

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2005.12.22	(73) Titular(es): HERCULES INCORPORATED 1313 N. MARKET STREET, HERCULES PLAZA WILMINGTON, DELAWARE 19894-0001 US
(30) Prioridade(s): 2005.06.24 US 693855 P 2005.12.21 US 313519	
(43) Data de publicação do pedido: 2008.03.05	(72) Inventor(es): ROBERT A. GELMAN US ERIN A. S. DOHERTY US
(45) Data e BPI da concessão: 2010.09.01 219/2010	(74) Mandatário: JOSÉ EDUARDO LOPES VIEIRA DE SAMPAIO R DO SALITRE 195 RC DTO 1250-199 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **RETENÇÃO E DRENAGEM MELHORADAS NO FABRICO DE PAPEL**

(57) Resumo:

É APRESENTADO UM PROCESSO PARA MELHORAR A RETENÇÃO E A DRENAGEM NUM PROCESSO DE FABRICO DE PAPEL. O PROCESSO PROPORCIONA A ADIÇÃO DE UM POLÍMERO ASSOCIATIVO, UM SEGUNDO COMPONENTE E, OPCIONALMENTE, UM MATERIAL SILICIOSO AO SLURRY DO FABRICO DE PAPEL. ADICIONALMENTE, É APRESENTADA UMA COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO UM POLÍMERO ASSOCIATIVO, E UM SEGUNDO COMPONENTE E, OPCIONALMENTE, COMPREENDENDO AINDA FIBRA DE CELULOSE.

RESUMO

Retenção e drenagem melhoradas no fabrico de papel

É apresentado um processo para melhorar a retenção e a drenagem num processo de fabrico de papel. O processo proporciona a adição de um polímero associativo, um segundo componente e, opcionalmente, um material silicioso ao slurry do fabrico de papel. Adicionalmente, é apresentada uma composição compreendendo um polímero associativo, e um segundo componente e, opcionalmente, compreendendo ainda fibra de celulose.

DESCRIÇÃO

Retenção e drenagem melhoradas no fabrico de papel

REFERÊNCIA CRUZADA ÀS APLICAÇÕES RELACIONADAS

Este pedido reclama o benefício do Pedido Provisório dos EUA nº 60/693,855, arquivado em 24 de Junho de 2006, cujo conteúdo total é aqui incorporado por referência.

CAMPO DO INVENTO

O invento refere-se a um processo para preparar um polímero associativo hidrossolúvel e à utilização do polímero como uma ajuda à retenção e / ou drenagem num processo de fabrico de papel.

ENQUADRAMENTO

A retenção e a drenagem são um aspecto importante no fabrico de papel. Sabe-se que certos materiais podem proporcionar melhores propriedades de retenção e / ou drenagem na produção do papel e do cartão.

O fabrico de folhas de fibra celulósica, particularmente papel e cartão, inclui o seguinte: 1) produzir um slurry aquoso de fibra celulósica que também pode conter aditivos ou pigmentos minerais inorgânicos; 2) depositar este slurry numa rede ou tecido de fabrico de papel em movimento; e 3) formar uma folha a partir dos componentes sólidos do slurry drenando a água.

O que foi mencionado acima é seguido pela prensagem e secagem da folha para remover mais água. São muitas vezes adicionados produtos químicos orgânicos e inorgânicos ao slurry antes do passo de formação a folha para tornar o processo de fabrico de papel menos dispendioso, mais rápido, e / ou para obter propriedades específicas no produto de papel final.

A indústria do papel procura melhorar continuamente a qualidade do papel, aumentar a produtividade, e reduzir os custos de produção. Os produtos químicos são muitas vezes adicionados ao slurry fibroso antes deste chegar à rede ou tecido de fabrico de papel para melhorar a drenagem / remoção da água e a retenção de sólidos; estes produtos químicos são chamados auxiliares de retenção e / ou drenagem.

A drenagem ou remoção da água do slurry fibroso na rede ou tecido de fabrico de papel é, muitas vezes, o passo limitador para se aumentarem as velocidades das máquinas de papel. A melhor remoção da água pode também resultar numa folha mais seca nas secções de prensa e de secagem, resultando num menor consumo de energia. Para além disso, uma vez que a drenagem ou remoção da água é a fase no processo de fabrico de papel que determina muitas propriedades finais da folha, os auxiliares de retenção e drenagem podem ter um impacto nas atributos de desempenho da folha de papel final.

No que diz respeito aos sólidos, os auxiliares de retenção são usados, no fabrico de papel, para aumentar a retenção de sólidos fibrosos finos na teia durante o processo turbulento de drenagem e formação da folha contínua de papel. Sem uma retenção adequada dos sólidos finos, estes perdem-se, quer para o efluente do moinho, ou acumulam-se bastante no ciclo de recirculação da água branca, provocando a potencial formação de depósitos. Além disso, a retenção insuficiente aumenta os

custos dos fabricantes de papel devido à perda de aditivos destinados a serem absorvidos pela fibra. Os aditivos podem fornecer opacidade, resistência, calibração ou outras propriedades desejáveis ao papel.

Os polímeros hidrossolúveis com elevado peso molecular, com uma carga catiónica ou aniónica, têm sido usados normalmente como auxiliares de retenção e drenagem. A eficácia dos polímeros ou copolímeros usados irá variar em função do tipo de monómeros a partir dos quais são compostos, do arranjo dos monómeros na matriz de polímero, do peso molecular da molécula sintetizada, e do processo de preparação.

O desenvolvimento recente de micropartículas inorgânicas, quando usadas com auxiliares de retenção e de drenagem, em combinação com polímeros hidrossolúveis com elevado peso molecular, revelaram um melhor desempenho de retenção e de drenagem quando comparados com os convencionais polímeros hidrossolúveis com elevado peso molecular. As patentes US nº 4,294,885 e 4,388,150 apresentam a utilização da polímeros de amido com sílica coloidal. A utilização de partículas inorgânicas com copolímeros lineares de acrilamida é conhecida na técnica. Patentes recentes apresentam a utilização destas partículas inorgânicas com polímeros aniónicos hidrossolúveis (US 6,454,962) ou materiais específicos com ligações transversais (US 6,454,902, US 6,254,439 e US 6,616,806).

As patentes US Nº 4,643,801 e 4,050,954 apresentam a utilização de um ligante coacervado de amido catiónico, sílica coloidal e polímero aniónico. A patente US Nº 4,753,410 apresenta a floculação da composição de fabrico da polpa com um floculante catiónico com elevado peso molecular, induzindo o cisalhamento na composição de fabrico floculada, introduzindo então argila de bentonite na composição de fabrico.

Verificou-se recentemente que os copolímeros hidrossolúveis preparados sob determinadas condições apresentam características físicas únicas. Estes polímeros são preparados sem agentes químicos com ligações transversais. Para além disso, os copolímeros proporcionam uma actividade não prevista em determinadas aplicações, incluindo aplicações de fabrico de papel, tal como os auxiliares de retenção e de drenagem. Os copolímeros aniónicos que apresentam as características únicas foram reveladas na patente WO 03/050152 A1, cujo conteúdo total é aqui incorporado como referência. Os copolímeros catiónico e anfotérico que apresentam as características únicas foram apresentados no requerimento de patente US 2004/0143039 A1 correspondendo à WO 2004/052492, cujo conteúdo total é aqui incorporado como referência.

No entanto, existe ainda a necessidade de melhorar o desempenho da drenagem e da retenção.

RESUMO DO INVENTO

É apresentado um processo para preparar um polímero associativo hidrossolúvel. O processo proporciona um polímero associativo melhorado, no qual o polímero melhorado é proporcionado pela escolha do iniciador de radicais livres.

Além disso, é apresentada a utilização do polímero associativo para proporcionar uma melhor retenção e drenagem no processo de fabrico de papel.

DESCRIÇÃO DETALHADA DO INVENTO

O presente invento proporciona um processo para preparar um melhor copolímero hidrossolúvel sob determinadas condições

(de agora em diante referido como "polímero associativo"). O processo do invento é tal como está definido na reivindicação 1. Verificou-se, surpreendentemente, que a escolha cuidadosa do iniciador de radicais livres pode resultar num melhor desempenho de retenção e drenagem, superior ao conhecido na técnica.

Também se verificou, algo surpreendentemente, que quando o processo para formar o polímero associativo é executado suando uma sequência de passos de iniciação que estão dependentes da relativa finalização da reacção de polimerização, o desempenho dos auxiliares de retenção e drenagem pode ser melhorado.

O presente invento proporciona igualmente a utilização do polímero associativo como auxiliar de retenção e / ou drenagem num processo de fabrico de papel.

Verificou-se que a utilização do polímero associativo como auxiliar de retenção e drenagem tem um impacto no desempenho de outros aditivos no sistema de fabrico de papel. A melhor retenção e / ou drenagem pode ter um impacto quer directo quer indirecto. O impacto directo refere-se ao auxiliar de retenção e drenagem actuar para reter o aditivo. Um impacto indirecto refere-se à eficácia do auxiliar de retenção e drenagem para reter o enchimento e finos aos quais o aditivo é ligado por meios físicos ou químicos. Assim, aumentando a quantidade de enchimento ou finos retidos na folha, a quantidade de aditivo retido aumenta de forma concomitante. O termo enchimento refere-se a materiais particulados, normalmente de natureza inorgânica, que são adicionados ao slurry de polpa celulósica para proporcionar determinados atributos, ou para ser um substituto com um custo inferior de uma parte da fibra de celulose. A sua dimensão relativamente pequena, na ordem dos 0,2 a 10 micrómetros, baixo factor de forma e natureza química

resultam no facto de não serem absorvidos nas fibras grandes, mesmo assim pequenas para serem retidas na rede de fibra que é a folha de papel. O termo "finos" refere-se a pequenas fibras ou fibrilas de celulose, normalmente com um comprimento inferior a 0,2 mm e / ou que possam atravessar um ecrã com uma dimensão de malha de 200.

