

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

(11) **PI 0214994-0 B1**

(22) Data de Depósito: 06/12/2002
(45) Data da Concessão: 11/12/2012
(RPI 2188)



(51) Int.Cl.:
C08F 220/06
C08F 220/56
C08F 2/32
D21H 17/42

(54) Título: **COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO FIBRA DE CELULOSE E UM COPOLÍMERO ANIÔNICO SOLÚVEL EM ÁGUA, MÉTODO PARA FABRICAR UMA COMPOSIÇÃO DE FIBRA DE CELULOSE E MÉTODO PARA PREPARAR UM COPOLÍMERO.**

(30) Prioridade Unionista: 07/12/2001 US 10/006,029

(73) Titular(es): Hercules Incorporated

(72) Inventor(es): Brian L. Walchuk, Fushan Zhang, John C. Harrington, Richard Lee Brady, William Sean Carey

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO FIBRA DE CELULOSE E UM COPOLÍMERO ANIÔNICO SOLÚVEL EM ÁGUA, MÉTODO PARA FABRICAR UMA COMPOSIÇÃO DE FIBRA DE CELULOSE E MÉTODO PARA PREPARAR UM COPOLÍMERO**".

Campo Técnico da Invenção

A presente invenção refere-se a copolímeros aniônicos solúveis em água, obtidos por polimerização em emulsão inversa, e seu uso na preparação de composições de fibras celulósicas. A presente invenção refere-se ainda a composições de fibras celulósicas, tais como papel e papelão, que incorporam os copolímeros aniônicos solúveis em água.

Antecedentes da Invenção

A fabricação de folhas de fibras celulósicas, particularmente papel e papelão, inclui o seguinte: (1) produzir uma pasta fluida aquosa de fibra celulósica, que pode conter também extensores ou pigmentos de minerais inorgânicos; (2) depositar esta pasta fluida sobre um arame ou tecido móvel de fabricação de papel; e (3) formar uma folha a partir dos componentes sólidos da pasta fluida drenando a água.

A descrição precedente é seguida de prensagem e secagem da folha, para remover ainda mais a água. Produtos químicos orgânicos e inorgânicos são frequentemente adicionados à pasta fluida antes da etapa de formação da folha, para tornar o método de fabricação de papel menos oneroso, mais rápido e/ou para atingir propriedades específicas no produto final de papel.

A indústria papeleira tenta continuamente aprimorar a qualidade do papel, aumentar a produtividade, e reduzir os custos de fabricação. Produtos químicos são frequentemente adicionados à pasta fluida fibrosa antes de ela alcançar o arame ou tecido de fabricação de papel, para melhorar o método de drenagem/desaguamento e a retenção de sólidos; estes produtos químicos são denominados auxiliares de retenção e/ou drenagem.

Quanto ao aperfeiçoamento da drenagem/desaguamento, a drenagem ou desaguamento da pasta fluida fibrosa sobre o arame ou tecido de fabricação de papel é frequentemente a etapa limitadora para atingir veloci-

dades mais rápidas do método. O desaguamento melhor pode resultar também em uma folha mais seca na prensa e nas seções da secadora, resultando em um consumo reduzido de vapor d'água. Além disso, este é o estágio no método de fabricação de papel que determina muitas propriedades finais da folha.

Com relação à retenção de sólidos, os auxiliares de retenção na fabricação de papel são usados para aumentar a retenção de sólidos finos da massa na teia durante o método turbulento de drenar e formar a teia de papel. Sem retenção adequada dos sólidos finos, eles são perdidos no efluente da fábrica ou acumulam em níveis altos no circuito de recirculação da lixívia branca, causando potencialmente o acúmulo de depósitos. Adicionalmente, uma retenção insuficiente aumenta o custo da fabricação do papel devido à perda de aditivos que se pretende sejam adsorvidos sobre a fibra para proporcionar as propriedades respectivas de opacidade, resistência ou colagem do papel.

Polímeros solúveis em água de alto peso molecular com carga catiônica ou aniônica têm sido usados tradicionalmente como auxiliares de retenção e drenagem. O desenvolvimento recente de micropartículas inorgânicas, conhecidas como auxiliares de retenção e drenagem, em combinação com polímeros solúveis em água de alto peso molecular, demonstrou uma eficácia excelente de retenção e drenagem, comparado com polímeros convencionais solúveis em água de alto peso molecular. As patentes n^{os} US 4.294.885 e US 4.388.150 enunciam o uso de polímeros de amido com sílica coloidal. A patente n^o US 4.753.710 a floculação da massa da polpa com um floculante catiônico de alto peso molecular, induzindo cisalhamento para a massa floculada, e depois introduzir argila bentonítica na massa. As patentes n^{os} US 5.274.055 e US 5.167.766 descrevem o uso de micropartículas ou micropolímeros orgânicos quimicamente reticulados como auxiliares de retenção e drenagem no processo de fabricação de papel.

Copolímeros são usados também para controlar a deposição de contaminantes ou depósitos orgânicos em sistemas de fabricação de papel. O termo "depósitos orgânicos" é um termo usado para materiais descritos

com pegajosos, insolúveis em água no sistema de fabricação de papel, os quais são prejudiciais à produção do papel. Tais materiais derivados de árvores durante o processo de obtenção da polpa e fabricação de papel são denominados breu ou breu de madeira, enquanto que o termo pegajoso é usado para descrever contaminantes que são derivados de adesivos introduzidos no processo de fabricação de papel como um contaminante de fibra reciclada. Uma estratégia para eliminar estes materiais é aglomerar os depósitos orgânicos em partículas maiores não pegajosas que podem ser removidas da pasta fluida de fabricação de papel ou incorporados dentro da folha sem causar depósitos no sistema de fabricação de papel de defeitos na folha. Os produtos químicos que são capazes de interagir com depósitos orgânicos e mitigam seu impacto negativo incluem tensoativos e polímeros. Os polímeros podem ser iônicos ou não-iônicos, e incluem materiais usados como floculantes, coagulantes e dispersantes.

15 A eficácia dos polímeros ou copolímeros usados variará dependendo do tipo de monômeros a partir dos quais eles são fabricados, do arranjo dos monômeros na matriz polimérica, do peso molecular da molécula sintetizada, e do método de preparação. É esta última característica que é um foco da presente invenção.

20 Especificamente, descobriu-se inesperadamente que copolímeros aniônicos solúveis em água, quando preparados sob certas condições, apresentam características físicas singulares. Adicionalmente, os ditos copolímeros proporcionam atividade inesperada em certas aplicações, inclusive em aplicações de fabricação de papel, tais como auxiliares de retenção e drenagem e auxiliares de controle de contaminantes. Embora os métodos de síntese empregados sejam genericamente conhecidos pelos versados nessas técnicas, não há qualquer técnica anterior sugerindo que as características físicas singulares e a atividade inesperada fossem resultar.

Sumário da Invenção

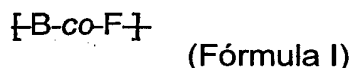
30 A presente invenção refere-se a copolímeros aniônicos solúveis em água e composições de fibras celulósicas que contêm o copolímero, particularmente uma folha celulósica, tal como papel ou papelão. A invenção

refere-se também a um método para fabricar o copolímero e as composições de fibras celulósicas.

Em outro aspecto, a presente invenção fornece um método para fabricar uma composição de fibras celulósicas, que compreende adicionar, a
 5 uma pasta fluida de polpa de celulose, um copolímero aniônico solúvel em água da Fórmula I abaixo. A invenção refere-se ainda a composições de fibras celulósicas, inclusive uma pasta fluida aquosa de polpa de celulose, contendo tais copolímeros aniônicos solúveis em água. Como aqui utilizado, o termo "copolímero" significa composições poliméricas que consistem em
 10 dois ou mais unidades monoméricas diferentes.

De acordo com a presente invenção, descobriu-se inesperadamente que certos copolímeros aniônicos apresentam características físicas inusitadas e proporcionam atividade inesperada quando preparados empregando certas condições de polimerização. Os copolímeros aniônicos da in-
 15 venção são obtidos a partir de polimerização em emulsão inversa (água em óleo) de um ou mais monômeros solúveis em água, particularmente um ou mais monômeros aniônicos. Os copolímeros aniônicos resultantes são solúveis em água.

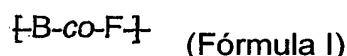
Os copolímeros aniônicos da invenção têm a fórmula:



20 onde B é um segmento de polímero não-iônico formado a partir da polimerização de um ou mais monômeros não-iônicos; F é um segmento de polímero aniônico formado a partir da polimerização de um ou mais monômeros aniônicos com insaturação etilênica; a razão molar percentual B:F é entre 5:95 e 95:5; e "co" é uma designação para um sistema polimérico com um
 25 arranjo não especificado de dois ou mais componentes monoméricos. Além disso, a preparação é conduzida de um modo, na ausência de agentes reticulantes e por intermédio de um procedimento em emulsão de água em óleo, de tal modo que a constante de Huggins (k') determinada em NaCl 0,01 M seja maior do que 0,75 e o módulo (G') na estocagem para uma so-
 30 lução de polímero a 1,5% em peso a 4,6 Hz seja maior do que 175 Pa.

