas sem utilizar quaisquer catalisadores.

[0037] Adutos de adição de Michael de vinilamina com acrilamida ou maleato de dimetila, quando usados como aditivos de fabricação de papel, fornecem resistência a seco equivalente ou superior com relação a polivinilamina aos produtos de papel feitos usando uma máquina de papel. O materiais são eficazes no nível de tratamento de cerca de 0,01 % a cerca de 0,5% com base na polpa seca. Os produtos também fornecem boas propriedades de drenagem e retenção para a fibra da polpa.

DESCRÍÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0038] As composições da presente invenção, podem ser preparadas por adição de um composto tendo uma ligação α,β -insaturada conjugada a um grupo aceptor de elétrons ao grupo amina de uma vinilamina, como um homopolímero de vinilamina (polivinilamina), um copolímero de vinilamina ou um terpolímero de vinilamina, preferivelmente uma polivinilamina.

[0039] A composição compreende unidades repetitivas tendo uma fórmula geral na Fórmula A, em que

[0040] R_1 e R_2 são hidrogênio ou uma alquila, alquenila, alquinila,

carbonila, carboxila, ou carboxamida,

[0041] Y é carbonila, carboxila, carboxamida, sulfonamida, sulfonimida, sulfonila, ou fosfonila,

[0042] R₃ é H, OH, NH₂, SH e qualquer grupo alquila de cadeia curta (C₁-C₅) e cadeia longa (C₆-C₂₂),

[0043] Z é nitro, ciano, ou outros grupos aceptores de elétrons conhecidos na técnica,

[0044] m e n representam as unidades repetitivas de vinilamina e as unidades repetitivas de vinilamina reagidas, respectivamente, e o total n+m é qualquer número entre cerca de 2 000 e cerca de 20 000, n/(m+n) é cerca de 2/100 a cerca de 95/100.

[0045] No máximo da preferência, entretanto, é a composição de aduto de Michael de polivinilamina com um composto tendo uma dupla ligação conjugada a um grupo carbonila, como indicado na fórmula geral A em que

[0046] R₁ é H, ácido carboxílico, carboxilato de éster de metila,

[0047] R₂ é H, ou metila,

[0048] Y é carboxamida ou carbonila,

[0049] R₃ é H, NH₂ ou OH, m+n, é qualquer número entre cerca de 2000 e cerca de 10 000 e

[0050] n/(m+n) é cerca de 1/20 a cerca de 95/100;

[0051] x1 é como acima; n é um m/m+

[0052] Em um grupo preferido de composições da invenção, acrilamida é usada para a reação de adição. A razão molar de acrilamida para as unidades repetitivas de vinilamina é preferivelmente superior a cerca de 0,05 mas inferior a cerca de 1. Quando a razão molar é cerca de 1, todas as aminas primárias de vinilamina reagem com acrilamida. Pelo menos uma unidade repetitiva de vinilamina reage com acrilamida ou outro composto tendo grupo α,β -insaturado conjugado a um grupo aceptor de elétrons para formar a estrutura

indicada na fórmula geral A. Mais preferivelmente, a razão molar de acrilamida para as unidades repetitivas de vinilamina na polivinilamina é superior a cerca de 0,2 a inferior a cerca de 0,9. No máximo da preferência, a razão molar de acrilamida para a unidade repetitiva é de cerca de 0,67 razão em que a nova composição forneceu a propriedade de aplicação desejada para o produto de papelão.

[0053] Algumas vezes, é desejável reagir adicionalmente o aduto de adição de Michael para produzir derivados de polivinilamina com funcionalidades adicionais como mostrado no seguinte esquema de reação. Como exemplo representativo, o aduto de adição de Michael na Fórmula B, em que R_1 é H ou COOCH_3 , R_2 é H ou metila, e R_4 é OCH_3 ou NH_2 , pode ser adicionalmente hidrolisado em condição ácida ou básica, parcial ou completamente, para produzir composições poliméricas anfotéricas mostradas na Fórmula B em que R_1 é H ou COOH , R_2 é H ou metila, e R_4 é OH.

