



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 351 124**

51 Int. Cl.:
D21H 19/40 (2006.01)
C09C 1/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04701794 .2**
96 Fecha de presentación : **13.01.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1585860**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.10.2005**

54 Título: **Mezcla de pigmentos de caolín-carbonato cálcico que comprende un dispersante libre de lignosulfonato.**

30 Prioridad: **23.01.2003 US 350370**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.01.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.01.2011

73 Titular/es: **BASF CATALYSTS L.L.C.**
100 Campus Drive
Florham Park, New Jersey 07932, US

72 Inventor/es: **Berube, Richard, R. y**
Mathur, Sharad

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

Descripción**1. Campo de la invención**

Esta invención se refiere a mejoras en los pigmentos de caolín expansionados químicamente mediante la adición de un polímero catiónico y, particularmente, a mejoras en las que el caolín catiónicamente expansionado se mezcla con un pigmento de carbonato cálcico. Más específicamente, la invención se refiere a medios para evitar un aumento no deseado en la viscosidad de suspensión acuosa con alto contenido de sólidos dispersados de caolín catiónicamente expansionado cuando se mezcla con un pigmento de carbonato cálcico.

2. Antecedentes de la invención

Se sabe bien desde hace muchos años que la utilidad del caolín como pigmento para estucar o cargar papel puede mejorarse significativamente expandiendo el caolín con un polímero catiónico. Véase, por ejemplo, los documentos U.S. 4.738.726, Pratt y col., U.S. 4.772.332 Nemeh y col. y U.S. 4.859.246, Sennett de cesión común. Estos caolines expansionados se denominan algunas veces “caolines químicamente manipulados” (CQM). Una de las dificultades encontradas en la comercialización del caolín catiónicamente expansionado implica proporcionar suspensiones acuosas concentradas (alto contenido de sólidos) del caolín expansionado que poseen la reología especialmente deseada en la industria del papel. En el pasado se ha llevado a cabo una experimentación considerable para proporcionar sistemas de dispersantes adecuados para lograr la reología deseada. Véanse, por ejemplo, los documentos U.S. 4.772.332, Nemeh y col., U.S. 4.859.246 Sennett, y PCT WO99/15566, Willis y col, de cesión común.

Durante muchos años se usó comercialmente un polímero de polidialilo (denominado en lo sucesivo polidadmac) como polímero catiónico. Más recientemente se encontró que los condensados de epiclorhidrina-amina eran superiores en algunos aspectos. Se consideró que los polímeros catiónicos de poliamina podían proporcionar suspensiones fluidas con mayor contenido de sólidos.

Inesperadamente, los inventores descubrieron que suspensiones con alto contenidos de sólidos dispersados de caolín químicamente expansionado producidas con condensados de epiclorhidrina-amina tendían a aumentar significativamente la viscosidad cuando se mezclaban con pigmentos de carbonato cálcico. Esto no se produjo cuando se usó polidadmac.

Los esfuerzos anteriores por mejorar la viscosidad (fluidez) de suspensiones de pigmento de caolín catiónicamente expansionado se han centrado en la selección de dispersantes. Específicamente se encontró que eran ventajosos dispersantes de sulfonato aniónico, especialmente cuando se usaban en combinación con dispersantes de poliacrilato. Véanse las patentes de cesión común y publicaciones anteriormente mencionadas. Por ejemplo, el documento U.S. 4.59.246 desvela el uso de lignosulfonatos y naftaleno-formaldehído-sulfonatos

(Lomar®D) para este fin. Ejemplos de ilustración usaron polidadmac. En los ensayos de laboratorio se usó alto cizallamiento (usando la mezcladora WARING BLENDOR®); en los ensayos en planta piloto se usó bajo cizallamiento (mezcladora Cowles). En los ejemplos se usaron niveles de sulfonatos de hasta el 0,1 % en peso de arcilla seca. El documento U.S. 4.772.332 (anteriormente) enseña la conveniencia de usar combinaciones de lignosulfonatos y naftaleno-sulfonatos, pero observa el efecto adverso del lignosulfonato sobre el brillo del pigmento. Véase la columna 6, línea 51 y siguientes. El documento U.S. 4.772.332 enseña el uso del 0,05 % al 0,15 % de sulfonatos. El documento WO 99/15566 desvela el uso con un agente de expansión de epiclorhidrina-amina de 8#/tonelada (0,4 % de caolín seco) de una mezcla de dispersantes de poli(acrilato de sodio), lignosulfonato y naftaleno-sulfonato en proporciones sin identificar. No estaba presente pigmento de carbonato.