Descrição Detalhada da Invenção

A presente invenção fornece copolímeros aniônicos solúveis em água, com características físicas singulares, métodos para fabricar os copolímeros, e métodos para fabricar composições de fibras celulósicas que, compreendendo adicionar o copolímero aniônico solúvel em água a uma pasta fluida de polpa de celulose. A estrutura genérica do copolímero aniônico solúvel em água da presente invenção está indicada na Fórmula I.



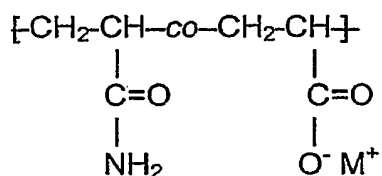
O segmento de polímero não-iônico B na Fórmula I é a unidade repetida formada após a polimerização de um ou mais monômeros não-iônicos. Os monômeros exemplificativos englobados por B incluem, porém sem limitações, acrilamida; metacrilamida; N-alquilacrilamidas; tal como N-metilacrilamida; N,N-dialquilacrilamidas, tal como N,N-dimetilacrilamida; acrilato de metila; metacrilato de metila; acrilonitrila; N-vinilmetilacetamida; N-vinilmetilformamida; acetato de vinila; N-(vinil-pirrolidona); acrilatos de alquila e metacrilatos de alquila; alquilacrilamidas; alquilmetacrilamidas; e acrilatos e metacrilatos alcoxilados, tais como acrilatos de alquilpolietilenoglicol, metacrilatos de alquilpolietilenoglicol, misturas de quaisquer um dos precedentes, e similares.

O segmento de polímero aniônico F na Fórmula I é a unidade repetida formada após a polimerização de um ou mais monômeros aniônicos. Os monômeros exemplificativos englobados por F incluem, porém sem limitações, os ácidos livres e sais do ácido acrílico; ácido metacrílico; ácido maléico; ácido itacônico; ácido acrilamidoglicólico; ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanossulfônico; ácido 3-alilóxi-2-hidróxi-1-propanossulfônico; ácido estireno-sulfônico; ácido vinilsulfônico; ácido vinilfosfônico; ácido 2-acrilamido-2-metilpropanofosfônico; misturas de quaisquer dos precedentes, e similares.

A razão molar percentual B:F de monômero não-iônico para monômero aniônico cai dentro da faixa entre 95:5 e 5:95, de preferência a faixa é entre cerca de 75:25 e cerca de 25:75, e ainda mais preferivelmente, a faixa é entre cerca de 65:35 e cerca de 35:65, e com a maior preferência,

entre cerca de 60:40 e cerca de 40:60. A este respeito, as porcentagens molares de B e F devem somar 100%. Deve-se entender que mais do que um tipo de monômero aniônico pode estar presente na Fórmula I. Deve-se entender também que mais do que um tipo de monômero aniônico pode estar presente na Fórmula I.

Em uma modalidade preferida da invenção, o copolímero aniônico solúvel em água é definido pela Fórmula I, onde B, o segmento de polímero não-iônico, é a unidade repetida formada após a polimerização de acrilamida; e F, o segmento de polímero aniônico, é a unidade repetida formada após a polimerização de um sal de ácido acrílico. Esta modalidade pode ser representada pela seguinte fórmula:



(Fórmula II)

onde M^+ é o cátion do sal do ácido acrílico, e é de preferência Na^+ , K^+ ou NH_4^+ ; e a razão molar percentual de B:F é entre cerca de 75:25 e cerca de 25:75.

Em outra modalidade particularmente preferida, na Fórmula II, M é Na^+ e a razão molar percentual do segmento aniônico para o segmento não-iônico é entre 60:40 e 40:60.

É também um aspecto desta invenção que os copolímeros aniônicos solúveis em água são preparados de uma maneira tal que os polímeros resultantes apresentem características físicas singulares e proporcionem atividade inesperada. O copolímero aniônico solúvel em água resultante não é considerado um polímero reticulado pelo fato de que nenhum agente reticulante é utilizado na preparação. Acredita-se que pequenas quantidades de agente reticulante não afetariam significativamente as propriedades do polímero da presente invenção. As características físicas dos copolímeros aniônicos solúveis em água são singulares pelo fato de que sua constante de Huggin (k'), determinada em NaCl 0,01 M, é maior do que 0,75 e o módulo de estocagem (G') para uma solução do polímero com 1,5% em

peso de ativos a 4,6 Hz é maior do que 175 Pa, de preferência maior do que 190, e ainda mais preferivelmente, maior do que 205. A constante de Huggin é maior do que 0,75, de preferência maior do que 0,9, e ainda mais preferivelmente, maior do que 1,0.

5 De preferência, os copolímeros aniônicos solúveis em água da presente invenção são preparados por uma técnica de polimerização em emulsão inversa (água em óleo). Tais processos são conhecidos pelos versados nessas técnicas; vide, por exemplo, a patente nº US 3.284.393, e a reexpedição das patentes nºs US 28.474 e US 28.576, aqui incorporadas
10 como referência. A preparação de uma solução aquosa a partir do polímero em emulsão pode ser efetuada por inversão, adicionando o polímero em emulsão à água, onde a emulsão ou a água pode conter também um tensoativo transgressor. Os tensoativos transgressores são tensoativos adicionais que são adicionados a uma emulsão para promover inversão. Os copolíme-
15 ros resultantes podem ser ainda isolados precipitando em um solvente orgânico, tal como acetona, e secado até uma forma de pó. O pó pode ser dissolvido facilmente em um meio aquoso para uso nas aplicações desejadas.

Genericamente, um processo de polimerização em solução inversa é conduzido (1) preparando uma solução aquosa dos monômeros, (2)
20 adicionando a solução aquosa a um hidrocarboneto líquido, contendo tensoativo ou mistura de tensoativos apropriados, para formar uma emulsão inversa dos monômeros, (3) submetendo a emulsão de monômeros a uma polimerização por radicais livres, e (4) opcionalmente, adicionando um tensoativo transgressor para intensificar a inversão da emulsão quando adicionado à água.
25

A polimerização da emulsão pode ser conduzida de qualquer maneira conhecida pelos versados nessas técnicas. A iniciação pode ser efetuada com uma série de iniciadores de radicais livres térmicos e de oxirredução, inclusive azocompostos, tal como azo-bis-isobutironitrila, e similares.
30 A polimerização pode ser efetuada também por processos de irradiação fotoquímica, irradiação ou radiação ionizante com uma fonte de ^{60}Co .

Os iniciadores preferidos são iniciadores térmicos solúveis em

óleo. Os exemplos típicos incluem, porém sem limitações, 2,2'-azobis-(2,4-dimetilpentanonitrila; 2,2'-azobis-isobutironitrila (AIBN); 2,2'-azobis-(2-metilbutano-nitrila); 1,1'-azobis-(ciclohexanocarbonitrila); peróxido de benzoíla; e peróxido de laurila.

5 Qualquer um dos agentes de transferência de cadeia, conhecido pelos versados nessas técnicas, pode ser usado para controlar o peso molecular. Eles incluem, porém sem limitações, álcoois alquílicos inferiores, tal como isopropanol, aminas, mercaptanas, tal como mercaptoetanol, fosfitos, tioácidos, álcool alílico, e similares.

10 A solução aquosa compreende tipicamente uma mistura aquosa de um monômero não-iônico ou misturas de monômeros não-iônicos, e um monômero aniônico ou misturas de monômeros aniônicos. A fase aquosa pode compreender também aditivos convencionais, conforme desejado. Por exemplo, a mistura pode conter agentes quelantes, ajustadores de pH, iniciadores, agentes de transferência de cadeia, como descrito acima, e outros aditivos convencionais. Para a preparação dos materiais do copolímero aniônico solúvel em água, o pH da solução aquosa é abaixo de 7, e é de preferência igual ou maior do que 2, e mais preferivelmente, o pH é entre
15 cerca de 4 e cerca de 6.

20 O hidrocarboneto líquido compreende tipicamente hidrocarbonetos de cadeia linear, hidrocarbonetos com cadeia ramificada, hidrocarbonetos cíclicos saturados, hidrocarbonetos aromáticos, ou misturas deles.

Os tensoativos ou misturas de tensoativos usados na invenção são genericamente solúveis em óleo. Pode-se usar um ou mais tensoativos.
25 O tensoativo ou mistura de tensoativos escolhidos para invenção incluem pelo menos um tensoativo com dois blocos ou três blocos. A escolha e a quantidade do tensoativo ou mistura de tensoativos é selecionada para produzir uma emulsão inversa de monômeros para polimerização. Tais tensoativos são conhecidos pelos versados nessas técnicas; vide, por exemplo,
30 "Hypermer Polymeric Surfactants: Emulsifiers for Inverse Polymerization Processes", literatura de produtos da ICI Surfactants, ICI Americas, Inc., 1997. Os tensoativos exemplificativos incluem, porém sem limitações, mo-

nooleato de sorbitano (como por exemplo, Atlas G-946, Uniqema, New Castle, DE, E.U.A.), sesquiolato de sorbitano, trioleato de sorbitano, monooleato de polioxietileno-sorbitano, sulfossuccinato de di-2-etil-hexila, oleamidopropildimetilamina, isoestearil-2-lactato de sódio. Os tensoativos poliméricos com dois blocos e três blocos são usados na presente invenção. Os tensoativos poliméricos dois blocos e três blocos exemplificativos incluem, porém sem limitações, copolímeros com dois blocos e três blocos baseados em derivados de poliésteres de ácidos graxos e poli(óxido de etileno) (como por exemplo, Hypermer[®] B246SF e IL-2595, Uniqema), copolímeros com dois blocos e três blocos baseados em poli(óxido de etileno) ou poli(óxido de propileno), copolímeros com dois blocos e três blocos baseados em anidrido succínico e poliisobutileno e misturas de poli(óxidos de etileno) de qualquer um dos precedentes, e similares. De preferência, os copolímeros com dois blocos e três blocos baseiam-se em derivados de poliésteres de ácidos graxos e poli(óxido de etileno). Quando um tensoativo com três blocos é usado, prefere-se que o bloco triplo contenha duas regiões hidrofóbicas e uma região hidrofílica, isto é, hidrófobo-hidrófilo-hidrófobo. De preferência, um ou mais tensoativos são selecionados, para obter um valor de HLB (Equilíbrio Hidrofóbico-Lipofílico) na faixa entre cerca de 2 e 8, de preferência 3 a 7, e mais preferivelmente, cerca de 4 a 6.