[0054] A adição de Michael de polivinilamina com um composto tendo um grupo carboxamida (por exemplo, acrilamida) pode, também, ser convertida em uma nova composição através de um Rearranjo de Hoffmann usando hiperalogeneto de sódio em condições alcalinas. Este polímero tem uma fórmula geral mostrada na Fórmula C em que R_1 é H ou um grupo alquila, R_2 é H ou metila, e Y é NH_2 . Nesta abordagem, grupos amino primários adicionais são criados e estendidos a partir da estrutura principal de polivinilamina.

[0055] Além disso, o aduto de adição de Michael de vinilamina com acrilamida pode reagir com um aldeído ou um dialdeído para produzir uma polivinilamina modificada com grupos N-(1-hidroximetíleno substituído) propionamida como ramificações dos grupos amina. Este tipo de novos polímeros tem uma fórmula geral na Fórmula D em que R_3 é H ou CHOHR_4 e R_4 é CHO ou qualquer grupo alquila ou grupo alquila substituído, e R_2 é H ou metila. Quando um

composto dialdeído, como glioxal, é utilizado, um grupo funcional reativo é introduzido no aduto de Michael de vinilamida com acrilamida. O aduto de Michael glioxalado pode ser usado como um material de resistência a úmido temporária ou um aditivo melhorado de resistência a seco para uso na fabricação de papel.

[0056] A síntese para produzir o aduto de adição de Michael do polímero de vinilamina com acrilamida por exemplo é tipicamente realizada em água, podendo, entretanto, ser utilizado um solvente orgânico ou ser realizada pura. Os adutos podem ser obtidos com ou sem purificação. Em geral, a acrilamida é adicionada gradualmente a uma solução aquosa de vinilamina, preferivelmente uma solução aquosa de polivinilamina, a uma temperatura de cerca de 30°C a cerca de 50°C a um pH de cerca de 9,0 a cerca de 11,0 durante cerca de 20-30 minutos. Após a adição, a reação pode ser realizada em um pH, preferivelmente, na faixa de cerca de 7 a cerca de 14, mais preferivelmente a cerca de 9,0 a cerca de 12,0, e no máximo da preferência a cerca de 11,0 a cerca de 11,5, em uma temperatura de reação, preferivelmente na faixa de cerca de 10°C a cerca de 90°C, mais preferivelmente a cerca de 30°C a cerca de 80°C, e no máximo da preferência cerca de 50°C a cerca de 70°C, por um tempo suficiente para completar a reação, geralmente cerca de 15 minutos a cerca de 12 horas, mais preferivelmente cerca de 1 hora a cerca de 8 horas, e no máximo da preferência cerca de 3 a cerca de 5 horas. A reação pode ser melhorada em temperatura elevada. Entretanto, deve ser tomado cuidado para evitar que a acrilamida seja hidrolisada a ácido acrílico em temperatura elevada em condições alcalinas fortes antes que reaja com a amina. A dupla ligação de ácido acrílico tem pouca reatividade para o nucleófilo amina porque a ionização do ácido carboxílico em pH alcalino estabiliza a dupla ligação conjugada.

[0057] Em geral, o peso molecular de polímero vinilamina tem

pouco efeito na eficiência da reação de adição de Michael. Para produzir os adutos de adição de Michael para uso na fabricação de papel, o peso molecular da vinilamina fica preferivelmente na faixa de cerca de 10 000 a cerca de 1 000 000 de Dáltons, mais preferivelmente na faixa de cerca de 50 000 a cerca de 500 000 Dáltons, e no máximo da preferência na faixa de cerca de 200 000 a cerca de 400 000 Dáltons. A reação é preferivelmente realizada em cerca de 1 % a cerca de 50% de sólidos em água, mais preferivelmente em cerca de 5% a cerca de 25%, e no máximo da preferência em cerca de 10% a cerca de 20%.