La invención

Se ha descubierto ahora que suspensiones con alto contenido de sólidos de caolín expansionado con un condensado de epiclorhidrina-amina pueden hacerse más compatibles con pigmentos de carbonato cálcico siempre que el dispersante usado para dispersar el caolín químicamente expansionado tenga un contenido relativamente alto de un dispersante del complejo de naftaleno-sulfonato (0,20 al 0,30 % basado en el peso seco del caolín expansionado) y se excluyen dispersantes de lignosulfonato. También debe estar presente del 0,10 al 0,16 % en peso de un codispersante de sal de acrilato. La cantidad de pigmento de carbonato cálcico es del 1 % al 40 % basado en el peso seco del caolín expansionado.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA REALIZACIÓN PREFERIDA DE LA INVENCION

El caolín

Se sabe que la forma de la curva de distribución de tamaño de partícula del caolín usado para producir pigmentos expansionados tiene un efecto sobre la aplicación del uso final de los pigmentos tal como en el estucado y la carga de papel. Se ha encontrado una arcilla que tiene las siguientes características de distribución de tamaño de partícula para proporcionar la reología óptima: un tamaño medio de partícula de 0,55 micrómetros y una distribución de tamaño de partícula de forma que aproximadamente el 88 +/- 2 % de las partículas tengan un diámetro esférico equivalente inferior a aproximadamente 2 micrómetros y no más de aproximadamente el 35 % en peso, preferentemente no más de aproximadamente el 25 % en peso, tengan un diámetro esférico equivalente inferior a 0,3 micrómetros. Si el tamaño de partícula es demasiado grueso, el brillo y la opacidad se ven afectados, aunque la opacidad será mayor que la de la arcilla antes del tratamiento con el polímero catiónico. Si la cantidad de partículas ultrafinas, es decir, partículas de 0,3 micrómetros y más finas, es demasiado grande, la reología del pigmento puede ser tal que tenga uso limitado, si tiene.

Con el fin de lograr la distribución de tamaño de partícula deseada del caolín que eventualmente se forma en una estructura expansionada, generalmente es necesario realizar una o más separaciones de tamaños de partícula en la arcilla bruta. Es costumbre la sedimentación centrífuga para recuperar una fracción de tamaño de tamaño de partícula deseado tal como por ejemplo, una fracción que es el 90 % en peso más fina de 2 micrómetros y que no contiene una cantidad excesiva de partículas ultrafinas. Las enseñanzas del documento US 4.738.726 se incorporan en este documento por referencia cruzada. Pueden usarse procedimientos químicos para fraccionar el caolín en lugar de usar medios mecánicos tales como centrifugación. Véase el documento US 5.938.833, Willis y col.

En la práctica de esta invención, la mediana del tamaño de partícula de las partículas de arcilla que se tratan con el agente de expansión de poliamina deberá oscilar de 0,4 a 0,7 micrómetros, el diámetro esférico equivalente (d.e.e.) preferentemente de 0,5 a 0,6 micrómetros, como se determina por técnicas de sedimentación convencionales usando el analizador de tamaños de partícula SEDIGRAPI® suministrado por Micromeretics, Inc. Aproximadamente del 80 % al 95 % en peso de las partículas deben ser más finas de 2 micrómetros de d.e.e.. El contenido de finos inferior a 0,3 micrómetros de d.e.e. deberá ser inferior al 35 por ciento en peso y preferentemente inferior al 25 por ciento en peso.

En una realización preferida de la invención, el Ejemplo 13, se usa una calidad deslaminada de caolín.

Preferentemente, el producto de caolín químicamente expansionado tiene un brillo de al menos el 90 %.

El polímero de amina policuaternalaria útil en esta invención para expansionar el caolín es un polímero de polielectrolito catiónico soluble o dispersable en agua derivado de (i) reacción de aminas secundarias tales como dialquilaminas y compuestos de epóxido difuncionales o precursores de los mismos o (ii) reacción de una dialquil (C_1 - C_3)-amina inferior, un reactivo de tipo epoxi difuncional (el mismo que (i)) y un tercer reactivo seleccionado del grupo que está constituido por amoniaco, aminas primarias, alquilendiaminas de 2-6 átomos de carbono y poliaminas. Los polímeros del grupo (i) se desvelan en la patente de EE.UU. reexpedida nº 28.807 (Panzer y col.). Toda la divulgación de esta patente reexpedida se incorpora por este documento mediante referencia en este documento.