A quantidade (baseado na percentagem ponderal) do tensoativo com dois blocos ou três blocos depende da quantidade de monômero usada. A razão de tensoativo com dois blocos ou três blocos para monômero é de pelo menos 3 para 100. A quantidade de tensoativo com dois blocos ou três blocos para monômero pode ser maior do que 3 para 100, e de preferência, é de pelo menos cerca de 4 para 100, e mais preferivelmente, 5 para 100, e ainda mais preferivelmente, cerca de 6 para 100. O tensoativo com dois blocos ou três blocos é o tensoativo primário do sistema de emulsificação. Um tensoativo secundário pode ser adicionado para melhorar a estabilidade da emulsão ou para alterar a viscosidade. Os exemplos de tensoativos secundários incluem, porém sem limitações, ésteres de ácidos graxos de sorbitano, ésteres de ácidos graxos de sorbitano etoxilados, ácido graxo de sorbi-

tano polietoxilado, os adutos de óxido de etileno e/ou óxido de etileno de alquil-fenóis, os adutos de óxido de etileno e/ou óxido de propileno de álcoois de cadeia longa ou ácidos graxos, copolímeros em bloco mistos de óxido de etileno e óxido de propileno, alcanolamidas, e similares.

5 A polimerização da emulsão inversa pode ser conduzida de qualquer maneira conhecida pelos versados na técnica; vide, por exemplo, Allcock e Lampe, Contemporary Polyner Chemistry, (Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice-Hall, 1981), capítulos 3-5.

10 A presente invenção fornece uma composição de fibra celulósica que compreende fibra celulósica e o copolímero da presente invenção.

A presente invenção fornece também um método para fabricar a composição de fibra celulósica, compreendendo a etapa de adicionar o copolímero da presente invenção a uma pasta fluida celulósica ou pasta fluida de polpa celulósica.

15 Os copolímeros da invenção podem ser usados em sistemas e processos de fabricação de papel. Os copolímeros são úteis como auxiliares de drenagem e retenção, bem como auxiliares para controle de contaminantes. Na fabricação industrial, uma pasta fluida de fibras celulósicas ou polpa é depositada sobre uma tela ou tecido móvel de fabricação de papel. A
20 pasta fluida pode conter outros produtos químicos, tais como agentes de colagem, amidos, agentes para controle de depósitos, extensores minerais, pigmentos, cargas, coagulantes orgânicos ou inorgânicos, floculantes convencionais, ou outros aditivos comuns para polpa de papel. Conforme a água da pasta fluida depositada é removida, forma-se uma folha. Normal-
25 mente, as folhas são então prensadas e secadas, para formar papel ou papelão. Os copolímeros da invenção são adicionados à pasta fluida antes que ela atinja a tela, para melhorar a drenagem ou desaguamento ou retenção dos finos de fibras e cargas na pasta fluida.

30 Como um auxiliar de controle de contaminantes, os polímeros da presente invenção inibem a deposição de piche e pegajosos da massa de polpa virgem ou reciclada no equipamento de fabricação de papel. O auxiliar é adicionado à pasta fluida da polpa quando ela interfere com a aglomeração

do piche e pegajosos que de outra forma afetariam prejudicialmente o papel, o equipamento de fabricação de papel ou os processos de fabricação de papel.

5 As polpas de fibras celulósicas adequadas para o método da invenção incluem massa de fabricação de papel convencional, tal como a polpa química tradicional. Por exemplo, polpa de sulfato e polpa de sulfito branqueada e não branqueada, polpa mecânica tal como madeira pulverizada, polpa termomecânica, polpa quimiotermodomecânica, polpa reciclada tais como recipientes corrugados velhos, papel-jornal, lixo de escritórios, papel 10 de periódicos e outros rejeitos com tinta, rejeito sem tinta, e misturas delas, podem ser usadas.

O copolímero da invenção pode ser fornecido para a aplicação de uso final em inúmeras formas físicas. Além da forma de emulsão original, o copolímero da invenção pode ser fornecido também como uma solução 15 aquosa, pó sólido seco, ou na forma de dispersão. O copolímero da invenção é diluído tipicamente no local da aplicação, para produzir uma solução aquosa com 0,1 a 1% de polímero ativo.

Esta solução diluída do copolímero da invenção é então adicionada ao processo de fabricação de papel para afetar a retenção e a drenagem. O copolímero da invenção pode ser adicionado à massa espessa ou 20 massa fina, de preferência à massa fina. O copolímero pode ser adicionado em um ponto de alimentação, ou pode ser alimentado de forma dividida, de tal modo que o copolímero seja alimentado simultaneamente para dois ou mais pontos de alimentação separados. Os pontos típicos de adição da massa incluem ponto ou pontos de alimentação antes da bomba centrífuga, 25 depois da bomba centrífuga e antes da peneira de pressão, ou depois da peneira de pressão.

O copolímero da presente invenção é empregado, de preferência, em uma proporção entre cerca de 4,53 g (0,01 lb) e cerca de 4,53 kg (10 30 lb) de polímero ativo por tonelada de polpa celulósica, baseado no peso seco da polpa. A concentração do copolímero é mais preferivelmente entre cerca de 22,68 g (0,05 lb) e cerca de 6,80 kg (5 lb) de polímero ativo por to-

nelada de polpa celulósica seca.

A presente invenção será agora descrita mais ainda fazendo referência a inúmeros exemplos específicos que devem ser tidos unicamente como ilustrativos e não restritivos do âmbito da presente invenção.

5 Exemplos

Copolímeros Aniônicos Solúveis em Água e Copolímeros Comparativos

Exemplo 1

Emulsão Inversa de Poli(acrilamida-co-acrilato de amônio)

10 Carregou-se em um frasco de reação apropriado, equipado com um agitador mecânico suspenso, termômetro, tubo de purga de nitrogênio, e condensador, uma fase de óleo de óleo de parafina (135,0 g, óleo Exxsol D80, Exxon, Houston, TX) e tensoativos (4,5 g de Atlas G-946 e 9,0 g de Hypermer[®] B246SF). A temperatura da fase óleo foi então ajustada para 37°C.

15 Preparou-se uma fase aquosa separadamente, compreendendo 53% em peso de solução aquosa de acrilamida (126,5 g), ácido acrílico (68,7 g), água deionizada (70,0 g), e solução do quelante Versenex 80 (Dow Chemical) (0,7 g). Depois, ajustou-se o pH da fase aquosa para 5,4 com a adição de solução aquosa de hidróxido de amônio (33,1 g, 29,4% em peso

20 de NH₃). A temperatura da fase aquosa após a neutralização era de 39°C.

A fase aquosa foi então carregada na fase óleo, enquanto simultaneamente, misturava-se com um homogeneizador, para obter uma emulsão de água em óleo estável. Esta emulsão foi então agitada com um agitador de vidro com 4 lâminas, purgando com nitrogênio por 60 min. Du-

25 rante a purga com nitrogênio, a temperatura da emulsão foi ajustada para 50 ± 1°C. Depois disso, a purga foi descontinuada e implementou-se um colchão de nitrogênio.

A polimerização foi iniciada alimentando uma solução de AIBN a 3% em peso em tolueno (0,213 g) por um período de 2 h. Isto corresponde a

30 uma carga inicial de AIBN de 250 ppm na base de monômero total. Durante o curso da alimentação, a temperatura da batelada foi deixada produzir um exoterma até 62°C (~50 min), após o que, a batelada foi mantida em 62 ±

1°C. Depois da alimentação, a batelada foi mantida em $62 \pm 1^\circ\text{C}$ por 2 h. Depois, a batelada foi resfriada até a temperatura ambiente e o produto foi coletado.

5 A preparação do copolímero dos Exemplos 2-13 e dos Exemplos Comparativos 1-11 foi conduzida de acordo com o método do Exemplo 1, exceto pelas mudanças indicadas na Tabela 1 e no texto que se segue.

Exemplos 2-4

10 Os Exemplos 2-4 foram preparados como descrito no Exemplo 1, exceto que as fases aquosas tiveram seu pH ajustado para 3,0, 4,0 e 6,0, respectivamente.

Exemplos Comparativos 1 e 2

15 Os Exemplos Comparativos 1 e 2 foram preparados como descrito no Exemplo 1, exceto que se ajustou o pH das fases aquosas para 7,1 e 8,0, respectivamente. O módulo de estocagem (G') destes dois produtos era de 115 e 36 Pa, respectivamente. Ambos estes valores são menores do que o valor limite de 175 Pa para esta invenção.