[0058] O peso molecular dos adutos de adição de Michael da presente invenção é importante para seu uso na fabricação de papel como aditivos de resistência. Em um grupo preferido das composições da invenção onde acrilamida é usada para a reação de adição, o peso molecular (Pm) do produto fica preferivelmente na faixa de cerca de 100 000 a cerca de 1 000 000 de Dáltons, mais preferivelmente na faixa de cerca de 200 000 a cerca de 600 000 Dáltons, e no máximo da preferência na faixa de cerca de 250 000 a cerca de 450 000 Dáltons. Nesta faixa de peso molecular preferida, os adutos de adição de Michael possuem peso suficientemente baixo para não formar ponte entre as moléculas de modo a causar flocação do aduto, mas alto suficiente se fixarem nas fibras da polpa.

[0059] Tipicamente, a adição de acrilamida à amina primária de vinilamina é realizada em água com cerca de 12% de sólidos de vinilamina. A viscosidade do produto é reduzida de cerca de 2020 cps em cerca de 12% de sólidos para 460 cps em cerca de 15% de sólidos após a adição de Michael. Esta redução significativa na viscosidade é causada pelas interações intermoleculares e intramoleculares do aduto de Michael e, portanto, da capacidade de ligação com água da amina secundária, com relação à amina primária da polivinilamina não

reagida. A composição do aduto foi confirmada pelas análises ^1H e ^{13}C RMN. O espectro ^1H -RMN do produto final mostra dois sinais novos e amplos a 2,3 e 2,8 ppm, representando os prótons de etileno saturado de N-propionamida. Nenhum sinal de próton é observado na região de 5,5- 6,5 ppm, sugerindo que toda a acrilamida foi anexada covalentemente aos grupos amina do polímero vinilamina. Análise por ^{13}C -RMN mostrou um único pico a 180 ppm, indicando um carbono de amida saturada. Análise por cromatografia líquida do monômero de acrilamida mostra 30-70 ppm da acrilamida residual que pode ser completamente decomposta por tratamento do produto final com 1-5% metabissulfito de sódio. Em pH 7,0, a densidade de carga do aduto de adição de Michael é 4,7 meq/g enquanto a da vinilamina não reagida é de 10,0 meq/g a pH 7,0. O resultado também sugere que as aminas primárias da vinilamina foram modificadas.

[0060] Viscosidade de Brookfield (BV) é medida usando um DV-II Viscometer (Brookfield Viscosity Lab, Middleboro, MA). Um eixo selecionado (número 27) é fixado ao instrumento, que é ajustado para uma velocidade de 30 RPM. Uma solução de reação é preparada com um certo teor de sólidos. O rotor do equipamento de viscosidade Brookfield é cuidadosamente inserido na solução de modo a não aprisionar bolhas de ar e então girado na velocidade acima mencionada por 3 minutos a 24°C. As unidades são centipoises.

[0061] Para obter uma medição de peso molecular dos adutos de adição de Michael aqui descritos foi usada cromatografia de permeação com gel. A análise foi realizada com o uso de colunas de permeação com gel (CATSEC 4000 + 1000 + 300 + 100) usando equipamento cromatográfico Waters série 515 com uma mistura de solução (1% NaNO_3 /0,1% ácido trifluoroacético em 50:50 H_2O :acetonitrila) como a fase móvel com uma vazão de 1,0 ml/min. O detector foi um refratômetro diferencial Hewlett Packard 1047A. A

temperatura da coluna é fixada em 40°C e a temperatura do detector é de 35°C. O peso molecular médio foi calculado em relação a um padrão de peso molecular comercial e estreito de poli(2-vinil piridina). Estimativas do peso molecular médio numérico (M_n) e peso molecular médio ponderal (M_w) das misturas de produto foram então geradas em computador.