En cuanto al reactivo epoxídico se prefieren especialmente epihalohidrinatas tales como epiclorhidrina.

En cuanto a las aminas secundarias que pueden usarse como reactivos, éstas incluyen dimetilamina, dietilamina, dipropilamina y aminas secundarias que contienen mezclas de grupos alquilo que tienen 1 a 3 átomos de carbono.

Los parámetros de reacción adecuados pueden encontrarse en la patente de EE.UU. reexpedida nº 28.807. El polímero del grupo (i) preferido se forma a partir de la reacción de dimetilamina y epiclorhidrina. Tal reacción está detallada en el Ejemplo 1 de la patente reexpedida.

Los polímeros comercialmente disponibles adecuados del tipo del grupo (i) se comercializan bajo los nombres comerciales SHARPFLOC® 22, SHARPFLOC® 23 y SHARPFLOC® 24. Se estima que los pesos moleculares de estos polímeros están en el intervalo de aproximadamente 2.000-10.000 unidades de masa atómica (uma). Los pesos moleculares particulares de estos polímeros no son críticos, siempre que los polímeros permanezcan solubles en agua o dispersables en agua.

Los polímeros del grupo (ii) que pueden usarse según la invención pueden caracterizarse genéricamente como polímeros de amonio policuaternalario ramificados y se describen en detalle en la patente de EE.UU. reexpedida nº 28.807 (Panzer y col.).

Los parámetros de reacción exactos para los polielectrolitos catiónicos del grupo (ii) se especifican en la patente de EE.UU. reexpedida nº 28.807 anteriormente mencionada. Un polímero del grupo (ii) preferido es un polímero policuaternalario reticulado formado a partir de etilendiamina, dimetilamina y epiclorhidrina (véase, por ejemplo, el Ejemplo 2 de la patente de EE.UU. reexpedida nº 28.807).

Los polímeros comercialmente disponibles adecuados del tipo del grupo (ii) se comercializan bajo los nombres comerciales de SHARPFLOC® 25, SHARPFLOC® 26, SHARPFLOC® 27, SHARPFLOC® 28, SHARPFLOC® 29, SHARPFLOC® 30, SHARPFLOC® 31, SHARPFLOC® 32 y SHARPFLOC® 33. Se estima que el peso molecular de estos polímeros oscila de aproximadamente 20.000 a 500.000 uma. Los pesos moleculares particulares de estos polímeros no son críticos, siempre que los polímeros permanezcan solubles en agua o dispersables en agua.

El término “catiónicamente expandido” se usa de manera convencional y se refiere a la floculación de suspensiones particuladas con un polielectrolito para producir una estructura vacía que conduce a una intensificación de la dispersión de la luz en un estuco.

El pigmento de carbonato cálcico está presente en una cantidad en el intervalo del 0,5 al 40 % (peso seco) basado en el peso seco del pigmento de caolín expandido. Se prefieren calidades molidas de pigmento de carbonato cálcico añadidas por un usuario final a la suspensión del caolín expandido después de dispersarse el caolín expandido, según esta invención. Sin embargo, dentro del alcance de la invención está añadir el carbonato cálcico antes de añadir el dispersante. La invención también es beneficiosa cuando el carbonato cálcico está presente como una impureza con el caolín antes de expandir el caolín.

El brillo de la mezcla de caolín y carbonato cálcico de la mezcla es preferentemente al

menos el 88 %, preferentemente superior, y lo más preferentemente el 90 % o superior.

La cantidad de polímero necesario para lograr los beneficios de esta invención oscila del 0,025 al 0,250 % en peso, preferentemente del 0,05 al 0,20 % en peso, lo más preferentemente del 0,100 al 0,150 % en peso con respecto a la arcilla seca que está tratándose. Estas cantidades de tratamiento están muy por debajo de la cantidad de polímero (de naturaleza catiónica) normalmente necesario para cationizar las partículas de arcilla (de naturaleza aniónica). Como es entendido por aquellos expertos en la materia, la cantidad óptima precisa de polímero usado para tratar la arcilla puede variar según el tipo de arcilla seleccionada para ser tratada y según el peso molecular y la composición del polímero usado. Un experto en la materia también entiende que es de esperar que los beneficios de esta invención puedan alcanzarse cuando el polímero usado sea predominantemente del tipo de polímero reivindicado (es decir, pueden estar presentes cantidades menores de impurezas u otros polímeros, siempre que no destruyan los beneficios de esta invención).