Exemplos 5 e 6

20 Os Exemplos 5 e 6 foram preparados como descrito no Exemplo 1, exceto que a razão ponderal dos tensoativos Atlas G-946 e Hypermer[®] B246SF foi ajustada para 2:1 e 1:1, respectivamente.

Exemplos 7-9

Os Exemplos 7-9 foram preparados como descrito no Exemplo 1, exceto que o sistema tensoativo foi variado, como indicado na Tabela 1.

Exemplos Comparativos 3 e 4

25 Deve-se assinalar que os sistemas tensoativos utilizados nos Exemplos Comparativos 3 e 4 são equivalentes àqueles utilizados na preparação das micropérolas orgânicas das patentes n^{os} US 5.167.766 e US 5.274.055. No caso do Exemplo Comparativo 3, o Equilíbrio Lipofílico Hidrofílico dos tensoativos usados é maior do que 8. No caso do Exemplo Comparativo 4, foi necessário ajustar o pH da fase aquosa para 7,0, a fim de produzir uma emulsão estável. Aparentemente, os conjuntos de tensoativos e/ou iniciadores não foram suficientes para produzir o produto final desejado com

30

$G' > 175 \text{ Pa}$ e $k' > 0,75$.

Exemplo 10

O Exemplo 10 foi preparado como descrito no Exemplo 1, exceto que o sistema iniciador foi variado como indicado na Tabela 1. Neste exemplo, a carga inicial de oxidante (hidroperóxido de t-butila) foi alimentada de uma só vez, enquanto que a carga inicial do redutor (metabissulfito de sódio) foi alimentada na forma de gotas para o reator. O tempo gasto para a adição do redutor foi de 3,5 h.

Exemplos Comparativos 5 e 6

No caso do Exemplo Comparativo 5, o oxidante inicial (hidroperóxido de cumeno), 25 mol/mol baseado nos monômeros totais, foi carregado em menos do que 5 min, e o redutor (metabissulfito de sódio), 25 ppm mol/mol, baseado nos monômeros totais, foi carregado em um período de 3 horas, seguido de uma pausa de 45 min. As cargas do segundo oxidante e redutor, ambas a 50 ppm mol/mol, baseado no monômero total, foram alimentadas em uma só parcela, após o que a batelada foi mantida em uma temperatura de reação de $\sim 50^\circ\text{C}$ por 2 h.

No caso do Exemplo Comparativo 6, o oxidante inicial (bromato de potássio) foi carregado rapidamente, seguido da carga do redutor (metabissulfito de sódio) em um período de 3 h, seguido de uma pausa de 45 min. As cargas do segundo oxidante e do redutor foram então alimentadas de uma só vez, após o que a batelada foi mantida em uma temperatura de reação de $\sim 50^\circ\text{C}$ por 2 h.

Exemplos Comparativos 7-10

Os Exemplos Comparativos 7-10 foram preparados como descrito no Exemplo 1, exceto que se adicionou à fase aquosa 10, 50, 250 e 2.000 ppm mol/mol de N,N-metilenobisacrilamida (MBA), em relação à carga total de monômero, respectivamente. A MBA é um agente reticulante e produz produtos que não estão englobados por esta invenção.

Exemplos 11 e 12

Os Exemplos 11 e 12 foram preparados como descrito no Exemplo 1, exceto que as razões molares de ácido acrílico para acrilamida

foram ajustadas para 60:40 e 40:60, respectivamente.

Exemplo 13

O Exemplo 13 foi preparado como descrito no Exemplo 1, exceto que a temperatura inicial da reação foi de 57°C por 8 h, e durante este tempo, as duas primeiras adições de iniciador foram carregadas em 0 e 360 min dentro de período de pausa. A temperatura foi então ajustada para 65°C e mantida por 2,5 h. A terceira e quarta adições de iniciador foram carregadas de uma só vez em 0 e 30 min dentro deste segundo período de pausa. A solução aquosa de hidróxido de sódio foi usada no lugar de hidróxido de amônio em uma base molar igual.

Tabela 1

Condições das Preparações

Exemplo	Composição		pH da fase aquosa	Pacote de tensoativos		Iniciador	Quantidade ppm em relação ao monômero total	notas
	Ácido Acrílico	Acrilamida		% em peso total	Tensoativos			
1	50,0%	50,0%	5,4	3,0%	G-946:B246SF	1:2	AIBN 250/100	
2	"	"	3,0	"	"	"	"	
3	"	"	4,0	"	"	"	"	
4	"	"	6,0	"	"	"	"	
Ex. Comparativo 1	"	"	7,1	"	"	"	"	
Ex. Comparativo 2	"	"	8,0	"	"	"	"	
5	"	"	5,4	"	"	2:1	"	
6	"	"	"	"	"	1:1	"	
7	"	"	"	"	Sesquiolato	1:2	"	
8	"	"	"	"	G-946 : B206SF	"	"	
9	"	"	"	"	G-946: IL-2595	"	"	
Ex. Comparativo 3	"	"	"	"	POEHEX: Sesquiolato	85:15	"	
Ex. Comparativo 4	"	"	7,0	"	G-946	100	"	

Continuação...

Exemplo	Composição		pH da fase aquosa	Pacote de tensoativos		Razão	Iniciador	Quantidade ppm em relação ao monômero total	notas
	Ácido Acrílico	Acrila- mida		% em peso total	Tensoativos				
10	"	"	5,4	"	G-946 : B246SF	1 : 2	t-BHP	25	
Ex. Comparativo 5	"	"	"	"	"	"	SMBS	25	
Ex. Comparativo 6	"	"	"	"	"	"	CHP	25 / 25	
Ex. Comparativo 7	"	"	"	"	"	"	SMBS	50 / 50	
Ex. Comparativo 8	"	"	"	"	"	"	KbrO3	25 / 25	
Ex. Comparativo 9	"	"	"	"	"	"	SMBS	50 / 50	
Ex. Comparativo 10	"	"	"	"	"	"	AIBN	250 / 100	10 ppm MBA
11	60,0%	40,0%	"	"	"	"	"	"	50 ppm MBA
12	40,0%	60,0%	"	"	"	"	"	"	250 ppm MBA
13	50,0%	50,0%	"	"	"	"	"	"	2,000 ppm MBA
								10 / 10 / 25 / 100	4 Charges total

A quantidade de iniciador é ppm molar em relação à carga total de monômero.

A composição é a razão molar percentual de monômeros.

Atlas G-946 = monooleato de sorbitano (Uniqema - New Castle, DE, E.U.A.)

5 B246SF = Hypermer[®] B246SF (Uniqema - New Castle, DE, E.U.A.) plímero com três blocos, baseado em um derivado de poliéster do ácido hidróxi-esteárico e polietilenoglicol com peso molecular 1500

Sesquiolato = sesquiolato de sorbitano (Aldrich - Milwaukee, WI, E.U.A.)

10 B206 = Hypermer[®] B206 (Uniqema - New Castle, DE, E.U.A.) (polímero com três blocos, baseado em derivado de poliéster do ácido hidroxisteárico e polietilenoglicol com peso molecular 600)

15 IL-2595 = Hypermer[®] IL-2595 (Uniqema - New Castle, DE, E.U.A.) (polímero com três blocos, baseado em derivado de poliéster do ácido hidroxisteárico e polietilenoglicol com peso molecular 1.000)

POEHEX = hexaoleato de polioxietileno e sorbitol (HLB 10,2, Aldrich)

AIBN = 2,2'-azobisisobutironitrila (Wako, Richmon, VA, E.U.A.)

20 t-BHP = hidroperóxido de t-butila (Aldrich, Milwaukee, WI, E.U.A.)

SMBS = metabissulfito de sódio (Aldrich, Milwaukee, WI, E.U.A.)

CHP = hidroperóxido de cumeno (Aldrich, Milwaukee, WI, E.U.A.)

25 KBrO₃ = bromato de potássio (Aldrich, Milwaukee, WI, E.U.A.)

ppm de MBA = ppm molar de N,N-metilenobisacrilamida (Aldrich, Milwaukee, WI, E.U.A.), carregado em relação à carga total de monômero.

Propriedades reológicas de copolímeros aniônicos solúveis em água e copolímeros comparativos

30 A Tabela 2 é um sumário das caracterizações reológicas dos exemplos de copolímeros aniônicos solúveis em água, em relação a um aditivo para retenção e drenagem referencial existente no mercado, Polyflex CP.3 (Ciba - Tarrytown, NY, E.U.A.). A caracterização de quatro poliacrila-

midas aniônicas convencionais (APAM) (Chemtall - Riceboro, GA, E.U.A.) também é fornecida para comparação: EM 635, AN 956 VLM, AN 956 e AN 956 VHM. O prefixo "EM" designa um produto em emulsão inversa, enquanto que o prefixo "AN" designa um produto em pó seco. Estes produtos APAM comparativos compreendem todos conforme relatado a uma razão molar percentual 50:50 de acrilato de sódio e acrilamida. O peso molecular relativo da série "AN" aumenta da seguinte maneira: AN 956 VLM < AN 956 < AN 956 VHM.