[0062] Os adutos de adição de Michael de vinilamina podem ser produzidos com uma larga faixa de compostos tendo ligação insaturada conjugada a um grupo aceptor de elétrons. Exemplos dos compostos adequados e preferidos contemplados incluem, mas não se limitam a, acrilamida, N-alquilacrilamida, metacrilamida, N-alquilmetacrilamida, N-(ácido 2- metilpropanossulfônico)acrilamida, N-(ácido glicólico)acrilamida, N-[cloreto de 3- (propil) trimetilamônio]acrilamida, acrilonitrila, acroleína, acrilato de metila, acrilato de alquila, metacrilato de metila, metacrilato de alquila, acrilato de arila, metacrilatos de arila, cloreto de [2-(metacriloilóxi)etil]- trimetilamônio, N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, N- etilacrilamida, acrilato de 2-hidroxietila, acrilato de 3- sulfopropila, metacrilato de 2-hidroxietila, metacrilato de glicidila, acrilato de pentafluorofenila, diacrilato de etileno, dimetacrilato de etileno, acrilato de heptafluorobutila, poli(metacrilato de metila), acriloilmorfolina, metacrilato de 3- (acriloilóxi)-2-hidroxipropila, maleato de dialquila, itaconato de dialquila, fumarato de dialquila, acrilato de 2-cianoetila, acrilato de carboxietila, acrilato de feniltioetila, metacrilato de 1- adamantila, acrilato de dimetilaminoneopentila, acrilato de 2-(4- benzoil-3- hidroxifenóxi)etila, e metacrilato de dimetilaminoetila.

[0063] Os adutos de adição de Michael aqui descritos podem ser usados em numerosas aplicações dependendo da natureza do grupo aceptor de elétrons dos compostos adicionados. Aduitos feitos com acrilamida podem ser usados como resina de resistência a seco ou a

úmido porque os grupos amida adicionais aumentam as interações inter- ou intra-moleculares. O grupo amida adicionado pode ser adicionalmente hidrolisado a um ácido carboxílico ou convertido em uma amida primária via Rearranjo de Hoffmann. Adutos que contêm ácidos carboxílicos, obtidos através de hidrólise dos grupos propionamida, possuem estruturas anfotéricas e podem também ser usados, por exemplo, como aditivos de resistência ou auxiliares de retenção e drenagem na indústria de fabricação de papel, e como floculantes para tratamento de água. Adutos que contêm grupos etilamina, obtidos através de Rearranjo de Hoffmann podem também ser usados como aditivos de resistência, auxiliares de retenção/drenagem, e coagulantes em tratamento de água e muitas outras aplicações industriais similares.

[0064] Um composto carbonila α,β -insaturado difuncional ou multifuncional pode ser usado para reticular vinilamina através de uma reação de adição de Michael. Os exemplos desses compostos difuncionais ou multifuncionais são: diacrilato de etileno glicol, metilenobisacrilamida, diacrilato de 1 ,4-butanodiol, diacrilato de bisfenol, diacrilato de polietileno glicol, diacrilato de hexanodiol, diacrilato de 1,10-decanodiol, acrilato de diciclopentenila, metacrilato de diciclopentenila, acrilato de carboxietila, polietóxi metacrilatometacrilato, acrilato de feniltioetila, metacrilato de 1-adamantila, acrilato de dimetilaminoneopentila, acrilato de 2-(4-benzoil-3-hidroxifenóxi)etila, metacrilato de dimetilaminoetila, acrilamida polifuncional, acrilatos polifuncionais, metacrilatos polifuncionais, maleatos polifuncionais, e fumaratos polifuncionais. Os adutos reticulados podem ser usados como aditivo de resistência, auxiliar de retenção na fabricação de papel, ou como adesivo para usos de construção, plastificantes ou modificadores para otimização das propriedades de resina.

[0065] N-(alquila de cadeia longa)acrilamida ou qualquer composto carbonila α,β -insaturado tendo um grupo funcional hidrofóbico pode ser adicionado a vinilamina através da adição de Michael para produzir um derivado de vinilamina hidrofobicamente modificado. Os adutos hidrofóbicos podem ser usados como auxiliares de retenção, agentes de controle de depósito no processo de fabricação de papel, floculantes no tratamento de água residual, plastificantes, viscosificantes, e materiais de revestimento para várias aplicações industriais.

[0066] Os compostos acima mencionados contendo grupos alquil carbonila α,β -insaturados podem também ser adicionados à amina primária de um copolímero ou terpolímero de vinilamina com outros monômeros através da adição de Michael. Outros polímeros contendo amina primária como polietilenimina (PEI) podem também ser aplicados à reação de adição de Michael descrita nesta invenção usando os compostos acima mencionados com grupos carbonila α,β -insaturados.