Uma vez que a utilização do auxiliar de retenção e drenagem aumenta a quantidade de aditivos retidos na folha, o efeito do aditivo aumenta. Isto proporciona, ou uma melhoria das propriedades, proporcionando uma folha com um maior atributo de desempenho, ou permite que o fabricante de papel reduza a quantidade de aditivo adicionado ao sistema, reduzindo o custo do produto. Além disso, a quantidade destes materiais na água de recirculação, ou água branca, usada no sistema de fabrico de papel, diminui. Este nível reduzido de material, que sob determinadas condições pode ser considerado como um contaminante indesejável, pode proporcionar um processo de fabrico de papel mais eficiente, ou reduzir a necessidade de renovadores ou outros materiais adicionados para controlar o nível de material indesejável.

O termo aditivo, tal como é usado acima, refere-se a materiais adicionados ao slurry de papel para proporcionar atributos específicos ao papel e / ou melhorar a eficiência do processo de fabrico de papel. Estes materiais incluem, mas não lhe estão limitados, a agentes de calibração, resinas húmidas de resistência, resinas secas de resistência, amido e derivados de amido, corantes, agentes de controlo de contaminantes, agentes anti-espuma e biocidas.

A escolha do iniciador de radical livre tem um impacto significativo nas propriedades de desempenho do polímero. Sem estar limitado por qualquer teoria, acredita-se que a natureza

química do iniciador pode ter um impacto na velocidade à qual os radicais livres são formados e / ou na reactividade relativa do iniciador. Isto, por seu lado, pode influenciar a massa molar, a composição do copolímero e outros atributos físicos do polímero. Além disso, a natureza hidrófoba do iniciador, a velocidade à qual os radicais livres são formados e / ou a reactividade relativa do iniciador podem influenciar a quantidade de iniciador usado, o que, por seu lado, pode afectar a massa molar e / ou outros atributos físicos do polímero.

Os iniciadores térmicos são um grupo de materiais que se decompõem a uma temperatura características para formar um radical livre que irá iniciar a polimerização do monómero etilénicamente insaturado, alguns dos quais são também conhecidos como vinilo, alilo, ou monómeros acrílicos. Estes materiais são do tipo mais comum de iniciadores em utilização comercial. Os iniciadores térmicos incluem, mas não lhe estão limitados, os peróxidos, persulfatos, e compostos azo. Os materiais de peróxido do exemplo incluem, mas não lhe estão limitados, o peróxido de benzoílo, peróxido de lauroil, t-butilperóxido, t-butil hidroperóxido, e semelhante e suas misturas. Os materiais de persulfato do exemplo incluem, mas não lhe estão limitados, o persulfato de amónia, o persulfato de potássio, e suas misturas e semelhante. Os compostos azo do exemplo incluem, mas não lhe estão limitados, o 2,2-azobis(2-metilproprionitrilo), também conhecido como azobisisobutilenonitrilo ou AIBN; 4,4'-azobis (ácido cianovalérico); 1-1' azobis(ciclohexanocarbonitrilo), suas misturas e semelhante. De acordo com o presente invento, o peróxido de lauroil é usado como iniciador.

O polímero associativo proporcionado pelo presente processo inventivo pode ser descrito como segue:

Uma composição de copolímero hidrossolúvel compreendendo a fórmula:



em que B é um segmento de polímero não iónico formado pela polimerização de um ou mais monómeros não iónicos etilenicamente insaturados; F é um segmento aniónico, catiónico ou uma combinação de segmentos de polímero aniónico e catiónico formados pela polimerização de um ou mais monómeros aniónicos e / ou catiónicos etilenicamente insaturados; a relação molar em percentagem entre B:F está compreendida entre 95:5 a 5:95; e o copolímero hidrossolúvel é preparado através de uma técnica de polimerização de emulsão água em óleo que utiliza pelo menos um agente tensioactivo de emulsificação consistindo em pelo menos um agente tensioactivo de polímero não iónico dibloco ou tribloco no qual a relação do pelo menos um agente tensioactivo dibloco ou tribloco com o monómero é de pelo menos cerca de 3:100 e no qual a técnica de polimerização de emulsão água em óleo compreende os passos de: a) preparação de uma solução aquosa de monómeros, b) colocação em contacto da solução aquosa com um líquido de hidrocarbonetos contendo um agente tensioactivo ou uma mistura de agentes tensioactivos para formar um emulsão inversa, c) provocação da polimerização do monómero na emulsão por polimerização de radicais livres pela utilização de peróxido de lauroil como iniciador num intervalo de pH compreendido entre cerca de 2 e cerca de menos de 7.

Numa forma de realização preferida, o iniciador é o peróxido de lauroil em combinação com outro iniciador térmico.

Noutra forma de realização preferida do invento, o iniciador é adicionado em intervalos específicos durante a realização de polimerização, sendo adicionados, de preferência, uma ou mais alíquotas adicionais de iniciador quando a reacção está completa entre cerca de 40% a cerca de 80%.

Noutra forma de realização do invento, o iniciador é adicionado em intervalos específicos durante a realização de polimerização, sendo adicionados, de preferência, pelo menos uma ou mais alíquotas adicionais de iniciador quando a reacção está completa entre cerca de 5% a 90%.

Noutra forma ainda de realização do invento, o iniciador é adicionado em intervalos específicos durante a realização de polimerização, sendo adicionados, de preferência, pelo menos duas alíquotas adicionais de iniciador durante a reacção de polimerização quando a reacção está completa entre cerca de 5% a 90%.

O polímero associativo pode ser um copolímero aniónico. O copolímero aniónico é caracterizado por a sua constante de Huggins (k'), determinada com uma concentração entre 0,0025% em peso a 0,025% em peso do copolímero em 0,01 M de NaCl, ser superior a 0,75 e ter um módulo de conservação (G') para uma solução de copolímeros activos de 1,5% em peso a 6,3 Hz superior a 75 Pa. Numa forma de realização do invento, o módulo de conservação (G') para uma solução de copolímeros activos de 1,5% em peso a 6,3 Hz está compreendida entre 75 Pa e 170 Pa.

O polímero associativo pode ser um copolímero catiónico. O copolímero catiónico é caracterizado por a sua constante de Huggins (k'), determinada com uma concentração entre 0,0025% em peso a 0,025% em peso do copolímero em 0,01 M de NaCl, ser

superior a 0,75. Espera-se que o copolímero catiónico tenha um modo de armazenamento (G') para uma solução de copolímeros activos de 1,5% em peso a 6,3 Hz superior a 30 Pa.

O polímero associativo pode ser um copolímero anfotérico. O copolímero anfotérico é caracterizado por a sua constante de Huggins (k'), determinada com uma concentração entre 0,0025% em peso a 0,025% em peso do copolímero em 0,01 M de NaCl, ser superior a 0,5. Espera-se que o copolímero catiónico tenha um modo de armazenamento (G') para uma solução de copolímeros activos de 1,5% em peso a 6,3 Hz superior a 30 Pa.

A polimerização da emulsão inversa é um processo químico standard para preparar polímeros ou copolímeros hidrossolúveis com elevado peso molecular. Em geral, um processo de polimerização da emulsão inversa é conduzida 1) preparando uma solução aquosa de monómeros, 2) colocando em contacto a solução aquosa com um líquido de hidrocarbonetos contendo agentes tensioactivos de emulsificação adequados, ou uma mistura de tensioactivos para formar uma emulsão de monómero inversa, 3) sujeitando a emulsão de monómero à polimerização de radical livre e, opcionalmente 4) adicionando um tensioactivo portador para aumentar a inversão da emulsão quando adicionada à água.

Os polímeros de emulsão inversa são normalmente polímeros hidrossolúveis baseados em monómeros iónicos e não iónicos. Os polímeros contendo dois ou mais monómeros ("copolímeros") podem ser preparados pelo mesmo processo. Estes co-monómeros podem ser aniónicos, catiónicos, zwitteriónicos, não iónicos ou uma combinação destes.

Os monómeros não iónicos típicos incluem, mas não lhe estão limitados, a acrilamida; a metacrilamida; a N-alquilacrilamidas, tais como a N-metilacrilamida; N,N-dialquilaquilamidas, tais como a N,N-dimetilacrilamida;

metilacrilato, metilmetacrilato; acrilonitrilo, N-vinilmetilacetamida, N-vinil formamida, N-vinil metil formamida, acetato de vinilo, N-vinil pirrolidona; hidroxialquil(met)acrilatos) tais como o hidroxietil(met)acrilato ou hidroxipropil(met)acrilato; misturas destes e semelhante.

Os monómeros aniônicos do exemplo incluem, mas não lhe estão limitados, a ácidos e sais livres de: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico; ácido itacónico, ácido acrilamidoglicólico; ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico; ácido 3-aliloxi-2-hidroxi-1-propanosulfónico; ácido estirenosulfónico; ácido vinilsulfónico; ácido vinilfosfónico; ácido 2-acrilamido-2-metilpropanofosfónico; suas misturas e semelhante.