Antes de inverter as emulsões dos copolímeros aniônicos solúveis em água para análise, ~2% em peso de um tensoativo "transgressor", como por exemplo, uma mistura de 80:20 em peso de Tergitol 15-S-9 (Dow - Midland, MI, E.U.A.) e Aerosol-OT-S (Cytec Industries - West Patterson, NJ, E.U.A.), foram adicionados. Os pHs dos copolímeros aniônicos solúveis em água invertidos foram então ajustados para um mínimo de 7,0 com solução aquosa de hidróxido de sódio ou hidróxido de amônio, conforme necessário.

Uma discussão destas técnicas reológicas está discutida por Macosko, "Rheology: Principles, Measurements and Applications" (New York, Wiley, 1994); L.H. Sperling, "Introduction to Polymer Science (New York, Wiley-Interscience, 1992); e J. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", 3ª edição (New York, J. Wiley & Sons, 1980). O comportamento viscoelástico, como aqui discutido, é uma resposta dependente do tempo a uma força aplicada, onde em tempos curtos ou alta frequência, o material deve apresentar propriedades rígidas ou vítreas, e em tempos longos ou baixa frequência, um material pode escoar e apresentar propriedades viscosas. As propriedades viscoelásticas foram determinadas com soluções dos polímeros a 1,5% em peso em água desmineralizada, utilizando um reômetro de tensão controlada Haake RS-75. Uma varredura de frequência foi conduzida com o reômetro em modo de oscilação dinâmica, em uma tensão constante determinada como estando dentro da região viscoelástica linear, e uma faixa de frequências entre 0,01 e 10 Hz. O resultado de saída deste teste definirá um componente elástico do material ou a energia armazenada por ciclo oscilatório, e um componente viscoso ou perda de energia por ciclo.

O módulo de estocagem (G') é definido como:

$$G' \text{ (Pa)} = (\tau_0/\gamma_0) \cos \delta$$

e o módulo de perda (G'') é definido como:

$$G'' \text{ (Pa)} = (\tau_0/\gamma_0) \sin \delta$$

5 onde τ_0 é a amplitude da tensão, γ_0 é a amplitude da deformação máxima, e δ é o deslocamento do ângulo de fase entre a tensão e a deformação resultante.

No regime terminal (baixa frequência), o módulo de perda é maior do que o módulo da estocagem para polímeros lineares, pois os tempos
10 longos permitem que as cadeias poliméricas se desembaranhem e apresentem comportamento predominantemente viscoso. Conforme a frequência aumenta, ocorre um regime de patamar semelhante a borracha, quando o tempo necessário para que as cadeias poliméricas se desembaranhem é maior do que o tempo do teste. Nesta região, o módulo de estocagem é
15 maior do que o módulo de perda, e o material parecerá ser uma matriz que compreende emaranhamentos permanentes. O módulo de estocagem é independente da frequência do teste neste regime. O módulo é função da concentração de junção da rede, como definido pela teoria de elasticidade de borrachas:

$$20 \quad G_N = nRT$$

onde G_N é o módulo no patamar, n é a concentração das uniões da rede, R é a constante de gás, e T é a temperatura.

O módulo no patamar G_N pode ser considerado similar em magnitude ao módulo de estocagem G' no regime de patamar. Conforme a
25 concentração das uniões da rede aumenta, o módulo aumentará. Estas junções da rede podem ser afetadas por reticulações químicas ou físicas. Como demonstrado na Tabela 2, o módulo de estocagem G' do material da invenção a 4,6 Hz é mais alto do que o de um flocculante de APAM linear equivalente, EM635, indicando que a presença de junções associativas na rede.

30 As propriedades da solução diluída proporcionam uma indicação relativa de volume hidrodinâmico do polímero (HDV) e peso molecular. Neste experimento, a viscosidade do solvente (η_0) é comparada com a vis-

cosidade da solução do polímero (η). A viscosidade específica (η_{sp}) é a razão adimensional como descrito pela seguinte equação:

$$\eta_{sp} = (\eta/\eta_0) - 1$$

A viscosidade específica reduzida (RSV) é a viscosidade específica dividida pela concentração. A viscosidade intrínseca $[\eta]$, ou IV, é a viscosidade específica dividida pela concentração do polímero (c), conforme a concentração é extrapolada para concentração zero:

$$[\eta] = [\eta_{sp}/c]_{c \rightarrow 0}$$

As unidades para IV são decilitros por grama (dl/g) e descrevem o volume hidrodinâmico de um polímero em solução. Assim sendo, uma IV mais alta indica um volume hidrodinâmico grande em solução, e um peso molecular mais alto, comparado com polímeros convencionais de composição similar em um solvente similar. Os valores de IV descritos na Tabela 2 foram determinados em NaCl 0,01 M com concentrações de diluição entre 0,0025% até 0,025%, utilizando um Viscosímetro Ubbelohde modelo "0C" a 30°C.

A constante de Huggin (k') adimensional é determinada a partir da inclinação dos dados de IV, de acordo com:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k'[\eta]^2c$$

onde o valor de c é entre 0,0025% em peso e 0,025% em peso.

Conforme revisado por Mark *et al.*, editores, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering" (New York, J. Wiley & Sons, 1988), Volume 1, páginas 26-27, os valores de k' típicos para polímeros lineares são da ordem de aproximadamente 0,25-0,50. Um aumento no valor de k' é indicativo de um aumento na "estrutura" do polímero, e pode ser atribuído a inúmeros fatores, inclusive associação ou uma estrutura de polímero reticulado. Os valores de k' na Tabela 2 para APAM linear são todos 0,3 a 0,4, enquanto que os valores maiores do que 0,75 são obtidos para o copolímero aniônico solúvel em água preferido da presente invenção, fundamentando ainda mais a presença de uma espécie não-linear.

A viscosidade por peso molecular médio M_v é determinada a partir dos valores de Viscosidade Específica Reduzida a 0,025% de polímero

em NaCl 1 M, que contém também 0,1% do tensoativo Surfonic® N-95 (Chevron Texaco, San Francisco). A Mv é determinada a partir de uma curva de Viscosidade Específica Reduzida calibração Mv, estabelecida para APAMs convencionais com peso molecular conhecido. A Mv na tabela deve ser interpretada como a Mv de um APAM linear com a mesma Viscosidade Específica Reduzida que a da amostra de polímero. Os valores reais de Mv são possivelmente mais altos do que os listados, pois as associações não são rompidas a 0,1% do tensoativo Surfonic N-95.

Tabela 2

Exemplo	G' a 4,6 Hz, Pa	Viscosidade Intrínseca	Constante de Huggins	Mv, g/mol
1	260	41	2,2	8,0
2	237	32	2,0	3,1
3	236	32	2,5	3,0
4	205	43	1,9	7,6
Ex. Comparativo 1	115	68	0,7	13,5
Ex. Comparativo 2	36	47	1,5	4,2
5	312	29	2,2	6,2
6	369	37	2,3	4,6
7	310	38	1,8	5,6
8	315	30	1,7	3,3
9	290	39	2,2	6,6
Ex. Comparativo 3	130	82	0,6	16,7
Ex. comparativo 4	136	88	0,2	20,7
10	189	50	1,1	12,9
Ex. comparativo 5	133	50	1,0	8,0
Ex. comparativo 6	154	50	1,0	9,8
Ex. comparativo 7	745	15	12,0	1,5
Ex. comparativo 8	1,869	10	3,3	0,6
Ex. comparativo 9	4,230	2	28,0	0,2
Ex. comparativo 10	6,539	1	N/A	N/A
11	328	42	2,3	6,6

Continuação...

Exemplo	G' a 4,6 Hz, Pa	Viscosidade Intrínseca	Constante de Huggins	Mv, g/mol
12	237	41	1,1	7,6
13	198	46	1,9	5,6
Polyflex CP.3	383	32	1,0	N/A
AN 956 VLM	31	20	0,3	3,8
AN 956	75	60	0,4	12,0
AN 956 VHM	87	80	0,4	17,0
EM 635	130	90	0,3	23,0

Módulo de estocagem G' (Pa) = 1,5% em peso de polímero a 4,6 Hz a 25°C.

5 Viscosidade Intrínseca IV (dl/g): NaCl 0,01 M, utilizando um Viscosímetro Ubbelohde Modelo "0C" a 30°C.

k' = medida da constante de Huggins determinada a partir dos dados de IV.

10 Mv = Peso Molecular Médio por Viscosidade determinado a partir da curva de viscosidade específica calibração Mv para APAM linear com peso molecular conhecido.

Para os Exemplos 17-20, a k' calculada para estas amostras é duvidosa devido à baixa IV resultante da presença de reticulante.

Testes de Desempenho

15 A técnica da formação da folha de papel e da química de retenção é bem conhecida na técnica. Por exemplo, vide "Handbook for Pulp and Paper Technologist, editor G.A. Smook (Atlanta, GA, TAPPI Press, 1989), e "PULP AND PAPER, Chemistry and Chemical Technology", 3ª edição, editor J.P. Casey (NewYork, Wiley-Interscience, 1981).

20 Para avaliar o desempenho dos exemplos de polímeros aniônicos solúveis em água da presente invenção, uma série de testes de retenção com jarra britt e os testes de drenagem da Norma Canadense de Soltura (CSF) foram conduzidos comparados com Polyflex CP.3 (Ciba), um auxiliar de drenagem orgânico referido comumente na indústria como um "micropo-

límero". Quatro poliacrilamidas aniônicas convencionais (Chemtall) também foram avaliadas com fins comparativos: EM 635, AN 956 VLM, AN 956 e AN 956 VHM. A menos que diferentemente afirmado, todas as porcentagens, partes, etc., são em peso.