[0067] Em um grupo preferido de composições, os adutos de adição de Michael de polivinilamina com acrilamida e/ou maleato de dimetila são usados como aditivo de resistência a seco para produtos de papel e para acelerar a drenagem da fibra de polpa e para aumentar a retenção de finos e cargas pelas fibras de polpa durante o processo de fabricação de papel.

[0068] É preferível que os adutos de adição de Michael da presente invenção contenham pelo menos 2% (em base molar) de amina primária não reagida que permaneceu na estrutura principal do polímero de modo a serem polímeros catiônicos efetivos para várias aplicações incluindo usos na fabricação de papel. Embora não desejando estar ligado à teoria, acredita-se que as aminas primárias não reagidas distribuídas uniformemente ao longo da estrutura

principal do polímero, equilibram a amina secundária formada pela reação de adição de Michael fornecendo assim interações efetivas com fibras de polpa através de várias ligações de hidrogênio e interações de carga.

[0069] As modalidades da invenção são definidas nos seguintes Exemplos. Deve ser entendido que estes Exemplos são fornecidos somente como ilustração. Assim várias modificações da presente invenção além daquelas apresentadas e descritas aqui ficarão aparentes para aqueles versado na técnica a partir da descrição anterior. Embora a invenção tenha sido descrita com referência a meios, materiais e modalidades particulares deve ser entendido que a invenção não se limita aos particulares descritos e se estende a todos os equivalentes incluídos no escopo das reivindicações anexas. Nos seguintes Exemplos, todas as partes e percentagens são em peso, a não ser que indicado o contrário.

EXEMPLOS

EXEMPLO 1. Aduto de adição de Michael polivinil acrilamida

[0070] Uma solução de polivinilamina (resina de resistência a seco Hercobond® 6363, 1000 g, 12% de sólidos ativos, disponível da Hercules Incorporated) foi adicionada a um frasco de reação de 2L tendo seu pH ajustado para 11,3-11,5 usando NaOH 50%. Solução de acrilamida (160 g, 50%) foi adicionada em gotas em temperatura ambiente por 20 minutos enquanto a temperatura dos reagentes aumentava gradualmente para 40-45°C. A mistura resultante foi agitada a 70°C por 5 horas e o pH da mistura de reação foi mantido a 11,0-11,5 usando NaOH 50%. A mistura de reação foi então resfriada a 25-30°C e o pH foi ajustado a 8,0-9,0 usando HCl concentrado. À solução resultante foi adicionado metabissulfito de sódio (1 g). A mistura foi agitada por 10 minutos em temperatura ambiente. O produto resultante tinha 15,2% de sólidos, pH 8,5, 460 cps de

viscosidade Brookfield. A acrilamida residual não foi detectada por um método de cromatografia líquida padrão especificamente projetado para análise de monômeros. A densidade de carga do polímero foi medida, sendo de 4,7 meq/g (pH 7,0). A estrutura foi confirmada com análise por ¹H e ¹³C-RMN e a razão molar de unidades de vinilamina para a acrilamida adicionada foi determinada como sendo de 60 a 40 com base na integração de ¹H-RMN. ¹H-RMN (D₂O, 300Hz) ppm 2,50-3,10 (amplo, 3HX1,2, -CH-N- e -N-CH₂-C-CON-), 2,20-2,40 (amplo, 2HX0,66, C-N-C-CH₂-CON-), 1,20-1,85 (amplo, 2H, estrutura principal de metíleno -CH₂-); ¹³C- RMN (D₂O, 75,5Hz): ppm 180(-CONH-), 55 (estrutura principal de -C-NH-), 48 (estrutura principal de -C- NH₂), 44 (estrutura principal de metíleno), 37 (etileno de N-propionamida).