Os monómeros catiónicos do exemplo incluem, mas não lhe estão limitados, a monómeros catiónicos etilenicamente insaturados, tais como as bases livres ou sais de: halogéneos de dialildialquilamonio, tais como o cloreto de dialildimetilamónio; os (met)acrilatos de compostos dialquilaminoalquil, tais como o dimetilaminoetil(met)acrilato, dietilaminoetil(met)acrilato, dimetilaminopropil(met)acrilato, 2-hidroxidimetilaminopropil(met)acrilato, aminoetil(met)acrilato, e os seus e quaternários; o N,N-dialquilaminoalquilmetacrilamidas, tais como a N,N-dimetilaminoetilacrilamida, e os seus sais e quaternários e suas misturas e semelhante.

Os co-monómeros podem estar presentes em qualquer relação. O polímero associativo resultante pode ser não iónico, catiónico, aniónico ou anfotérico (contém carga aniónica e catiónica).

Numa forma de realização, o polímero associativo pode ser um copolímero aniónico, com uma relação molar entre o monómero não iónico e o monómero aniónico (B:F da fórmula 1) compreendida num intervalo entre 95:5 a 5:95, de preferência o intervalo está compreendido entre cerca de 75:25 a cerca de 25:75 e ainda mais preferivelmente o intervalo está compreendido entre cerca de 65:35 a cerca de 35:65 e o mais preferível entre cerca de 60:40 a cerca de 40:60. Neste aspecto, as percentagens molares de B e F têm de somar 100%. Deve entender-se que pode estar presente mais do que um tipo do monómero não iónico na Fórmula 1. Deve também entender-se que pode estar presente mais do que um tipo de monómero aniónico na Fórmula 1.

Numa fórmula preferida do invento, o polímero associativo é um co-polímero aniónico, é definido pela fórmula 1 em que B, o segmento de polímero não iónico, é a unidade de repetição formada após a polimerização da acrilamida; e F, o segmento de polímero aniónico, é a unidade de repetição formada após a polimerização de um sal ou ácido livre do ácido acrílico e a relação molar, em percentagem, entre B:F está compreendida entre cerca de 75:25 a cerca de 25:75.

As características físicas do polímero associativo, quando é um copolímero aniónico, são únicas pelo facto da constante de Huggings (k') tal como determinada em 0,01 M de NaCl, ser superior a 0,75, e o módulo de conservação (G') para uma solução de polímeros activos de 1,5% em peso a 6,3 Hz ser superior a 75 Pa, de preferência superior a 90 Pa e a ainda mais preferivelmente superior a 105 Pa. A constante de Huggins é superior a 0,75, de preferência superior a 0,9 e ainda mais preferivelmente superior a 1,0.

O polímero associativo pode ser um copolímero catiónico, com uma relação molar entre o monómero não iónico e o monómero catiónico (B:F da Fórmula 1) compreendida no intervalo entre 99:1 a 50:50 ou 95:5 a 50:50, ou 95:5 a 75:25, ou 90:10 a 60:40, de preferência o intervalo está compreendido entre cerca de 85:15 a cerca de 60:40 e ainda mais preferivelmente o intervalo está compreendido entre cerca de 80:20 a cerca de 50:50. Neste aspecto, as percentagens molares de B e F devem somar 100%. Deve entender-se que pode estar presente mais do que um tipo de monómero não iónico na Fórmula 1. Deve também entender-se que pode estar presente mais do que um tipo de monómero catiónico na Fórmula 1.

O polímero associativo pode ser copolímeros anfotéricos da Fórmula 1, com a percentagem molar mínima de cada um dos monómeros aniónico, catiónico e não iónico inferior a 1% da quantidade total de monómero usada para formar o copolímero. A quantidade máxima de monómero não iónico, aniónico ou catiónico é de 98% da quantidade total de monómero usada para formar o copolímero. De preferência, a quantidade mínima de qualquer um dos monómeros aniónico, catiónico e não iónico é de 5%, mais preferivelmente a quantidade mínima de qualquer um dos monómeros aniónico, catiónico e não iónico é de 7% e ainda mais preferivelmente a quantidade mínima de qualquer um dos monómeros aniónico catiónico e não iónico é de 10% da quantidade total de monómero usada para formar o copolímero. Neste aspecto, as percentagens molares do monómero aniónico, catiónico e não iónico deve somar 100%. Deve entender-se que pode estar presente mais do que um tipo de monómero não iónico na Fórmula 1, e mais do que um tipo de monómero catiónico pode estar presente na Fórmula 1, e mais do que um tipo de monómero aniónico pode estar presente na Fórmula 1.

As características físicas do polímero associativo, quando é um copolímero aniónico ou anfotérico são únicas pelo facto da constante de Huggins (k'), tal como determinada em 0,01 M de NaCl, ser superior a 0,5. Prevê-se que o módulo de conservação (G') de uma solução de polímeros activos de 1,5% a 6,3 Hz para o copolímero catiónico ou anfotérico seja superior a 30 Pa, de preferência superior a 50 Pa. A constante de Huggins é superior a 0,5, de preferência superior a 0,6 ou superior a 0,75 ou superior a 0,9 ou superior a 1,0.

O tensioactivo de emulsificação ou mistura de tensioactivos usada num sistema de polimerização da emulsão inversa pode ter um efeito importante, quer no processo de fabrico, quer no produto resultante. Os tensioactivos usados nos sistemas de polimerização por emulsão são conhecidos dos que têm experiência na técnica. Estes tensioactivos têm um intervalo de valores de equilíbrio hidrófilo lipofílico dependentes da composição global do tensioactivo. Podem ser usados um ou mais tensioactivos de emulsificação. Os tensioactivos de emulsificação dos produtos de polimerização que são usados para produzir o polímero associativo incluem pelo menos um tensioactivo de polímero dibloco ou tribloco. Sabe-se que estes tensioactivos são estabilizadores de emulsificação altamente efectivos. A escolha e a quantidade dos tensioactivos de emulsificação são seleccionadas de modo a produzir uma emulsão de monómero inversa para polimerização.

Os tensioactivos de emulsificação de polímero dibloco ou tribloco são usados para proporcionar materiais únicos. Quando os tensioactivos de emulsificação de polímero dibloco e tribloco são usados na quantidade necessária, resultam polímeros únicos apresentando características únicas, tal como está descrito na patente WO 03/050 152 A1 e US 2004/0143039A1,

cujo inteiro conteúdo é aqui incorporado como referência. Os tensioactivos de polímero dibloco e tribloco, incluem, mas não lhe estão limitados, os copolímeros dibloco ou tribloco com base em derivados de poliéster de ácidos gordos e óxido de polietileno, tal como o Hypermer® B246SF, um produto da Uniquema, Newcastle, DE; os copolímeros dibloco e tribloco baseados no anidrido succínico poliisobutileno e óxido de polietileno; produtos de reacção do óxido de etileno e óxido de propileno com a etilenodiamina; misturas dos antecedentes e semelhante. De preferência, os copolímeros dibloco e tribloco baseiam-se nos derivados de poliéster dos ácido gordos e ácido de polietileno. Quando é usado um tensioactivo tribloco, é preferível que o tribloco contenha duas zonas hidrófobas e uma zona hidrófila, isto é hidrófoba - hidrófila - hidrófoba. De preferência, são escolhidos um ou mais tensioactivos para se obter um valor de equilíbrio hidrófilo lipofílico específico.

A quantidade (com base na percentagem em peso) de tensioactivos dibloco ou tribloco está dependente da quantidade de monómero usada para formar o polímero associativo. A relação entre o tensioactivo dibloco ou tribloco e o monómero é de pelo menos cerca de 3 para 100. A relação entre o tensioactivo dibloco ou tribloco e o monómero pode ser superior a 3 para 100 e é, pelo menos, de cerca de 4 para 100 e, mais preferivelmente, de 5 para 100 e ainda mais preferivelmente de cerca de 6 para 100. O tensioactivo dibloco ou tribloco é o principal tensioactivo do sistema de emulsificação.

Pode ser adicionado um tensioactivo de emulsificação secundário para facilitar o manuseamento e processamento, para melhorar a estabilidade da emulsão ou para alterar a viscosidade da emulsão. Exemplos de tensioactivos de emulsificação secundários incluem, mas não lhe estão limitados,

os ésteres de ácido gordo de sorbitano, tal como o monooleato de sorbitano, um exemplo sendo o Atlas G-946, um produto da Uniqema, Newcastle, DE; ésteres de ácido gordo de sorbitano etoxilado, ésteres de ácido gordo de sorbitano polietoxilado, os adutores de alquilfenóis de óxido de etileno e / ou óxido de propileno; os adutores de óxido de etileno e / ou óxido de propileno de álcoois ou ácidos gordos de cadeia longa; copolímeros de bloco misturados de óxido de etileno / óxido de propileno; alcanolamidas; sulfosuccinatos, e suas misturas e semelhante.

A polimerização da emulsão inversa pode ser executada de uma forma conhecida dos que têm experiência na técnica. Podem ser encontrados exemplos, entre outras referências em Allcock e Lampe, *Contemporary Polymer Chemistry*, (Englewood Cliffs, New Jersey, PRENTICE-HALL) capítulos 3 - 5.