5 Cada um desses copolímeros exemplificativos foi misturado com uma poliacrilamida catiônica referencial e testado. De uma maneira similar, os copolímeros exemplificativos foram misturados com uma poliacrilamida/acrilato de sódio aniônica referencial. Os copolímeros do exemplo foram adicionados em 0,181kg (0,4 lbs) do componente ativo por tonelada de sólidos da composição da massa. Assim sendo, a eficácia dos copolímeros da invenção e os copolímeros comparativos foram comparados a estas formulações de retenção/drenagem, catiônicos e aniônicos, sem os copolímeros da invenção adicionados. A descrição que se segue é dos procedimentos do teste.

15 A massa nesta série de testes é uma massa alcalina sintética. Esta massa é preparada a partir de polpas de madeira de fibra curta e longa secas, e a partir de água e outros materiais. Em primeiro lugar, as polpas de madeira de fibra curta e longa seca são refinadas separadamente em uma Batedeira Valley de laboratório (Voith, Appleton, WI). Estas polpas são, então, adicionadas a um meio aquoso.

20 O meio aquoso utilizado para preparar a massa compreende uma mistura de água dura local e água deionizada até uma dureza representativa. Sais inorgânicos são adicionados em quantidades de modo a conferir a este meio uma alcalinidade representativa e uma condutividade total da solução.

25 Para preparar a massa, as de madeira de fibra curta e fibra longa são dispersadas dentro do meio aquoso em razões ponderais típicas de madeira de fibra curta e fibra longa. Carbonato de cálcio precipitado (PCC) é introduzido na massa a 25% em peso, baseado no peso seco combinado das polpas, de modo a proporcionar uma massa final que compreende 80% de fibra e 20% de carga de PCC.

30 O amido de batata catiônico utilizado é Stalok 400 (A. E. Staley,

Decatur, IL), e o alume é octadecaidrato de sulfato de alumínio, disponível como uma solução a 50% (Delta Chemical Corporation, Baltimore, MD).

O floculante catiônico utilizado no programa de tratamento com a poliacrilamida catiônica referencial (referido como CPAM) é um de 90/10 % em mol de acrilamida/cloreto de acriloxitrimetilamônio (Perform PC 8138, Hercules). O floculante aniônico utilizado no programa com poliacrilamida aniônica referencial (referido como APAM) é um de 70/30 % em mol de copolímero de acrilamida/acrilato de sódio (Perform PA 8137, Hercules); os floculantes estão disponíveis no mercado como emulsões auto-inversoras de água-em-óleo. Os copolímeros aniônicos solúveis em água e os Copolímeros Comparativos foram adicionados a 181,4 g (0,4 lb) por tonelada a uma formulação de tratamento referencial para os dados de "CPAM nº 0,4" consistiu em 4,53 kg (10 lb) por tonelada de Sta-Lok 400, 2,27 kg (5 lb) por tonelada de alume e 0,181 kg (0,4 lb) por tonelada de Perform PC 8138. O tratamento referencial para os dados de "APAM 0,2" consistiu em 4,53 kg (10 lb) por tonelada de Sta-Lok 400, 2,27 kg (5 lb) por tonelada de alume e 0,181 kg (0,4 lb) por tonelada de Perform PC 8137.

O teste de retenção com jarra britt (Paper Research Materials, Inc., Gig Harbor, WA, E.U.A.) é conhecido na técnica. No teste de retenção com jarra britt, um volume específico de massa é misturado sob condições dinâmicas e uma alíquota da massa é drenada através da tela do fundo da jarra, de tal modo que o nível de materiais finos que fica retido possa ser quantificado. A jarra britt utilizada para os presentes testes é equipada com 3 pás nas paredes do cilindro, para induzir uma mistura turbulenta, e uma peneira de 76 μm na placa de fundo.

Os testes de retenção com jarra britt são conduzidos com ~500 ml de massa sintética, tendo uma concentração total de sólidos de 0,5%. O teste é conduzido a 1.200 rpm com adição seqüencial de amido, seguido de alume, seguido de polímero floculante, seguido de auxiliar de drenagem; os materiais são todos misturados por intervalos de tempo específicos. Depois de introduzir e misturar o auxiliar de drenagem, o filtrado é coletado.

Os valores de retenção calculados são da retenção de finos,

onde o teor total de finos na massa é determinado em primeiro lugar lavando ~500 ml da massa com 10 litros de água sob agitação, para remover todas as partículas finas, definidas como partículas menores do que a peneira de 76 µm. A retenção de finos para cada tratamento é, então, determinando
5 drenando 100 ml do filtrado depois da seqüência de adições descrita, e depois, filtrando o filtrado através de um papel de filtro de 1,5 µm pré-pesado. As retenções de finos são calculadas de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Retenção de Finos (\%)} = (\text{peso do filtrado} - \text{peso dos finos}) / \text{peso do filtrado}$$

10 onde o peso do filtrado e dos finos são ambos normalizados para 100 ml. Os valores de retenção obtidos representam a média de 2 corridas replicadas.

O teste de retenção com jarra britt foi conduzido com os copolímeros aniônicos solúveis em água exemplificativos e com os Exemplos Comparativos a 181 g (0,4 lb) por tonelada de polpa e com CPAM a 181 g
15 (0,4 lb) por tonelada de polpa.

O dispositivo CSF (Lorentzen & Wettre, Código 30, Estocolmo, Suécia) que é utilizado para determinar a taxa de drenagem relativa ou taxa de desaguamento também é conhecido na técnica (Procedimento de Teste TAPPI T-227). O dispositivo CSF consiste em uma câmara de drenagem e
20 um funil medidor de vazão, ambos montados sobre um suporte apropriado. A câmara de drenagem é cilíndrica, equipada com uma placa de peneira perfurada e uma placa articulada sobre o fundo, e com uma tampa articulada estanque ao vácuo sobre o topo. O funil medidor de vazão é equipado com um orifício no fundo e um orifício lateral de extravasamento.

25 Os testes de drenagem com CSF são conduzidos com 1 litro da massa com uma consistência de sólidos de 0,30%. A massa é preparada para o tratamento descrito externamente a partir do dispositivo CSF, utilizando velocidades e tempos de agitação equivalentes, como descrito para os testes com jarra britt, em um bécher quadrado, para proporcionar agita-
30 ção turbulenta. Depois de completada a adição dos aditivos e seqüência de mistura, a massa tratada é vertida para dentro da câmara de drenagem, fechando a tampa do topo, e depois abrindo imediatamente a placa de fundo.

A água é deixada drenar livremente para dentro do funil medidor de vazão; o fluxo de água que excede aquele determinado pelo orifício do fundo extravasará através do orifício lateral e é coletado em um cilindro graduado. Os valores gerados são descritos em mililitros (ml) de filtrado; valores quantitativos mais altos representam níveis mais altos de drenagem ou desaguamento.

Os valores da retenção com jarra britt e CSF relatados na Tabela 3 são a diferença nos valores de retenção e soltura para os compostos exemplificativos em relação a um tratamento com CPAM ou APAM referencial. Nos testes de retenção com jarra britt e de drenagem com CSF, valores de melhora mais altos indicam atividade mais alta e uma resposta mais desejada.

Tabela 3

Exemplo	Retenção de finos em Jarra Britt com 181g/t (0,4lb/f)	Aumento de ml em CSF com 181g/t (0,4lb/t) de CPAM	Aumento de ml por CSF com 90g/t de APAM
1	30,0	200	155
2	28,0	190	150
3	27,5	180	140
4	31,5	205	160
Ex. Comparativo 1	23,9	165	120
Ex. Comparativo 2	5,6	145	105
5	27,0	180	135
6	30,0	200	150
7	31,5	210	160
8	19,7	120	95
9	30,0	175	135
Ex. Comparativo 3	28,0	200	165
Ex. Comparativo 4	27,0	205	165
10	27,3	195	155
Ex. Comparativo 5	25,9	200	150

Continuação...

Exemplo	Retenção de finos em Jarra Britt com 181g/t (0,4lb/f)	Aumento de ml em CSF com 181g/t (0,4lb/t) de CPAM	Aumento de ml por CSF com 90g/t de APAM
Ex. Comparativo 6	27,9	200	150
Ex. Comparativo 7	20,1	160	130
Ex. Comparativo 8	22,3	140	100
Ex. Comparativo 9	8,4	95	60
Ex. Comparativo 10	-20,0	60	-10
11	29,5	200	150
12	32,9	200	155
13	30,0	205	155
Polyflex CP.3	30,0	200	150
AN 956 VLM	0,0	120	70
AN 956	15,0	160	120
AN 956 VHM	18,0	185	130
EM 635	20,0	190	135

Os dados enunciados na Tabela 3 ilustram a atividade de retenção/drenagem (R/D) dos copolímeros aniônicos solúveis em água da invenção, comparado aos resultados obtidos com Polyflex CP.3, poliacrilamidas aniônicas convencionais e exemplos comparativos. Genericamente, para o sistema com tensoativo G-946/B246SF mais iniciador AIBN, a atividade R/D global foi ótima para um pH da fase aquosa dos 5-6 (Exemplos 1, 4, 5 e 6) e teor de B246SF crescente no pacote de tensoativos (Exemplos 1, 5 e 6). Para os outros sistemas de iniciador e/ou tensoativos, a atividade de R/D foi comparável a Polyflex CP.3, e as poliacrilamidas aniônicas convencionais, exceto pelo Exemplo 8 que apresentou uma atividade de R/D aumentada, porém mais baixa.