EXEMPLO 2. Polivinilamina ácido propiônico anfotérico usando acrilamida

[0071] Uma solução de polivinilamina (resina de resistência a seco Hercobond® 6363, 500 g, 12% de sólidos ativos, disponível da Hercules Incorporated) foi adicionada a um frasco de reação de 1L tendo seu pH ajustado para 11,3-11,5 usando NaOH 50%. Solução de acrilamida (80 g, 50%) foi adicionada em gotas em temperatura ambiente por 20 minutos enquanto a temperatura dos reagentes aumentava gradualmente para 40°C. A mistura resultante foi agitada a 70°C por 5 horas e o pH da mistura de reação foi mantido a 11,0-11,5 usando NaOH 50%. Aos reagentes foi adicionada solução de NaOH (50 %, 9 g). A mistura resultante foi agitada a 75°C por 3 horas e água foi adicionada para reduzir a viscosidade dos materiais em diferentes ocasiões. O material foi então resfriado a 25-30°C e o pH foi ajustado a 8,0-9,0 usando HCl concentrado. O produto tinha 12,2% de sólidos. A estrutura foi confirmada com análise por ¹³C-RMN e a razão de unidades de vinilamina de polivinilamina para a acrilamida e ácido acrílico foi determinada como sendo de 60 : 32 : 8. ¹³C- RMN (D₂O,

75,5Hz): a razão integrada de ppm 180(-CONH-) e ppm 183 (-COOH-) iguala 4:1.

EXEMPLO 3. Aduto de adição de Michael de polivinilamina usando maleato de dimetila e acrilamida

[0072] Uma solução de polivinilamina (resina de resistência a seco Hercobond® 6363, 500 g, 12% de sólidos ativos, disponível da Hercules Incorporated) foi adicionada a um frasco de reação de 1L tendo seu pH ajustado para 9,5 usando NaOH 50%. Maleato de dimetila (11 g) foi adicionado em gotas em temperatura ambiente em 10 minutos, seguido pela adição de acrilamida (50 %, 76 g). A mistura resultante foi agitada a 24°C por 1 hora e o pH da mistura de reação foi ajustado a 11,2-11,5 por adição de 25 g de NaOH 50%. A mistura resultante foi agitada a 50°C por 3 horas e 70°C por 2 horas e água foi adicionada para reduzir a viscosidade dos materiais em diferentes ocasiões. Após resfriamento, o pH foi ajustado para 9,0 para fornecer o produto tendo 12,3 % de sólidos. A razão de unidades de vinilamina de polivinilamina, ácido maléico e acrilamida foi determinado como sendo 50:15:35.

EXEMPLO 4. Aduto de adição de Michael de polivinilamina usando maleato de dimetila e acrilamida

[0073] Uma solução de polivinilamina (Hercobond® 6363, 500 g, 12% de sólidos ativos) foi adicionada a um frasco de reação de 1L tendo seu pH ajustado para 9,5 usando NaOH 50%. Maleato de dimetila (30 g) foi adicionado em gotas em temperatura ambiente em 10 minutos, seguido pela adição de acrilamida (50 %, 60 g). A mistura resultante foi agitada a 24°C por 1 hora e o pH da mistura de reação foi ajustado a 11,2-11,5 por adição de 25 g de NaOH 50%. A mistura resultante foi agitada a 50°C por 3 horas e 70°C por 2 horas e água foi adicionada para reduzir a viscosidade dos materiais em diferentes ocasiões. Após resfriamento, o pH foi ajustado para 9,0 para fornecer

o produto tendo 5,5 % de sólidos. A razão de unidades de vinilamina de polivinilamina, ácido maléico e acrilamida foi determinado como sendo 50:25:25.

EXEMPLO 5. Aduto de adição de Michael de polivinilamina com acrilato de metila e um produto hidrolisado

[0074] Uma solução de polivinilamina (resina de resistência a seco Hercobond® 6363, 100 g, 12% de sólidos ativos, disponível da Hercules Incorporated) foi adicionada a um frasco de reação de 250 ml tendo seu pH ajustado para 9,5 usando NaOH 50%. Acrilato de metila (6 g) foi adicionado em gotas em temperatura ambiente em 20 minutos enquanto o pH era mantido a 9,0 – 9,5. A mistura resultante foi agitada a 24°C, pH 9,5 por 2 horas e o pH da mistura de reação foi ajustado a 11,0 usando a solução de NaOH 50%. A mistura resultante foi agitada a 50°C por 3 horas. Após resfriamento, o pH foi ajustado a 9.0.