Tal como é executado na técnica, a polimerização de uma emulsão inversa é iniciada usando um ou mais tipos de iniciadores. Convencionalmente, o iniciador é adicionado e a reação continua, muitas vezes com uma reação exotérmica, ao longo de um período de horas. Esta introdução única do iniciador dá início à reação, que continua até que todos os radicais sejam consumidos. No momento em que a reação termina, a maior parte do monómero (superior a 95%) foi incorporada no polímero. No entanto, pode haver monómero residual presente em níveis na ordem das dezenas de milhares de ppm numa base molar. É adicionada uma segunda alíquota, por vezes maior, de iniciador para polimerizar um monómero residual remanescente, muitas vezes referido como gasto. Este passo cria um material com um peso molecular inferior. Podem ser adicionadas outras alíquotas para reduzir o nível de monómero para um nível de

várias centenas de ppm numa base molar, e isto também é considerado esgotado.

Aproximações alternativas envolviam a adição contínua da maior parte do iniciador durante a polimerização, uma segunda adição de uma mistura de monómero e iniciador depois da carga inicial do reactor ser polimerizada, e adição de misturas de iniciador e reguladores de polimerização específicos.

O presente invento é um desvio da prática standard pelo facto das alíquotas discretas de iniciador serem adicionadas em intervalos durante o período inicial da reacção. Para efeitos deste invento, a mistura de iniciador é adicionada à mistura de polimerização sem quaisquer materiais adicionais. A mistura do iniciador é uma mistura do iniciador com um solvente portador. Não é adicionado mais monómero com o iniciador, ou logo que a polimerização tenha começado. Por exemplo, uma reacção de polimerização típica ou standard podia ter envolvido a introdução da alíquota inicial de iniciador seguida por um tempo de reacção de 4 horas, sem qualquer iniciador adicional adicionado durante o período de reacção de 4 horas, durante o qual reage mais de 90% do monómero. Normalmente, existe uma alíquota final de iniciador adicionada à mistura de reacção depois deste período de reacção de 4 horas, quando a reacção é considerada terminada (mais de 95% reagida) para queimar um monómero residual. No presente invento, pode haver mais de uma alíquota de iniciador adicionada durante o período de reacção antes de qualquer adição de uma alíquota esgotada. Estas são adições separadas não relacionadas com o esgotamento final do monómero. Por exemplo, a primeira alíquota é adicionada para começar a polimerização, uma segunda alíquota de iniciador poderia ser adicionada após uma hora e uma terceira alíquota de iniciador poderia ser adicionada depois de duas horas. O passo

inventivo é utilização até 5, de preferência até 3 e mais preferivelmente 2 alíquotas adicionais de iniciador durante as primeiras duras horas de reacção para criar novos radicais enquanto ainda existe monómero significativo no lote, garantindo que a maior parte do monómero reage para formar um produto de elevada massa molar utilizável na aplicação.

Numa forma de realização do invento, a alíquota inicial do iniciador é adicionada para começar a reacção de polimerização. É preferível que uma ou mais adições discretas de iniciador sejam adicionadas quando a reacção de polimerização está entre cerca de 1 a 90% completa. Podem ser adicionadas uma ou mais adições discretas de iniciador quando a reacção de polimerização está entre cerca de 5 a cerca de 90% completa. Podem ser adicionadas uma ou mais adições discretas de iniciador quando a reacção de polimerização está entre cerca de 5% a cerca de 80% completa. Podem ser adicionadas uma ou mais adições discretas de iniciador quando a reacção de polimerização está entre cerca de 5% a cerca de 60% completa. Uma ou mais adições discretas de iniciador podem ser adicionadas quando a reacção de polimerização está entre cerca de 10 a cerca de 60% completa. "Percentagem completa" significa a percentagem dos monómeros iniciais que foi incorporada nas cadeias do polímero. Podem ser adicionadas alíquotas adicionais durante o período de reacção e no fim do período de reacção.

Numa forma de realização do invento a alíquota inicial de iniciador é adicionada para dar início à reacção de polimerização. Quando a reacção de polimerização está entre cerca de 5% a cerca de 60% completa é adicionada uma adição discreta de iniciador à mistura da reacção, quando a reacção está entre cerca de 15 a cerca de 60% completa é adicionada uma alíquota discreta de iniciador à mistura da reacção. Outras

adições discretas de iniciador podem ser adicionadas durante o período de reacção e no final do período de reacção.

Noutra forma de realização do invento o iniciador inicial é adicionado para dar início à reacção de polimerização. Quando a reacção de polimerização está entre cerca de 30 a cerca de 75% completa é adicionada uma segunda alíquota de iniciador à mistura de reacção, quando a reacção está entre cerca de 50% a cerca de 90% completa é adicionada uma terceira alíquota de iniciador à mistura da reacção. Outras alíquotas de iniciador podem ser adicionadas durante o período de reacção e no fim do período de reacção.

Noutra forma de realização do invento, pode haver 5 ou mais alíquotas diferentes de iniciador adicionadas à mistura de reacção durante a reacção separadas da alíquota inicial que dá início à reacção de polimerização. Pode haver apenas 1 alíquota adicional de iniciador adicionada ou, mais preferivelmente, apenas 2 alíquotas adicionais de iniciador são adicionadas à mistura de reacção depois da alíquota inicial que dá início à reacção. Pode haver até 6 alíquotas diferentes de iniciador adicionadas à mistura de reacção para além da alíquota inicial que dá início à reacção de polimerização durante a reacção.

Adições múltiplas e discretas do iniciador do radical livre têm um impacto significativo nas propriedades de desempenho do polímero. O iniciador terá então um impacto na velocidade à qual os radicais livres são formados e / ou a concentração relativa de radicais. Sem estar limitado por qualquer teoria, acredita-se que isto, por seu lado, pode influenciar a massa molar, composição de copolímero e outros atributos físicos do polímero. Além disso, a velocidade à qual os radicais livres são formados, a concentração relativa de radicais e / ou a reactividade do iniciador podem influenciar a

quantidade de iniciador usado, que por seu lado, pode afectar a massa molar e outros atributos físicos do polímero.

O polímero associativo é normalmente diluído no local da aplicação para produzir uma solução aquosa de 0,1 a 1% de copolímero activo. Esta solução diluída do polímero associativo é então adicionada ao processo do papel para afectar a retenção e drenagem. O polímero associativo pode ser adicionado à pasta espessa ou pasta fina, de preferência à pasta fina. O copolímero associativo pode ser adicionado num ponto de alimentação, ou pode ser alimentado dividido, de forma a que o polímero associativo seja alimentado simultaneamente em dois ou mais pontos de alimentação separados. Os pontos de adição típicos pasta antes da bomba de mistura, depois da bomba de mistura, e antes do filtro de pressão ou depois do crivo de pressão.

O polímero associativo do presente invento pode ser adicionado em qualquer quantidade efectiva para se conseguir o nível de floculação desejado. De preferência, o polímero associativo é utilizado numa quantidade de pelo menos cerca de 0,03 a cerca de 0,5 kg de copolímero activo por tonelada métrica de polpa de celulose, com base no peso seco da polpa. A quantidade de copolímero usada na aplicação poderia ser superior a 1,0 kg por tonelada métrica. A concentração de copolímero está compreendida, de preferência, entre cerca de 0,05 a cerca de 0,5 kg de copolímero activo por tonelada métrica de polpa celulósica seca. Mais preferivelmente o copolímero é adicionado numa quantidade entre cerca de 0,05 a 0,4 kg por tonelada métrica de polpa celulósica seca, e, entre cerca de 0,1 a cerca de 0,3 kg por tonelada métrica com base no peso seco da polpa celulósica.

O polímero associativo do presente invento pode ser usado com um ou mais componentes adicionais ou segundo componente. O componente adicional ou segundo componente pode ser escolhido entre vários materiais.

O material siliciosos pode ser usado como o segundo componente ou adicional. O material silicioso pode ser qualquer um dos materiais escolhidos de entre o grupo consistindo em partículas com base em sílica, microgéis de sílica, sílica amorfa, sílica coloidal, sílica coloidal aniônica, soles de sílica, géis de sílica, polisilicatos, ácido polisílico e semelhante. Estes materiais são caracterizados por uma elevada área de superfície, elevada densidade de carga, e dimensão de partícula submicrónica.

Este grupo de materiais siliciosos inclui uma dispersão coloidal estável de partículas esféricas de sílica amorfa, referida na arte como soles de sílica. O termo sol refere-se a uma dispersão coloidal estável de partículas amorfas esféricas. Os géis de sílica são cadeias tridimensionais agregadas de sílica, compreendendo cada uma várias partículas amorfas de sol de sílica que também podem ser usadas nos sistemas de ajuda de retenção e drenagem; as cadeias agregadas podem ser lineares ou ramificadas. Os soles e géis de sílica são preparados polimerizando ácido silícico monomérico numa estrutura cíclica que resulta me soles discretos de sílica amorfa de ácido polisílico. Estes soles de sílica podem ainda reagir para produzir redes tridimensionais de gel. As várias partículas de sílica (soles, géis, etc.) podem ter uma dimensão global de 5 - 50 nm. Também pode ser usada sílica coloidal aniônica.

Outro tipo de partículas inorgânicas usada é a argila. O termo argila é aplicado a um conjunto de grupos minerais considerados como sendo filossilicatos, uma subclasse de

silicatos. As argilas incluem, por isso, cloretos, ilitas, caulinites, montmorilonites, e esmectites.