El modo por el que el caolín se trata con el polímero de poliamina policuaternaria de la presente invención es por cualquier procedimiento adecuado que producirá la expansión de la arcilla cuando se ponga en contacto con el polímero. Tales procedimientos se describen en este documento y también en la patente de EE.UU. nº 4.738.726 cuya divulgación se incorpora por referencia en su totalidad.

Tales procedimientos incluyen, pero no se limitan a, formar una suspensión acuosa fluida de partículas de caolín, añadir el polímero de amina policuaternaria soluble en agua o dispersable en agua de esta invención en una cantidad para espesar y flocular sustancialmente la suspensión fluida. El polímero o la suspensión acuosa pueden añadirse normalmente a temperaturas ambiente o pueden calentarse por separado o juntos a aproximadamente 150 a 180 °F (65,5 a 82,2 °C). La suspensión de arcilla floculada resultante puede acidificarse (preferentemente en el intervalo de pH de 2,5 a 4,0), blanquearse, filtrarse (para recuperar la arcilla expansionada), lavarse con agua de grifo o agua de grifo calentada y tratarse con un desfloculante (normalmente en una cantidad inferior al 0,2 al 0,3 % en peso basado en arcilla recuperada) para proporcionar la suspensión fluida de la composición de pigmento reivindicada. De manera deseable, la suspensión tiene un contenido de sólidos en el intervalo del 65 al 70 % de sólidos, preferentemente del 67 al 70 % y una viscosidad de Brookfield de 1000 cP o inferior.

La suspensión fluida puede entonces secarse por pulverización después de o antes de dejar que la suspensión envejezca. Por tanto, la suspensión de arcilla puede desflocularse antes de añadir el polímero.

En la puesta en práctica de esta invención, la cantidad mínima del dispersante del complejo de naftaleno-formaldehído-sulfonato que debe usarse para proporcionar una suspensión

fluida de los caolines expansionados está en el intervalo del 0,20 al 0,30 % en peso basado en el peso seco del caolín. El brillo puede verse afectado por encima del 0,3 % en peso de pigmento. Los beneficios no son adecuados por debajo del 0,2 %. El intervalo especialmente preferido es del 0,2 al 0,25 %. El mínimo de poli(acrilato de sodio) (basado en peso seco) es del 0,10 %. Se prefiere del 0,10 al 0,16 % en peso.

El peso molecular del dispersante aniónico de naftaleno-sulfonato está entre 2000 y 10.000 uma. A menor peso molecular, los naftaleno-sulfonatos actúan de tensioactivos, no de dispersantes, y se ha encontrado que son ineficaces para los fines de esta invención. El peso molecular de los sulfonatos usados en la práctica de esta invención se determinó mediante cromatografía de exclusión molecular. El peso molecular del codispersante de poliacrilato está generalmente en el intervalo de 2000 a 5000 uma.

Los complejos de naftaleno-formaldehído-sulfonato usados en la práctica de esta invención ejemplificados por "Lomar[®] D" están comercialmente disponibles como sales de sodio de Geo Specialty Chemicals. Lomar D es un naftaleno-sulfonato más altamente polimerizado que la mayoría de los condensados de esta clase química. Lomar D está disponible como un fino polvo de color de color tostado fácilmente dispersado en agua. El peso molecular promedio del dispersante Lomar[®] D usado en los ejemplos experimentales fue 8.037 uma como se determina por cromatografía de exclusión molecular (GPC). Los complejos de naftaleno-sulfonato comerciales que tienen pesos moleculares promedio de 234 uma y 218 uma no produjeron resultados satisfactorios.

Como se ha mencionado, el polímero catiónico usado en los ejemplos adjuntos (SHARPFLOC[®] 26) es un polímero policuaternalario reticulado formado a partir de etilendiamina, dimetilamina y epíclorhidrina.