EXEMPLO 6. Propriedades químicas e físicas dos adutos

[0075] Os quatro adutos de adição de Michael foram sintetizados como descrito nos Exemplos 1-4. Nos três primeiros casos (ver Tabela I abaixo), viscosidades dos adutos são reduzidas comparadas com a de polivinilamina de partida. No entanto, a viscosidade do aduto no Exemplo 4 foi a única que aumentou. As viscosidades permanecem substancialmente inalteradas após 30 dias a um pH de cerca de 8 a 11. As densidades de carga dos adutos decrescem e variam com o grupo funcional adicionado e dependem se o produto foi anfotérico ou catiônico. A acrilamida residual dos adutos foi de 30-70 ppm mas não pôde ser detectada após tratamento do produto final com 1% N₂S₂O₅.

TABELA I. Propriedades químicas e físicas dos Adutos

	Estrutura baseada na fórmula A	Composição química	BV (5%) (cPs)	Densidade de carga (pH = 7)	Acrilamida residual (ppm)
Exemplo 1	$R_1, R_2 = H, X = CO-NH_2$	catiônica	22	4,7	32
Exemplo 2	$R_1, R_2 = H, X = COOH$ ou $CO-NH_2$	anfotérica	22	2,6	97
Exemplo 3	$R_1 = COOH$ ou $H, R_2 = H, X = COOH$ ou $CONH_2$	anfotérica	43	2,2	78
Exemplo 4	$R_1 = COOH$ ou $H, R_2 = H, X = COOH$ ou $CONH_2$	anfotérica	156	-0,48	143
Hercobond® 6363		catiônica	70	8,2	nada

EXEMPLO 7. Avaliações para aplicação na fabricação de papel

[0076] Resistências a seco de papéis feitos a partir de adutos de adição de Michael de polivinilamina preparados nos exemplos acima foram comparados com resistências a seco de papel feitos com produtos de referência resina de resistência a seco Hercobond® 6363 (polivinilamina), disponível da Hercules Incorporated e resina de resistência a seco Hercobond® 6350 (um homopolímero de N-vinilformamida contendo 50% N-vinilformamida e 50% polivinilamina, disponível da Hercules Incorporated). Além disso, as resistências a seco foram comparadas a papéis sem aditivo de resistência (branco).

[0077] O papel para embalagem foi feito usando uma máquina de fabricação de papel. A polpa de papel era um meio 100 % reciclado, JSSC/JAX, com 50 ppm de dureza, 25 ppm de alcalinidade, 2,5% GPC D15F e 1996uS/cm de condutividade. O pH do sistema era 7.0 e o grau de desaguamento da polpa foi de 351 CSF (Canadian Standard Freeness) com temperatura da massa (stock temperature) de 52°C. O peso base foi de 45,4 kg/resma (100 lbs / resma) (24X36-500). Os adutos de adição de Michael que funcionam como agentes de resistência a seco foram adicionados ao lado úmido da máquina de fabricação de papel no nível de 0,1 % em peso vs. polpa de papel seca. O papel foi curado a 80°C por 0,5 hr. Resistência a tração a seco, esticamento a seco, rasgamento a seco, resistência ao esmagamento de anel, e resistência ao arrebentamento ou estouro (ensaio de Mullen) foram usados para medir os efeitos de resistência a seco.

[0078] Os resultados do teste de resistência a seco são mostrados abaixo na Tabela II. O desempenho das composições de resina foi expresso como um aumento percentual em relação à resistência a seco de papel feito sem aditivos.