A bentonite é um termo na técnica aplicado a uma classe de materiais, normalmente agregados de dois ou mais minerais. Estes agregados minerais ocorrem naturalmente, embora estes materiais possam sofrer processamento químico e / ou físico para modificar as suas propriedades. Um componente importante, devido às suas interacções com a água, é um mineral de argila de esmectite. Os minerais de esmectite são partículas tridimensionais com um comprimento até 300 nm, com uma espessura uniforme fina < 1 nm e consistem em oxigénio, sílica, e um ião metálico, normalmente alumínio e / ou magnésio. A bentonite, a argila mais comum actualmente em utilização comercial na retenção e drenagem, é uma montmorilonite. Normalmente, uma montmorilonite é a esmectite usada para fabricar micro-partículas de bentonite coloidal. A montmorilonite tem uma estrutura di-octaédrica e uma carga negativa forte na água. É a carga aniónica alta, camada dupla eléctrica em solução, e a partícula com pequena dimensão que tornam a montmorilonite numa partícula coloidal.

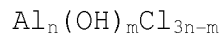
Pode ser usada qualquer partícula inorgânica, incluindo, mas não lhe estando limitada, o hidróxido de alumínio e a perlite.

Um segundo componente alternativo ou adicional do sistema de retenção e drenagem pode ser um micro-polímero orgânico ou micro-conta. Os micro-polímeros orgânicos são materiais polímeros orgânicos, iónicos, com ligações transversais. São copolímeros de um monómero não iónico, um monómero iónico, e um agente de ligação transversal. Além disso, o monómero iónico pode ser aniónico ou catiónico. A utilização dos monómeros aniónico e catiónico resulta em materiais anfotéricos. Os

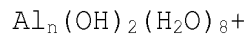
micro-polímeros são formados normalmente pela polimerização de monómeros etilenicamente insaturados monobloco e dibloco que podem ser aniônicos, catiónicos ou não iônicos. A polimerização da emulsão inversa é usada normalmente para preparar estes materiais. Um exemplo de um micro-polímero é o Poliflex® CP.3 (CIBA Speciality Chemicals, Tarrytown, NY).

Outro segundo componente alternativo ou adicional do sistema de retenção e drenagem pode ser um de um conjunto de materiais polímeros iónico ou polielectrólitos. Estes materiais são frequentemente denominados, por quem tem experiência na técnica, por coagulantes ou floculantes, espessantes, resinas secas de reforço, resinas húmidas de reforço, e aditivos de controlo de reologia. Prevê-se que qualquer polielectrólito hidrossolúvel ou dispersível na água possa ser usado em conjunto com o polímero associativo. O material pode ser um produto único, ou mistura de materiais. Estes materiais podem diferir na sua natureza química, influenciados pela composição do monómero, natureza da funcionalidade iónica, quantidade de funcionalidade iónica, distribuição da funcionalidade iónica ao longo da cadeia do polímero e a natureza física do polímero, tal como o peso molecular, densidade de carga, e estrutura secundária / terciária.

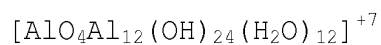
Outro segundo componente alternativo ou adicional do sistema de retenção e drenagem pode ser um de vários componentes de alumínio, em particular o sulfato de alumínio. Materiais exemplificativos incluem, mas não lhe estão limitados, o cloreto de alumínio, o cloridrato de alumínio (ACH), o sulfato silicato de polialumínio (PASS) e cloreto de polialumínio (PAC). O PAC é um nome dado a um complexo de cloreto polihidroxil de alumínio tendo a fórmula geral:



O PAC mais simples é um dímero, tendo a fórmula química:



Enquanto a fórmula aceita para os polímeros é:



Outro segundo componente alternativo ou adicional do sistema de retenção e drenagem é o polivinilamina, um copolímero produzido normalmente pela polimerização da n-vinilformamida seguida de hidrólise para formar a amina. O material pode ser hidrolisado quer usando condições ácidas quer básicas; são preferíveis as básicas. O grau de hidrólise e densidade de carga resultante podem ser modificadas controlando a reacção de hidrólise. A polivinilamina pode também ser preparada através da co-polimerização de vinilformamida e comonomeros, como os listados acima. Podem ser utilizadas outras vias sintéticas para uma polivinilamina.

Outro segundo componente alternativo ou adicional do sistema de retenção e drenagem é o amido e os seus derivados. O amido é o nome comum para um polímero de glucose que contém ligações alfa-1,4. O amido é um material que ocorre na natureza. Este carboidrato pode ser encontrado nas folhas, caules, raízes e frutos da maioria das plantas em terra. As fontes comerciais do amido incluem, mas não lhe estão limitados, às semente de grãos de cereal (milho, trigo, arroz, etc.) e certas raízes (batata, tapioca, etc.). O amido é descrito pela planta que lhe dá origem. Deveria ser feita

referência, por exemplo, ao amido do milho, ao amido da batata, ao amido da tapioca, ao amido do arroz, e ao amido do trigo.

A glucose é constituída por carbono, hidrogénio e oxigénio numa relação de 6:10:5 ($C_6H_{10}O_5$) colocando-a na classe dos compostos orgânicos de carboidratos. O amido pode ser considerado como um polímero de condensação da glucose.

A maioria dos amidos consiste numa mistura de dois tipos de polissacarídeos:

amilose, um polímero essencialmente linear, e a amilopectina, um polímero muito ramificado. As quantidades relativas de amilose e amilopectina variam com a origem, a relação entre a amilose e a amilopectina sendo normalmente de 17:83 para a tapioca, 21:79 para a batata, 28:72 para o milho e 0:100 para o amido de milho ceroso. Embora estas sejam as relações típicas encontradas no amido, o presente invento prevê que qualquer relação entre a amilose e a amilopectina possa ser útil no presente invento.

A amilose é um polímero linear consistindo numa cadeia de unidades de glucose ligadas umas às outras através de ligações alfa-1,4. O peso molecular pode variar entre cerca de 30000 a cerca de 1000000.

A amilopectina é uma estrutura muito ramificada de cadeias curtas de amilose tendo um peso molecular entre cerca de 2000 a cerca de 10000 ligadas através de ligações alfa-1,6 para formar um polímero muito complexo, com um peso molecular muito elevado (10000000 a 100000000).

O amido é sintetizado pelas plantas e acumula-se em grânulos que são diferentes para cada planta. Os grânulos de amido são separados da planta através de um processo de moagem

e trituração. Os grânulos são insolúveis em água fria e têm de ser aquecidos acima de uma temperatura crítica para que os grânulos inchem e partam, permitindo que o polímero se dissolva na solução.

O amido pode ser modificado para proporcionar propriedades específicas com valor em aplicações escolhidas. Isto inclui a modificação, para a estrutura quer física, quer química do material. A modificação física inclui a redução do peso molecular, o que se consegue muitas vezes por hidrólise. Estes materiais modificados são muitas vezes referidos como amido derivado ou derivados de amido.

As modificações químicas incluem, mas não lhe estão limitadas, a reacções que resultam em amidos oxidados, como seja por reacção com hipoclorito ; as reacções para formar o amido com ligações transversais, tal como através da utilização de agentes de ligações transversais, tais como a epicloridrina, o trimetafosfato de sódio, os isocianatos, ou N,N-metilenobisacrilamida; as reacções para formar o éster de amido, tal como por reacção com o ácido acético ou anidrido succínico; reacções para formar amidos de hidroxialquil, tal como por reacção com o óxido de etileno ou óxido de propileno; reacções para formar monoésteres de fosfato, como seja por reacção com tripolifostafos de sódio; reacções para formar amido catiónico, como seja por reacção com cloreto dietilamino etil, aminas terciárias e epicloridrina, ou etilenamina; reacções para formar o amido dialdeído, como seja por oxidação de ácido, ou xantatos de amido; e semelhante. Para efeitos desta invento, qualquer tipo de amido quimicamente modificado se prevê como sendo útil.

Outro segundo componente alternativo ou adicional do sistema de retenção e drenagem é um material inorgânico, muitas

vezes, mas não necessariamente, referido como um mineral. Estes minerais incluem, mas não lhe estão limitados, a argila, carbonato de cálcio, o talco, o dióxido de titânio, sílica diatomácea, sulfato de cálcio, óxido de zinco e zeólitos. Estes materiais podem encontrar-se na natureza, ou podem ser sintetizados através de um processo químico. Além disso, os materiais podem ser modificados através de tratamento químico ou físico; ambos os tratamentos, quer químico, quer físico, quer sequencialmente ou simultaneamente, podem ser aplicados nestes materiais. O carbonato de cálcio pode ser triturado ou precipitado.

Os zeólitos são sólidos de cristal microporosos com estruturas bem definidas. Contêm, em geral, átomos de silício, de alumínio e de oxigénio. Os zeólitos podem ser naturais, sintéticos ou modificados.

Outro segundo componente alternativo ou adicional do sistema de retenção e drenagem pode ser outro polímero que sejam compatível com água. Compatível com água significa que o polímero pode ser hidrossolúvel, pode inchar com a água ou ser dispersível na água.