Uma série de testes de retenção e drenagem também foi conduzida utilizando um teste de drenagem a vácuo (VDT) desenvolvido para diferenciar a atividade entre a tecnologia de micropartículas e floculantes lineares

res convencionais. Os resultados destes testes demonstram a capacidade de o VDT diferenciar auxiliares de drenagem em programas com CPAM e APAM pela magnitude do tempo de drenagem.

A montagem do dispositivo é similar à do teste com funil de
5 Büchner descrito em vários livros referenciais sobre filtração; vide, por exemplo, "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 7ª edição (McGraw-Hill, New York, 1999) páginas 18-78. O VDT consiste em um funil de filtro magnético Gelman de 300 ml, um cilindro de 250 ml graduado, uma desconexão rápida, um sifão de água e uma bomba de vácuo com um calibrador e regulador de vácuo. O teste VDT é conduzido primeiramente ajustando o vácuo
10 até o nível desejado, tipicamente 25,4 cm (10 in) de Hg, e colocando o funil adequadamente sobre o cilindro. A seguir, carrega-se 250 g de massa de papel a 0,5% em peso dentro de um bécher e depois os aditivos necessários de acordo com o programa de tratamento (como, por exemplo, amido, alume e floculantes do teste) são adicionados à massa sob agitação proporcionada
15 por um agitador suspenso. A massa é, então, vertido para dentro do funil com filtro e a bomba de vácuo é ligada enquanto simultaneamente um cronômetro é acionado. A eficácia da drenagem está relatada como o tempo necessário para obter 230 ml de filtrado.

20 O princípio do VDT baseia-se na teoria de filtração da torta; vide, para referência, L. Svarovski, editor, "Solid-Liquid Separation", 3ª edição, London Butterworths, 1990, Capítulo 9. Inicialmente, os sólidos na pasta fluida são depositados sobre um meio de filtração relativamente fino que serve para sustentar a torta de filtro. Os depósitos sucessivos de sólidos assentam-se para formar a torta de filtro, ou teia. A vazão de filtrado que passa
25 através da torta de filtro (ou teia) depende da densidade dos flocos, distribuição dos tamanhos dos flocos na teia, e níveis de materiais poliméricos residuais na fase aquosa. Um floculante que forma flocos densos e com tamanho uniforme e tem baixo nível residual em água (isto é, boas características de formação) demonstrará boa drenagem no teste VDT, e vice-versa.
30

Os dados enunciados na Tabela 4 ilustram a atividade dos copolímeros aniônicos solúveis em água da invenção para uma série de avali-

ações com VDT em um programa com APAM idêntico à formulação usada nos testes CSF. Os níveis de amido, alume e floculante aniônico associados do tratamento básico são como descritos na Tabela 3. Os exemplos experimentais e comparativos foram avaliados a 181 g (0,4 lb) por tonelada como

5 ativos. Uma diferença no tempo de drenagem maior do que 1,0 segundo é considerada estatisticamente significativa entre amostras.

Tabela 4

Exemplo	0,4 lb./ton VDT (sec)
1	21,3
2	22,1
3	22,5
4	21,2
Exemplo comparativo 1	23,7
Exemplo comparativo 2	27,0
5	22,0
6	20,6
7	20,5
8	24,9
9	27,5
Exemplo comparativo 3	22,4
Exemplo comparativo 4	23,6
10	21,9
Exemplo comparativo 5	23,6
Exemplo comparativo 6	22,2
Exemplo comparativo 7	23,0
Exemplo comparativo 8	24,2
Exemplo comparativo 9	27,0
Exemplo comparativo 10	33,0
11	21,0
12	20,3
13	20,6

Continuação...

Exemplo	0,4 lb./ton VDT (sec)
Polyflex CP.3	20,0
AN 956 VLM	28,6
AN 956	25,0
AN 956 VHM	26,2
EM 635	25,6
Teste de controle sem drenagem do agente de controle	32,0

Os dados na Tabela 4 demonstram uma diferença na magnitude do tempo de drenagem para os copolímeros aniônicos solúveis em água da presente invenção, Polyflex CP.3, e flocculantes de poliacrilamida aniônica concencionais. Polyflex CP.3 demonstra uma velocidade de drenagem rápida, enquanto que os flocculantes de poliacrilamida aniônica convencionais caracterizaram-se por uma velocidade de drenagem mais lenta. Genericamente, para os copolímeros aniônicos solúveis em água preparados utilizando a combinação de tensoativos G-946/B246SF mais a combinação de iniciador AIBN, as tendências do desempenho foram comparáveis a Polyflex CP.3 para os exemplos que apresentam atividade de R/D otimizada na Tabela 3. A resposta ao VDT para os Exemplos Comparativos foi observada como diminuindo dramaticamente com o aumento do pH da fase aquosa para mais de 6, e com o aumento da adição de MBA. Os Exemplos Comparativos de polímeros preparados com sistemas tensoativos alternativos (Exemplos Comparativos 3 e 4) e sistemas de iniciador (Exemplos Comparativos 5 e 6) apresentam fraca resposta de drenagem no VDT, similar àquela das poliacrilamidas aniônicas convencionais.

Globalmente, a utilização de certas combinações de tensoativos emulsificantes, sistemas iniciadores, e pH da fase aquosa, produzem copolímeros aniônicos solúveis em água caracterizados por uma k' maior do que 0,75 uma G' maior do que 175 Pa, que inesperadamente apresentam R/D e atividade de formação comparáveis com aquelas da tecnologia de micropartículas orgânicas de Polyflex CP.3.

Os copolímeros aniônicos solúveis em água preferidos da pre-

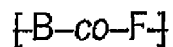
sente invenção são preparados por intermédio de uma técnica de polimerização em emulsão inversa, que emprega um tensoativo emulsificante que consiste em um tensoativo polimérico A-B ou A-B-A, um pH da fase aquosa de 2 a 7, e um iniciador de radicais livres solúvel em óleo.

5 Os copolímeros aniônicos solúveis em água particularmente preferidos são preferidos por intermédio de uma técnica de polimerização em emulsão inversa que emprega Hypermer[®] B246SF ou IL-2595 com monooleato de sorbitano como pacote de tensoativo emulsificante, um pH da fase aquosa de 3 a 6, e empregando 2,2'-azo-bis-isobutironitrila (AIBN)
10 como iniciador de radicais livres.

Deve-se assinalar que os exemplos precedentes foram fornecidos meramente com o propósito de explanação e não devem ser de forma alguma interpretados como limitativos da presente invenção. Embora a presente invenção tenha sido descrita fazendo referência a uma modalidade
15 exemplificativa, deve-se entender que as palavras que foram aqui utilizadas são descritivas e ilustrativas, ao invés de limitativas. Mudanças podem ser feitas, dentro do âmbito das reivindicações apenas, conforme atualmente expostas e emendadas, sem fugir do âmbito e do espírito da presente invenção em seus aspectos. Embora a presente invenção tenha sido aqui descrita
20 fazendo referência a meios, materiais e modalidades específicas, a presente invenção não pretende estar limitada aos detalhes aqui descritos. Por exemplo, copolímeros catiônicos e/ou anfóteros preparados conforme as condições de polimerização preferidas também podem apresentar atividade singular em aplicações de fabricação de papel. Os copolímeros aniônicos solúveis em água da presente invenção podem apresentar também atividade
25 singular em outras aplicações, tais como coagulantes e/ou floculantes em aplicações de tratamento de água residual, ou como modificadores de reologia em aplicações de perfuração e processamento de cimento.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição compreendendo fibra de celulose e um copolímero aniônico solúvel em água, caracterizada pelo fato de que o copolímero aniônico solúvel em água apresenta a fórmula:



5 em que B é um segmento de polímero não-iônico formado a partir da polimerização de um ou mais monômeros não-iônicos etilenicamente insaturados;

F é um segmento de polímero aniônico formado a partir da polimerização de um ou mais monômeros aniônicos etilenicamente insaturados;

e

10 a razão molar percentual de B:F é de 95:5 a 5:95; e

o copolímero aniônico solúvel em água é preparado sem um agente de reticulação presente por intermédio de uma técnica de polimerização em emulsão de água-em-óleo que emprega um iniciador de radical livre e pelo menos um tensoativo emulsificante que consiste em pelo menos um tensoativo polimérico com dois blocos ou três blocos, em que a quantidade do tensoativo polimérico com dois blocos ou três blocos para o monômero é de pelo menos 3:100, e em que

a técnica de polimerização em emulsão água-em-óleo compreende as seguintes etapas:

20 preparar uma solução aquosa de monômeros,

adicionar a solução aquosa a um hidrocarboneto líquido contendo tensoativo ou mistura de tensoativos para formar uma emulsão de monômero inversa, ocasionando a polimerização do monômero na emulsão por polimerização de radical livre em um pH de 2 a menos de 7, e

25 o dito copolímero tem uma constante de Huggins (k'), determinada entre 0,0025 e 0,025% em peso do dito copolímero em NaCl 0,01 M, superior a 0,75; e o copolímero tem um módulo de estocagem (G'), para 1,5% em peso de ativos da dita solução de copolímero, a 4,6 Hz, superior a 175 Pa.