TABELA II: Resultados da resistência a seco dos Exemplos

	Tração a seco	Esticamento a seco	Rasgarimento a seco	Arrebentamento de Mullen	Esmagamento de anel
Exemplo 1	108	106	120	111	111
Exemplo 2	101	100	106	107	103
Exemplo 3	102	103	108	109	103
Exemplo 4	104	110	119	113	105
Hercobond® 6363	107	100	111	110	108
Hercobond® 6350	106	103	112	120	110

[0079] Eficiência de drenagem e propriedades floculantes dos adutos de polivinilamina são também comparados com resinas de resistência a seco Hercobond®6363 e Hercobond® 6350 e o branco usando o Método de teste de grau de desaguamento Canada (Canada Freeness Test method). As turbidezes dos filtrados foram, também, medidas para estimar a propriedade de floculação dos polímeros. Os resultados da avaliação são resumidos na Tabela III.

TABELA III. Resultados de Drenagem e Floculação dos Exemplos

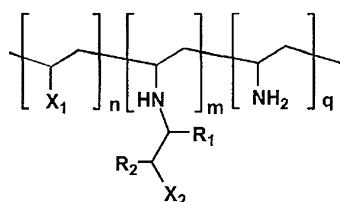
	turbidez	Grau de desaguamento	Drenagem em comparação com o branco (%)
Branco	57	409	100
Exemplo 1	42	447	109
Exemplo 2	50	443	108
Exemplo 3	51	429	105
Exemplo 4	48	454	110

	turbidez	Grau de desaguamento	Drenagem em comparação com o branco (%)
Hercobond® 6363	45	476	117
Hercobond® 6350	46	450	110

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para conferir resistência a seco em produtos de papel, conferir resistência a úmido em produtos de papel, conferir propriedade adesiva de crepagem em produtos de papel, conferir propriedade adesiva em produtos de papel e/ou para auxiliar a drenagem ou a retenção na fabricação de papel, caracterizado pelo fato de que comprehende

adicionar um aduto de adição de Michael, que é obtido por adição de Michael de um polímero de vinilamina com um composto que tem uma ligação α,β -insaturada conjugada a um grupo de retirada de elétrons, o referido aduto compreendendo a fórmula



em que X_1 é selecionado no grupo que consiste em carboxila, carboxamida, hidroxila, amina, alquilamina, alcanoxila, alquenila, alquinila, nitro e ciano, X_2 é selecionado do grupo que consiste em grupos carboxila, carboxamida, amina, acetoxila, alquenila, alquinila, nitro e ciano ou X_2 é $\text{Y}-\text{R}^3$, em que Y é selecionado do grupo que consiste em grupos carbonila, carboxila, carboxamida, sulfonamida, sulfonimida, sulfonila, fosfonila e NH e R^3 é selecionado do grupo que consiste em H , OH , NH_2 , SH e C_1-C_5 alquila e C_6-C_{22} alquila, R_1 e R_2 podem ser iguais ou diferentes e são selecionados no grupo que consiste em H , alquila, alquenila, alquinila, carbonila, carboxila, e carboxamida, m , n e q são inteiros positivos, representando números de sua unidade repetitiva distribuída no polímero de maneira aleatória, $m+q$ fica na faixa de 2 000 a 20 000, $m/(m+q)$ fica na faixa de 2/100 a 95/100 e n é um número inteiro positivo de 0 a 18 000,

e em que a acrilamida é utilizada na reação de adição em

uma razão molar de acrilamida para as unidades repetitivas de vinilamina superior a 0,05 e inferior a 1,

a um papel,

em que o referido aduto é preparado pela dissolução de uma polivinilamina em um meio reacional, e reagir por um período de 2-5 horas a polivinilamina dissolvida sob condições alcalinas em uma temperatura reacional de 10°C-90°C com um composto tendo pelo menos uma ligação insaturada conjugada a um grupo aceptor de elétrons.

2. Uso de um aduto de adição de Michael como definido na reivindicação 1 preparado pela dissolução de uma polivinilamina em um meio reacional, e reagir por um período de 2-5 horas a polivinilamina dissolvida sob condições alcalinas em uma temperatura reacional de 10°C-90°C com um composto tendo pelo menos uma ligação insaturada conjugada a um grupo aceptor de elétrons, caracterizado pelo fato de que é como uma resina de resistência a seco para produtos de papel, uma resina de resistência a úmido para produtos de papel, um adesivo de crepagem, um adesivo e/ou um auxiliar de drenagem ou auxiliar de retenção para fabricação de papel.