O termo hidrossolúvel é usado para indicar que o polímero irá dissolver-se no solvente, sem que fique qualquer material sólido visível no solvente. A solubilidade de um polímero no solvente ocorre quando a energia livre de mistura é negativa. Os exemplos de materiais solúveis em água incluem, mas não lhe estão limitados, a exsudados ou goma, extractivos, materiais naturais, materiais naturais modificados, ou materiais sintéticos. Um exemplo de exsudado ou goma é a goma adragante. Um exemplo de extractivos é a pectina. Um exemplo dos materiais naturais é o guar. Um exemplo de materiais naturais modificados são a celulose derivada, tal como a metilcelulose. Um exemplo

de um material sintético é o ácido poliacrílico. Os polímeros sintéticos podem ser constituídos por um ou mais monómeros seleccionados para proporcionar propriedades específicas ao polímero final.

Os polímeros que podem inchar com a água são aqueles que absorvem o solvente aquoso e incham até um certo ponto. Este comportamento de dilatação é influenciado por um conjunto de factores incluindo, mas não lhe estando limitado, a ligação transversal. Assim, as interacções entre o polímero e solvente são limitadas, e embora se obtenha uma solução homogénea visível, não pode obter-se uma dispersão molecular uniforme. Um exemplo é o polímero reticulado, sendo os polímeros de ácido acrílico e copolímeros usados na técnica como absorventes ou super absorventes exemplos específicos. Podem ser compatíveis com a água e dispersíveis na água.

Os materiais compatíveis com a água são aqueles que não são hidrossolúveis, mas que não criam uma fase separada. Normalmente, estes materiais têm uma superfície modificada que lhes permite permanecerem materiais em partículas discretas que estão suspensas na água, ou podem ser tornadas dispersíveis através da adição de outros materiais. Os exemplos incluem partículas de látex, emulsões óleo em água, e argilas ou pigmentos dispersos.

Outro segundo componente alternativo ou adicional do sistema de retenção e drenagem podem ser os sais metálicos, incluindo, mas lhe não estando limitados, os sais de magnésio, cálcio, bário, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, alumínio e silício. Os sais simples consistem em iões positivos e negativos num arranjo estrutural que resulta na distância mínima entre os dois iões, com protecção máxima de cargas semelhantes um do outro. Um determinado sal metálico pode ser,

em função da sua composição, solúvel ou insolúvel. A solubilidade no meio aquoso pode ser afectada pela temperatura, pH e presença de outros materiais. É preferível a utilização de sais solúveis.

Os materiais solúveis podem interagir com outro material iónico na solução, modificando as suas propriedades e actividade em aplicações específicas. Estas espécies podem mediar a actividade de outro material, actuando de muitas formas incluindo, mas não lhe estando limitadas, à formação de pontes e neutralização. O impacto destas espécies pode ser particularmente significativa para os polielectrólitos, pois a presença de iões de sal pode afectar dramaticamente a estrutura do polímero na solução e a sua densidade de carga. Um exemplo da modificação de sais solúveis consiste em produzir um silicato metálico solúvel, tal como está descrito nas patentes US 6,379,501 e 6,359,365. Estas patentes apresentam a combinação de um silicato de catião monovalente e iões metálicos bivalentes num ambiente aquoso para formar um complexo de silicato metálico solúvel em água. O complexo contém pelo menos um composto de alumínio, e pelo menos um silicato solúvel em água. O silicato solúvel em água pode ser um silicato de catião monovalente ou um complexo de silicato metálico hidrossolúvel. O complexo de silicato metálico hidrossolúvel pode ser um produto da reacção de um silicato de catião monovalente e iões metálicos bivalentes. A relação molar entre o composto de alumínio e o silicato solúvel em água, com base em Al_2O_3 e SiO_2 está compreendida entre cerca de 0,1 a 10, de preferência entre cerca de 0,2 a 5 e mais preferivelmente entre cerca de 0,5 a 2.

Os exemplos de sais metálicos úteis no presente invento incluem, mas não lhe estão limitados, os silicatos metálicos, o

cloreto férrico (II), o FeCl_3 anidro, $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, MgCl_2 e suas combinações.

Outro segundo componente alternativo ou adicional do sistema de retenção e drenagem são os materiais orgânicos cíclicos. Um dos aspectos únicos destes materiais é a sua capacidade para formar um complexo uns com os outros, normalmente com baixo peso molecular, moléculas ou iões. Estas interacções foram chamadas de química "hóspede - anfitrião", sendo os materiais cíclicos o anfitrião e as moléculas hóspedes mais pequenas formando um complexo onde assumem uma posição dentro do "anfitrião" do tipo anel. Exemplos destes compostos, também chamados compostos macrocíclicos incluem, mas não se estão limitados, a éteres coroa, ciclodextrinas e antibióticos macrocíclicos.

Os éteres de coroa são oligómeros cíclicos de etilenoglicol compreendendo carbono, hidrogénio e oxigénio. Cada átomo de oxigénio está ligado a dois átomos de carbono, resultando no anel do tipo "coroa". Estas moléculas são tais que os átomos de determinados elementos metálicos, tais como sódio e potássio, ligam-se aos átomos de oxigénio expostos do anel, sequestrando-os. Estes materiais, devido à sua química e à dimensão do anel, são altamente selectivos para moléculas específicas.

As ciclodextrinas são derivados cíclicos do amido que surgem na natureza ou que podem ser sintetizados usando enzimas tais como a glucosiltransferase de ciclomaltodextrina. As ciclodextrinas que surgem naturalmente são referidas como ciclodextrina *alfa-*, *beta-* e *gama-*. As ciclodextrinas formam complexos estáveis com outros compostos.

O antibiótico macrocíclico é um termo dado a uma série de compostos cíclicos com actividade antibiótica. Devido à sua

estrutura, irão complexar selectivamente com as moléculas. Os antibióticos macrocíclicos do invento incluem, mas não lhe estão limitados, à rifamicina, vancomicina e ristocitina A.

Outro segundo componente alternativo ou adicional do sistema de retenção e drenagem pode ser um de vários materiais com base em silicone. Um material do exemplo é o óleo de silicone, um termo aplicado originalmente à polidimetilsiloxano, um fluído claro. Outros materiais semelhantes, incluindo, mas não lhe estando limitados, a polifenilmetilsilicone e politetrametiltetrafenilsiloxano.

Outro segundo componente alternativo ou adicional do sistema de retenção e drenagem é um agente de ponte com base no metal tal como alumínio, titânio ou zircónio. Estes materiais actuam reagindo com outros materiais e podem interagir com locais múltiplos para formar pontes entre as cadeias do polímero; a formação de pontes pode ocorrer através dos grupos hidroxil, amino, amido, carboxil ou tiol. Estas reacções de formação de ponte são úteis no controlo da viscosidade e modificação da superfície. Os titanatos e zirconatos orgânicos são usados no aumento do revestimento, tintas de impressão e adesivos.

Os ésteres de titanato e zirconato são um exemplo destes materiais, sendo os ésteres de tetralquil os mais comuns. Os grupos alquil adequados para os titanatos orgânicos e zirconatos orgânicos incluem, mas não lhe estão limitados, os grupos isopropil, butil e etilexil.

Os quelantes orgânicos também podem ser usados como agentes de formação de ponte. Os quelantes podem compreender o acetilacetato, etil acetoacetato, lactato, glicolato, e derivados da tetranelamina. Os materiais exemplificativos são vendidos sob o nome comercial Tyzor (DuPont, Wilmington, DE).

Também podem ser usados os carbonatos de zircónio, sendo que o carbonato de zircónio e amónio é o mais comum, o carbonato de zircónio e amónio é usado como agente de formação de pontes e insolubilidade na indústria do papel.

O segundo componente ou componente adicional do sistema de retenção e drenagem pode ser adicionado até quantidades até cerca de 0,5 kg de material activo por tonelada métrica de polpa de celulose com base no peso seco da polpa, sendo a relação entre o polímero associativo e o segundo componente de 1:1 a 100:1. Prevê-se que possa ser usado mais do que um segundo componente no sistema de fabrico de papel.

Os materiais siliciosos opcionais acima mencionados podem ser usados como um componente adicional ou terceiro componente do auxiliar de retenção e drenagem usado no fabrico de papel e cartão com os outros segundo componentes ou componentes adicionais. O material de silicioso pode ser qualquer um dos materiais escolhidos de entre o grupo consistindo em partículas com base em sílica, microgéis de sílica, sílica amorfa, sílica coloidal, sílica coloidal aniónica, soles de sílica, géis de sílica, polissilicatos, ácido polisílico e semelhante. Estes materiais são caracterizados pela elevada área de superfície, elevada densidade de carga e dimensão de partícula submicrónica.

Este grupo inclui a dispersão coloidal estável de partículas esféricas de sílica amorfa, referidas na arte como soles de sílica. O termo sol refere-se a uma dispersão coloidal estável de partículas amorfas esféricas. Os géis de sílica são cadeias tridimensionais agregadas de sílica, compreendendo cada uma várias partículas de sol de sílica amorfas, que também podem ser usadas em sistemas de retenção e drenagem; as cadeias podem ser lineares ou ramificadas. Os soles de sílica e géis

são preparados polimerizando o ácido silício monomérico numa estrutura cíclica que resulta em soles discretos de sílica amorfa de ácido polisílico. Estes soles de sílica podem reagir ainda para produzir uma rede de gel tridimensional. As várias partículas de sílica (soles, géis, etc.) podem ter uma dimensão global de 5 - 50 nm. Também pode ser usada sílica coloidal aniónica.