30 2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que B é selecionado a partir do grupo compreendendo: acrilami-

da; metacrilamida; N-alquil-acrilamidas; N,N-dialquilacrilamidas; metacrilato de metila; acrilato de metila; acrilonitrila; N-vinil-metilacetamida; N-vinil-metilformamida; acetato de vinila; N-(vinil-pirrolidona); e suas misturas.

3. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada
5 pelo fato de que F é selecionado a partir do grupo compreendendo: ácidos livres e sais de ácido acrílico; ácido metacrílico; ácido maléico; ácido itacônico; ácido acrilamidoglicólico; ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanossulfônico; ácido 3-alilóxi-2-hidróxi-1-propanossulfônico; ácido estirenosulfônico; ácido vinilssulfônico; ácido vinilfosfônico; ácido 2-acrilamido-2-metilpropanofosfô-
10 nico; e suas misturas.

4. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o tensoativo com dois blocos ou três blocos é um copolímero a base de derivados de poliéster de ácidos graxos e poli(óxido de etileno).

5. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada
15 pelo fato de que o pH é de 3 a 6.

6. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que 2,2'-azo-bis-isobutironitrila é empregada como iniciador de radicais livres.

7. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada
20 pelo fato de que a razão do tensoativo com dois blocos ou três blocos para monômero é de pelo menos 4:100.

8. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o segmento de polímero não-iônico B é acrilamida e o segmento de polímero aniônico F é selecionado a partir do grupo compreenden-
25 do sal de sódio, potássio ou de amônio do ácido acrílico.

9. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o tensoativo emulsificante compreende (a) um tensoativo com dois blocos ou três blocos derivado de ácido monocarboxílico complexo solúvel em óleo e um componente solúvel em água derivado de polialquile-
30 noglicol, e (b) um éster de ácido graxo de sorbitano; o pH da fase aquosa é de 3 a 6; e 2,2'-azo-bis-isobutironitrila é empregada como iniciador de radicais livres.

10. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a fibra de celulose é uma pasta fluida de polpa.

11. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a fibra de celulose compreende papel ou papelão.

5 12. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a técnica de polimerização em emulsão de água-em-óleo emprega um pacote de tensoativos emulsificantes com um Equilíbrio Hidrofílico-Lipofílico inferior a 8 consistindo em um tensoativo polimérico com dois blocos ou três blocos e um iniciador de radicais livres solúvel em óleo, e em
10 que

a técnica de polimerização em emulsão de água-em-óleo compreende as seguintes etapas:

preparar uma solução aquosa de monômeros,

15 adicionar a solução aquosa a um hidrocarboneto líquido contendo tensoativo ou mistura de tensoativos para formar uma emulsão de monômero inversa,

ajustar o pH para uma faixa de 2 a 7,

submeter a emulsão de monômero a uma polimerização por radical livre,

20 adicionar um tensoativo adicional para intensificar a inversão da emulsão quando a solução polimerizada for adicionada à água; e o copolímero tem uma constante de Huggin (k'), determinada entre 0,0025 e 0,025% em peso do copolímero em NaCl 0,01 M, superior a 0,75; e o dito copolímero tem um módulo de estocagem (G'), para 1,5% em peso de ativos da dita solução de copolímero, a 4,6 Hz, superior a 175 Pa.

13. Composição de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de que B é selecionado a partir do grupo compreendendo: acrilamida; metacrilamida; N-alquilacrilamidas; N,N-dialquil-acrilamidas, metacrilato de metila; acrilato de metila; acrilonitrila; N-vinil-metil-acetamida; N-vinil-metil-formamida; acetato de vinila; N-vinil-pirrolidona; e suas misturas.
30

14. Composição de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de que F é selecionado a partir do grupo compreendendo: áci-

dos livres e sais de ácido acrílico; ácido metacrílico; ácido maléico; ácido itacônico; ácido acrilamidoglicólico; ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanossulfônico; ácido 3-alilóxi-2-hidróxi-1-propanossulfônico; ácido estirenosulfônico; ácido vinilsulfônico; ácido vinilfosfônico; ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-fosfônico; e suas misturas.

15. Composição de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de que o segmento de polímero não-iônico B é acrilamida e o segmento de polímero aniônico F é selecionado a partir do grupo compreendendo sal de sódio, potássio ou de amônio de ácido acrílico.

16. Método para fabricar uma composição de fibra de celulose, caracterizado pelo fato de que compreende a adição a uma pasta fluida de polpa de celulose de um copolímero aniônico solúvel em água, como definido na reivindicação 1.

17. Método de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o tensoativo emulsificante compreende (a) um tensoativo com dois blocos ou três blocos derivado de ácido monocarboxílico complexo solúvel em óleo e um componente solúvel em água derivado de polialquileno-glicol, e (b) um éster de ácido graxo de sorbitano; o pH da fase aquosa é de 3 a 6; e 2,2'-azo-bis-isobutironitrila é empregada como iniciador de radicais livres.

18. Método de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que B é acrilamida e F é um sal de ácido acrílico, a razão molar percentual de ácido acrílico:acrilamida é de 75:25 a 25:75, e a emulsão água-em-óleo é preparada empregando um pacote de tensoativos emulsificantes com um Equilíbrio Hidrofílico-Lipofílico combinado inferior a 8 consistindo em um tensoativo polimérico com dois blocos ou três blocos e um iniciador de radicais livres solúvel em óleo, e em que o processo compreende ainda a etapa de adicionar um tensoativo transgressor para intensificar a inversão da emulsão quando a solução polimerizada é adicionada à água.

19. Método de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que a razão molar percentual de ácido acrílico:acrilamida é de 60:40 a 40:60.

20. Método de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que o tensoativo emulsificante consiste em uma mistura de um tensoativo polimérico compreendendo um ou mais componentes poliméricos derivados de ácido monocarboxílico complexo solúvel em óleo e um componente solúvel em água derivado de polialquilenoglicol, e monooleato de sorbitano; o pH da fase aquosa é de 3 a 6; e 2,2'-azo-bis-isobutironitrila é empregada como iniciador de radicais livres.

21. Método para preparar um copolímero, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 9, por polimerização em emulsão de água-em-óleo, caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

(a) preparar uma fase de óleo compreendendo:

pelo menos um hidrocarboneto e um sistema tensoativo que compreende pelo menos um tensoativo com dois blocos ou três blocos para formar uma emulsão após a adição de uma fase aquosa;

(b) preparar uma fase aquosa compreendendo:

pelo menos um monômero aniônico etilenicamente insaturado e pelo menos um monômero não-iônico etilenicamente insaturado;

(c) adicionar à fase aquosa (b) a fase de óleo (c) para formar uma emulsão e polimerizar na presença de um iniciador de radical livre e sem a presença de um agente de reticulação;

em que a razão do tensoativo com dois blocos ou três blocos para o monômero é de pelo menos 0,03 e o pH é ajustado para 2 a menos de 7.

22. Método de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que o sistema tensoativo tem um Equilíbrio Hidrofílico-Lipofílico inferior a 8.

23. Método de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que o pH é de 3 a 6.

24. Método de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que o tensoativo com dois blocos ou três blocos é um compolímero a base de derivados poliéster de ácidos graxos e poli(óxido de etileno).

25. Método de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que o monômero não-iônico etilenicamente insaturado é selecionado a partir do grupo compreendendo acrilamida; metacrilamida; N-alkil-acrilamidas; N,N-dialquil-acrilamidas, metacrilato de metila; acrilato de metila; acrilonitrila; N-vinil-metilacetamida; N-vinil-metil-formamida; acetato de vinila; N-vinil-pirrolidona; e suas misturas.

26. Método de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que o monômero aniônico etilenicamente insaturado é selecionado a partir do grupo compreendendo ácidos livres e sais de ácido acrílico; ácido metacrílico; ácido maléico; ácido itacônico; ácido acrilamidoglicólico; ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanossulfônico; ácido 3-alilóxi-2-hidróxi-1-propanossulfônico; ácido estirenosulfônico; ácido vinilssulfônico; ácido vinil-fosfônico; ácido 2-acrilamido-2-metil-propano-fosfônico; e suas misturas.

RESUMO

Patente de Invenção: **"COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO FIBRA DE CELULOSE E UM COPOLÍMERO ANIÔNICO SOLÚVEL EM ÁGUA, MÉTODO PARA FABRICAR UMA COMPOSIÇÃO DE FIBRA DE CELULOSE E MÉ-**
5 **TUDO PARA PREPARAR UM COPOLÍMERO"**.

A presente invenção refere-se a um método de fabricação de papel e uma composição que utilizam, como auxiliar de drenagem, um copolímero aniônico solúvel em água preparado por intermédio de uma técnica de polimerização em emulsão de água-em-óleo, na ausência de um agente
10 reticulante, apresentando uma constante de Huggin (k'), determinada em NaCl 0,01 M, maior do que 0,75, e um módulo de estocagem (G'), para uma solução de polímero com 1,5% em peso de ativos, a 4,6 Hz, maior do que 175 Pa.