Como se ha mencionado, una sal de poliacrilato se usa junto con el naftaleno-sulfonato para dispersar el caolín expansionado. C-211 de Kemira es un poli(acrilato de sodio), peso molecular 3400-3600 uma, suministrado como una solución acuosa al 43 % que es adecuada para la dispersión de la suspensión de caolín. DEQUEST[®] 2006 de Solutia es una sal de sodio de ácido fosfónico suministrada como una solución al 40 %. Este producto químico hace supuestamente de quelato para reducir la dureza del agua. N-22 es lignosulfonato de sodio. Las formulaciones C-235, C-144 y C-154 se prepararon a partir de estos componentes y fueron suministrados por Kemira.

El término "CQM" usado en el ejemplo se refiere a "caolín químicamente manipulado." En los ejemplos se usó SF 26 para expansionar el caolín, excepto en el ejemplo comparativo en el que el polímero catiónico, usado como control, fue cloruro de dimetildialilamonio cuaternario comercialmente disponible bajo la marca registrada Sharpe C-1 Polymer de Sharpe Specialty

Chemicals.

En el siguiente ejemplo ilustrativo se usaron procedimientos de prueba (para medir el tamaño de partícula, viscosidad, brillo, sólidos y dispersión de la luz) descritos en detalle en el documento U.S. 4.772.332. Estos procedimientos se incorporan en este documento por referencia cruzada.

En los ejemplos ilustrativos se usaron diversos dispersantes secundarios (Colloid 235, Colloid 144 y Colloid 154). La composición de estos dispersantes secundarios (basados en peso seco) es del siguiente modo:

	Colloid 235 (C-235)	Colloid 144 (C-144)	Colloid 154 (C-154)
Agua	73,8	75,0	66,7
C211	13,0	14,0	12,5
REQUEST 2006	1,6	1,6	1,4
Lomar D	4,0	6,0	16,4
N-22	4,2	-	-
NaOH	3,4	3,4	3,0
Total, peso	100,0	100,0	100,0

En el ejemplo ilustrativo adjunto se dispersó caolín blanco grueso bruto de Washington County, Georgia, con un hidrosol de silicato de alumbre y sosa. (Otros dispersantes que pueden usarse en este punto del procedimiento son silicato de sodio, sales de fosfato condensadas o sales de poliacrilato de bajo peso molecular o combinaciones de los mismos.) El pH del caolín bruto está entre 6-7, preferentemente próximo a 7,0. Los sólidos son el 40-45 % y el tamaño de partícula es del 55-60 % más fino de 2 μm . El bruto se fraccionó al 90 % más fino de 2 μm antes del beneficio para eliminar impurezas coloreadas mediante ultraflotación (documento U.S. 2.990.958) o la fracción completa se flotó mediante el procedimiento conocido en la técnica como TREP (documento U.S. 4.472.271, cuya versión modificada, el documento U.S. 6.378.703, fue seguida en la práctica de esta invención) y luego se fraccionó al 90 % más fino de 2 μm . La (mejor) área superficial del producto fraccionado estaba entre 13-15 m^2/g . Las siguientes operaciones se realizan posteriormente para preparar el producto final

1. La suspensión de caolín fraccionado se diluye al 20-25 % de sólidos para facilitar posteriormente un mejor mezclado de la solución de polímero.
2. Mantener la alimentación bajo agitación usando la prensa taladradora en el laboratorio o algún otro medio de agitación (cizalladura baja-media, no alta cizalladura)
3. Diluir SF26 al 0,5 % en peso. El material así recibido se suministra al 50 % en peso de sólidos. La dilución de la solución de polímero ayuda en la distribución homogénea del

polímero en la suspensión de arcilla.

4. Añadir SF26 a 2,25#/t de dosificación (0,11 % del caolín seco). La dosificación puede variar del 0,02-0,2 % de caolín seco dependiendo de la distribución de tamaño de partícula y el área superficial del alimento. Un alimento de distribución de tamaño de partícula más estrecha y menor área superficial requeriría una menor dosificación de polímero para proporcionar el mismo rendimiento.

5. Mantener la suspensión en agitación durante al menos dos minutos. El pH de la suspensión, próximo a neutro, no está afectado por la adición del polímero.

6. Parar la agitación y la arcilla aparece floculada. Tiene una consistencia cremosa y se puede verter y bombear con facilidad.