O material silicioso usado como um terceiro componente ou componente adicional pode ser adicionado a uma suspensão celulósica numa quantidade de pelo menos 0,005 kg por tonelada métrica com base no peso seco da suspensão celulósica. A quantidade de material silicioso pode ascender aos 50 kg por tonelada métrica. De preferência, a quantidade de material silicioso está compreendida entre cerca de 0,05 a cerca de 25 kg por tonelada métrica. Ainda mais preferivelmente, a quantidade de material silicioso está compreendida entre 0,25 a cerca de 5 kg por tonelada métrica com base no peso seco da suspensão celulósica.

Opcionalmente, um componente adicional do sistema auxiliar de retenção e drenagem pode ser um floculante convencional. Isto pode ser um terceiro ou quarto componente. Um floculante convencional é geralmente um copolímero linear catiónico ou aniónico de acrilamida. O componente adicional do sistema de retenção e drenagem é adicionado em conjunto com o composto de alumínio e o polímero associativo para proporcionar um sistema multi-componente que melhore a retenção e drenagem.

O floculante convencional pode ser um polímero aniónico catiónico ou não iónico. Os monómeros iónicos são usados mais frequentemente para fabricar copolímeros com um monómero não iónico, tal como a acrilamida. Estes polímeros podem ser proporcionados por uma variedade de processos sintéticos

incluindo, mas não lhe estando limitados, a suspensão, dispersão e polimerização da emulsão inversa. Para este último processo também pode ser usado uma micro emulsão.

Os co-monomeros do flocculante convencional podem estar presentes em qualquer relação. O copolímero resultante pode ser não iônico, catiónico, aniônico ou anfotérico (contém carga aniônica e catiónica).

Outros componentes adicionais que podem fazer parte do sistema do invento são as fontes de alumínio, tal como o sulfato de alumínio, sulfato de polialumínio, cloreto de polialumínio e cloridrato de alumínio. Este material pode ser considerado como um terceiro, quarto ou quinto componente do sistema.

Os componentes de um sistema de retenção e drenagem podem ser adicionados substancialmente em simultâneo à suspensão celulósica. O termo sistema de retenção e drenagem é aqui usado para englobar dois ou mais materiais distintos adicionados ao slurry de papel para proporcionar retenção e drenagem. Por exemplo, os componentes podem ser adicionados à suspensão celulósica, quer separados na mesma fase ou ponto de dosagem, quer em fases ou pontos de dosagem diferentes. Quando os componentes do sistema do invento são adicionados simultaneamente, quaisquer dois ou mais dos materiais podem ser adicionados como uma mistura. A mistura pode ser formada *in situ* combinando os materiais no ponto de dosagem ou na linha de alimentação para o ponto de dosagem. Em alternativa, o sistema do invento compreende uma mistura pré-feita dos materiais. Numa forma alternativa do invento, os componentes do sistema do invento são adicionados sequencialmente. Pode haver ou não um ponto de cisalhamento entre os pontos de adição dos

componentes. Os componentes podem ser adicionados por qualquer ordem.

O sistema do invento é adicionado normalmente ao processo do papel para afectar a retenção e a drenagem. O sistema do invento pode ser adicionado à pasta fina ou à pasta espessa, de preferência à pasta fina. O sistema pode ser adicionado num ponto de alimentação, ou pode ser alimentado de forma dividida de forma que o sistema do invento seja alimentado simultaneamente em dois ou mais pontos de alimentação separados. Os pontos de adição típicos de pasta incluem pontos de alimentação antes da bomba de mistura, depois da bomba de mistura e antes do crivo de pressão ou depois do crivo de pressão.

O copolímero associativo do invento proporciona propriedades melhoradas de retenção e drenagem relativamente a polímeros semelhantes feitos sem a utilização de peróxido de lauril no início da polimerização. O copolímero associativo do invento proporciona uma melhoria pelo menos de 3% na retenção, de preferência uma melhoria de pelo menos 5% na retenção. O copolímero associativo do invento proporciona uma melhoria de pelo menos 5% no tempo de drenagem, de preferência uma melhoria de pelo menos 7% no tempo de drenagem, e mais preferivelmente um aumento de pelo menos 10% no tempo de drenagem.

EXEMPLOS

Exemplo 1 (exemplo comparativo). Um balão de reacção adequado, equipado com um agitador mecânico superior, termómetro, tubo de aspersão de azoto e condensador foi carregado com uma suspensão oleosa de óleo parafina (139,72 g, óleo Escaid 110, ExxonMobil, Houston, TX) contendo

tensioactivos (10,00 g de Hypermer® B246SF (Uniquema, New Castle, DE) e 5,00 g de monooleato de sorbitano.

Uma fase aquosa foi preparada separadamente compreendendo 50% em peso de uma solução de acrilamida (AAM) em água (129,13 g, 50% molar com base no monómero total), ácido acrílico glacial (66,11 g, 50% molar com base no monómero total), água desionizada (106,91 g), e solução quelante (0,69g) de Versenex 80 (Dow Chemical). O pH da solução aquosa foi ajustado para aproximadamente 5 - 6 com uma solução a 50% de NaOH.

A fase aquosa foi então carregada na suspensão oleosa misturando simultaneamente com um homogeneizador para se obter uma emulsão estável água em óleo. Esta emulsão foi então misturada com um agitador de vidro com quatro pás sendo aspergida com azoto durante 60 minutos. Durante a aspersão de azoto a temperatura da emulsão foi ajustada para os $57 \pm 1^\circ\text{C}$. Seguidamente, a aspersão foi descontinuada e foi implementado uma manta de azoto.

A polimerização foi iniciada alimentando uma solução de 3% em peso de AIBN em tolueno, correspondendo a uma carga inicial de AIBN de 75 ppm numa base molar total de monómero. No decurso da reacção, a temperatura da emulsão inversa foi mantida nos $57 \pm 1^\circ\text{C}$. Quatro horas depois da carga inicial de AIBN, uma solução de 3% em peso de AIBN em tolueno, correspondendo a uma segunda carga de AIBN de 75 ppm numa base molar total de monómero foi carregada no reactor durante 30 segundos. O lote foi então mantido nos $57 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 1,5 horas e aquecido a $65 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 0,5 h. A carga final de AIBN, uma solução de 3% em peso de AIBN em tolueno, correspondendo a uma carga final de AIBN de 100 ppm numa base total de monómero molar, foi carregada no reactor durante 30 segundos. A reacção continuou durante aproximadamente uma hora depois da carga final do

iniciador. A carga foi então arrefecida à temperatura ambiente e o produto recolhido.

A preparação do copolímero dos Exemplos 2 - 5 foi conduzida de acordo com o processo do Exemplo 1, excepto nas mudanças proporcionadas no texto seguinte.

Exemplo 2. O exemplo 2 foi preparado tal como o Exemplo 1, excepto no facto das injeções de iniciador para dar início à polimerização e após 4 horas de polimerização serem constituídas por soluções de 3% em peso em tolueno de 20 ppm molar de peróxido de lauroil (LP) numa base total molar total de monómero.

Exemplo 3. O exemplo 3 foi preparado tal como o Exemplo 1 excepto no facto das injeções de iniciador para dar início à polimerização, após uma hora de polimerização e após 4 horas de polimerização, serem constituídas por soluções de 3% em peso em tolueno de 20 ppm molar de LP, 10 ppm molar de LP, e 10 ppm molar de LP numa base molar total de monómero, respectivamente. Para facilidade de manuseamento, a fase orgânica foi ajustada para 185 g de Escaid 110, 5,0 g de monooleato de sorbitano, e 10,0 g de Hypermer® B246SF e a quantidade de água desionizada adicionada à fase aquosa foi reduzida para os 62,12 g.

Exemplo 4. O exemplo 4 foi preparado tal como o Exemplo 1, excepto no facto das injeções de iniciador para darem início a polimerização, depois de 60 minutos de polimerização e depois de 90 minutos de polimerização, serem constituídas por soluções de 3% em peso em tolueno de 10 ppm molar de LP, 10 ppm molar de LP, e 20 ppm molar de LP numa base molar total de monómero, respectivamente.

Para avaliar o desempenho do presente invento, foi conduzida uma série de testes de drenagem utilizando uma composição de fabrico alcalina sintética. Esta composição de

fabrico foi preparado a partir de polpas laboratoriais secas disponíveis comercialmente de madeiras folhosas ou madeiras resinosas, e a partir de água e outros materiais. Em primeiro lugar, a polpa laboratorial seca disponíveis comercialmente de madeiras folhosas ou madeiras resinosas foi refinada separadamente. Estas polpas foram então combinadas numa relação de cerca de 70% em peso de madeira folhosa e cerca de 30% em peso de madeira resinosa num meio aquoso. O meio aquoso utilizado na preparação da composição de fabrico compreende uma mistura de água dura local e água desionizada tendo em vista uma dureza representativa. Os sais inorgânicos foram adicionados em quantidades de modo a proporcionar este meio com uma alcalinidade total de 75 ppm como CaCO_3 e dureza de 100 ppm como CaCO_3 . O carbonato de cálcio precipitado (PCC) é introduzido na composição de fabrico da polpa numa percentagem em peso representativa para proporcionar uma composição de fabrico final contendo 8% me fibra e 20% de excipiente de carbonato de cálcio precipitado.