7. Añadir ácido sulfúrico para llevar el pH a 3,0. Esta acidificación puede lograrse conjuntamente con alumbre.

8. Añadir el hidrosulfito de sodio (blanqueador reductor) a la suspensión y agitar.

9. Filtrar el caolín floculado.

10. Aclarar la torta de filtración 1:1 con agua de grifo.

11. Se añade dispersante secundario a la torta de filtración para redispersarla para el secado por pulverización. Se usa Colloid 235 como dispersante secundario en algunas pruebas y el pH diana está entre 6-7. Las variantes se evaluaron para lograr resultados superiores. Por ejemplo, se añadió Colloid 144, que se diferencia de Colloid 235 en que no tiene lignosulfonato como constituyente, en lugar de Colloid 235. En esta etapa también puede usarse Colloid 154 en lugar de Colloid 235.

12. La suspensión se seca por pulverización. El tamaño de partícula del producto secado por pulverización es más estrecho que el del alimento.

13. Diluir el producto secado por pulverización al 68 % o más de sólidos. Véase el documento U.S. 4.772.332. La dilución se logra con una hélice Cowles a 1800-2000 rpm. La distribución del tamaño de partícula es la de la alimentación (Etapa 1) a la que se añadió SF26.

14. Comprobar la viscosidad de Brookfield a 20 rpm en la suspensión diluida.

Ejemplo 1

Este ejemplo demuestra la mejora en el brillo GE (GEB) de un caolín químicamente manipulado mediante eliminación de (LS) de la mezcla de dispersante.

Se dejó flotar bruto blanco grueso mediante el procedimiento TREP y se fraccionó a un 89 % más fino de 2 µm de tamaño de partícula; se añadieron 2,25#/t de SHARPFLOC® 26 al 0,5 % de sólidos y la suspensión se floculó con ácido sulfúrico, se blanqueó usando 6#/t de hidrosulfito de sodio KBRITE®, se filtró, se aclaró 1:1, se redispersó, se tamizó en 325 de malla y se secó por

pulverización. La muestra de control se dispersó con 6#/t de COLLOID 235 (contiene tanto LS como NS al 0,05 % de nivel de cada uno). Se dispersó otra muestra con 5#/t (nivel del 0,06 % de NS y sin LS presente) de Colloid 144. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1

	Colloid 235 Control	Colloid 144
GEB (material secado por pulverización)	89,8	90,2
Viscosidad de Brookfield del 68 % de sólidos	600	580
pH	6,5	6,3
* GEB del producto blanqueado 90,5.		

5

La Tabla 1 muestra que la eliminación de LS conduce a una mejora de 0,4 puntos en GEB. Normalmente, una planta se centra en un brillo blanqueado de 90,4-90,5 para conseguir un producto secado por pulverización con GEB mínimo de 90. Por tanto, se requiere un mayor brillo blanqueado con Colloid 235 para conseguir un producto secado por pulverización con GEB de 90 min. Un producto con mayor brillo blanqueado supone un aumento en los costes de flotación y de blanqueo. Por tanto, la sustitución de Colloid 235 por Colloid 144 obvia los mayores costes de flotación y de blanqueo.

10

Ejemplo 2

Este ejemplo demuestra que el caolín químicamente manipulado predispersado con Colloid 144 en el Ejemplo 1 era incompatible con una menor adición de carbonato cálcico.

15

Una muestra del caolín químicamente manipulado se diluyó al 68,4 % de sólidos. Se tomó una parte de esta muestra y se añadió HYDROCARB® 90 (producto de carbonato cálcico molido de Omayá) al 1 % de nivel. La viscosidad de Brookfield (20 rpm) se midió para el control y las muestras añadidas de HYDROCARB 90. La viscosidad de Brookfield, el pH y los sólidos se midieron para la muestra añadida de HYDROCARB 90 en función del tiempo. Los resultados se resumen en la Tabla 2.

20

Tabla 2

	BROOKFIELD	pH	% DE SÓLIDOS
Control	560	6,4	68,4
1 % de carbonato cálcico añadido			
20 min	3700	7,4	68,2
1 hora	4805	7,4	68,2
3 horas	6310	7,4	68,2

La tabla muestra que la adición de cantidades menores de carbonato cálcico aumentó significativamente la viscosidad de la suspensión de caolín químicamente manipulado dispersada con Colloid 144.

Ejemplo 3

5 Este ejemplo demuestra la mejora de la compatibilidad del caolín químicamente manipulado con carbonato cálcico usando naftaleno-sulfonato.