A actividade de retenção do invento foi determinada usando um Britt Jar. Os resultados destes testes demonstram a capacidade do teste de retenção de finos Britt Jar em diferenciar os auxiliares de retenção através da dimensão da quantidade de finos retidos. O processo de retenção de finos Britt Jar consiste num vaso com palhetas, um crivo com uma dimensão de malha de 76 micrómetros, um prato de fixação e um rotor colocado a 3,2 mm por cima do crivo, mantido no lugar através um separador adequado. O rotor foi usado a uma velocidade de 1000 rpm. Os testes de retenção foram conduzidos misturando a composição de fabrico com o rotor e introduzindo os vários componentes químicos na composição de fabrico e permitindo que os componentes individuais misturassem durante

um tempo especificado antes da adição do componente seguinte. Um volume conhecido de filtrado é recolhido, e a turvação do filtrado é medida. O filtrado é então filtrado uma segunda vez através de um crivo com uma dimensão de malha mais pequena, para determinar a percentagem de finos versus a fibra que passou através do crivo com uma dimensão de malha de 76 micrómetros.

Os testes de drenagem foram conduzidos misturando a composição de fabrico com um misturador mecânico a uma velocidade de mistura especificada, e introduzindo os vários componentes químicos na composição de fabrico e permitindo que os componentes individuais se misturem durante um tempo especificado antes da adição do componente seguinte. A actividade de drenagem do invento foi determinada utilizando um teste de drenagem com vácuo (VDT). Os resultados deste teste demonstram a capacidade do teste de drenagem com vácuo em diferenciar os auxiliares de drenagem através da dimensão do tempo de drenagem. A afinação do dispositivo é semelhante à do teste do funil de Buchner, tal como está descrito em vários livros de referência sobre filtração; ver, por exemplo, o *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7a edição (McGraw-Hill, NY, 1999), pág. 18 - 78. O teste de drenagem com vácuo consiste num funil com filtro Gelman, magnético de 300 ml, um cilindro graduado de 250 ml, uma ligação rápida, um separador de água, e uma bomba de vácuo com um manómetro de vácuo e regulador.

O teste de drenagem com vácuo é conduzido ajustando em primeiro ligar a bomba de vácuo com o manómetro de vácuo e o regulador. O teste de drenagem com vácuo é conduzido ajustando, em primeiro lugar, o vácuo para o nível desejado, tipicamente 250 mm Hg, e colocando o funil adequadamente no cilindro. Seguidamente, uma carga de matéria pastosa de 250 g de 0,5% em

peso é colocada num copo e os aditivos exigidos de acordo com o programa de tratamento (por exemplo amido, alumínio e floculantes de teste) são então adicionados à carga sob a agitação proporcionada por um misturador superior. A pasta é então despejada no funil do filtro e a bomba de vácuo é ligada, ligando-se simultaneamente um cronómetro. A eficácia de drenagem é reportada com o tempo, em segundos, necessário para se obterem 230 ml de filtrado. Valores de tempo de drenagem quantitativamente inferiores representam níveis superiores de drenagem ou remoção de água, que é a resposta desejada.

A Tabela 1 ilustra a utilidade do invento. As amostras testes foram preparadas tal como segue: à composição de fabrico preparada de acordo com o descrito acima, são adicionados, em primeiro lugar, 5 kg de amido catiónico (Stalok® 400, Staley, Decatur, IL) por tonelada métrica de composição de fabrico (base seca), e então 2,5 kg de sulfato de alumínio octadecahidrato (fornecido pela Delta Chemical Corporation, Baltimore, MD, como uma solução a 50%) por tonelada métrica de composição de fabrico (base seca), e então 0,25 kg de Perform® PC8138 (Hercules Incorporated, Wilmington, DE) por tonelada métrica de composição de fabrico (base seca). Os aditivos de interesse, tal como estão referidos na tabela, foram então adicionados nos exemplos proporcionados na tabela. O SP9232 é o Perform® SP9232, um auxiliar de retenção e drenagem produzido sob determinadas condições (ver PCT WO 03/050152 A), é um produto da Hercules Incorporated, Wilmington, DE.

Os exemplos 2 - 4 mostram uma melhoria significativa relativamente ao exemplo comparativo. A substituição do iniciador AIBN por LP proporciona uma melhoria de 5,6% na retenção de finos e uma melhoria de 17,1% na drenagem. A utilização de injeções múltiplas de iniciadores resultou num

produto com melhores capacidades de retenção e melhorias de drenagem semelhantes, quando comparadas com o Exemplo 2. É possível uma melhor optimização do timing do iniciador. Sem pretender estar limitado pela teoria, crê-se que são preferíveis as injeções múltiplas de iniciadores nos primeiros 90 minutos, ou quando a reacção está entre 30 a 80% completa, depois do disparo inicial.

Na tabela 1 o módulo de conservação (G') foi medido de acordo com o método usado no requerimento de patente US 2004/0143039 A1. G' foi medido com 1,5% em peso de polímero e a uma frequência de 6,3 Hz.

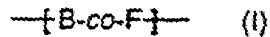
Tabela 1. Resultados de retenção e drenagem

Exemplo	Retenção 0,2kg/MT (%)	Melhoria relativamente ao Exemplo 1 (%)	Tempo de drenagem 0,4kg/MT (s)	Melhoria relativamente ao Exemplo 1 (%)	G' (Pa)
1	76,3	-	16,4	-	256
2	80,6	5,6	13,6	17,1	129
3	88,8	16,4	13,6	17,1	-
4	84,5	10,7	13,8	15,9	144

Lisboa, 8 de Novembro de 2010.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar um polímero associativo hidrossolúvel, compreendendo a fórmula:



na qual B é um segmento polímero não iónico formado a partir da polimerização de um ou mais monómeros não iónicos etilenicamente insaturados; F representa um segmento polímero aniónico, catiónico ou uma combinação de segmentos polímeros aniónicos e catiónicos formados por polimerização de um ou mais monómeros aniónicos e / ou catiónicos etilenicamente insaturados; e a relação molar em percentagem de B:F está compreendida entre 95:5 e 5:95;

o dito processo sendo uma técnica de polimerização com emulsão água em óleo que utiliza pelo menos um agente tensioactivo de emulsificação constituído por pelo menos um agente tensioactivo polímero não iónico dibloco ou tribloco, em que a relação entre o agente tensioactivo dibloco ou tribloco e o número de pelo menos um monómero é de pelo menos cerca de 3:100, e em que a técnica de polimerização água em óleo compreende os passos de:

- a) preparação de uma solução aquosa de monómeros,
- b) colocação em contacto da solução aquosa com um líquido de hidrocarbonetos contendo um agente tensioactivo ou uma mistura de agentes tensioactivos para formar um emulsão inversa,
- c) provocação da polimerização do monómero na emulsão por polimerização de radicais livres pela

utilização de peróxido de lauroil como iniciador num intervalo de pH compreendido entre cerca de 2 e cerca de menos de 7.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, no qual uma primeira porção alíquota de peróxido de lauroil é adicionada para iniciar a polimerização e pelo menos uma ou mais porções alíquutas de peróxido de lauroil adicionais são adicionados quando a polimerização é feita entre cerca de 5% e cerca de 90%.
3. Processo de acordo com a reivindicação 1, no qual o polímero associativo é formado a partir de monómeros compreendendo pelo menos um monómero não iónico escolhido de entre o grupo constituído pela acrilamida, a metacrilamida, as N,N-dialquilacrilamidas, as N-alquilacrilamidas a N-vinilmetacetamida, a N-vinilformamida, a N-vinilmetilformamida, a N-vinilpirrolidona e as misturas destas.
4. Processo de acordo com a reivindicação 3, no qual o polímero associativo é formado a partir de monómeros compreendendo pelo menos um monómero aniónico escolhido de entre o grupo constituído pelo ácido livre ou um sal de ácido acrílico, ácido metacrílico, sulfonato-estireno de sódio, os ácidos 2-acrilamido-2- alquilsulfónicos nos quais o grupo alquil contém 1 a 6 átomos de carbono, e misturas destes.
5. Processo de acordo com a reivindicação 1, no qual o polímero associativo é aniónico e no qual o módulo de conservação de

uma solução de polímeros activos com 1,5% em peso a 6,3 Hz é superior a 75 Pa.

6. Processo de acordo com a reivindicação 4, no qual pelo menos um monómero aniónico é escolhido entre os ácidos livres ou os sais do ácido acrílico, o ácido metacrílico, o ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico e misturas destes.
7. Processo de acordo com a reivindicação 6, no qual o polímero associativo contém a acrilamida e o ácido livre ou um sal de ácido acrílico.
8. Processo de acordo com a reivindicação 1, no qual o polímero associativo é catiónico.
9. Processo de acordo com a reivindicação 1, no qual o polímero associativo compreende monómeros aniónicos e catiónicos.
10. Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 7, no qual o agente tensioactivo de emulsificação com polímero di ou tribloco é um copolímero de óxido de etileno e de ácido hidroxiesteárico.
11. Utilização do polímero associativo que pode ser obtido de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10 como ajuda à retenção e / ou drenagem num processo de fabrico de papel.
12. Utilização de acordo com a reivindicação 11, no qual um segundo material está presente.

13. Utilização de acordo com a reivindicação 12, na qual o segundo material é escolhido entre pelo menos um dos grupos compreendendo um material silicioso, micropolímeros orgânicos, polielectrólitos, amido ou derivados de amido, compostos de alumínio, poli(vinilamina), zeólitos, polímeros compatíveis com a água, sais metálicos, silicone e materiais orgânicos.

Lisboa, 8 de Novembro de 2010.