A la muestra de control del Ejemplo 2 se añadieron 5#/t (0,25 % basado en caolín seco) de Lomar D (NS) antes de la adición de carbonato cálcico. La viscosidad de Brookfield, el pH y los sólidos se midieron en función del tiempo. Los resultados se resumen en la Tabla 3.

10

Tabla 3

Se añadió 0,25 % de Lomar D seco, luego se añadió 1 % de carbonato cálcico después de 4 horas			
20 min	744	7,4	68,8
1 hora	680	7,4	68,8
3 horas	772	7,4	68,8

Este ejemplo ilustra que la adición de Lomar D a un nivel significativamente más allá del que se sugiere en la patente 4.859.246 hace que el caolín químicamente manipulado sea compatible con carbonato cálcico.

15

Ejemplo 4

Este ejemplo demuestra que el orden de adición de Lomar D y carbonato cálcico no es importante en la mejora de la compatibilidad con caolín químicamente manipulado.

A la muestra del Ejemplo 2 se añadió carbonato cálcico, seguido de la adición de Lomar D. La viscosidad de Brookfield, el pH y los sólidos se midieron en función del tiempo. Los resultados se resumen en la Tabla 4.

20

Tabla 4

	BROOKFIELD	pH	% DE SÓLIDOS
Se añadió 1 % de carbonato cálcico, luego se añadió 0,25 % de Lomar D seco			
20 min	710	7,4	68,3
1 hora	670	7,4	68,3
3 horas	770	7,4	68,3

Este ejemplo muestra que, independientemente del orden de adición, Lomar D mejora la compatibilidad del caolín químicamente manipulado con carbonato cálcico.

Ejemplo 5

Este ejemplo demuestra la mayor eficacia de Lomar D en comparación con N-22 (LS).

También se investigó la adición de N-22, que es un constituyente de Colloid 235. En el Ejemplo 2, Lomar D se sustituyó por N-22. La viscosidad de Brookfield, el pH y los sólidos se midieron en función del tiempo. Los resultados se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5

Aditivo	Tiempo			
	20 min	180 min	24 horas	Sólidos
Lomar D	440	480	540	66,7
N-22	880	940	1230	66,7

Esta tabla muestra que Lomar D es significativamente más eficaz que N-22 en la mejora de la compatibilidad del caolín químicamente manipulado con carbonato cálcico.

Ejemplo 6

Este ejemplo demuestra el impacto sobre GEB de la adición de Lomar D y N-22.

El GEB del caolín químicamente manipulado dispersado con COLLOID 144 del Ejemplo 1 se midió después de la adición de Lomar D y N-22 a 5#/t (0,25 % del caolín seco) de nivel a la alimentación de la secadora por pulverización seguido de secado por pulverización. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

Muestra	GEB, %
Caolín químicamente manipulado (CQM)	90,2
CQM + Lomar D	89,9
CQM + N-22	88,8

Los datos muestran que N-22 es significativamente perjudicial para el GEB del caolín químicamente manipulado, además de no ser tan eficaz como Lomar D en la mejora de la compatibilidad con carbonato cálcico.

Niveles de Lomar D superiores al 0,3 % (la dosificación global en este ejemplo) serían progresivamente perjudiciales para el GEB del producto.

Ejemplo 7

Las pruebas se realizaron para estudiar el efecto del pH sobre la compatibilidad de CQM con carbonato cálcico.

Una muestra de suspensión de CQM se preparó al 68,5 % de sólidos a partir del caolín seco predispersado con COLLOID 144 en el Ejemplo 2 y se ajustó a diferentes pH con NaOH al

10 % antes de la adición del 1 % de HYDROCARB 60. La viscosidad de Brookfield se midió en función del tiempo. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7

Tiempo	pH					
(horas)	6,5	7,5	8,5	9,0	9,5	10,0
	Viscosidad de Brookfield, cP					
20 min	4850	2750	2250	2250	2450	2750
1	8200	3400	2250	2300	2350	2650
3	8700	3550	2100	2100	2200	2250
6	-	3900	2000	2100	2050	2200
24	-	4950	2000	2150	2150	2250

- 5 Este ejemplo muestra que aumentar el pH de la suspensión de CQM de 6,5 a 7,5 antes de la adición del carbonato cálcico disminuye significativamente la viscosidad; sin embargo, la disminución de la viscosidad no era suficiente para reducir la viscosidad a un valor deseado inferior a 1000 cP. Por tanto, para la estabilidad a largo plazo se necesita un pH superior a 8,5.

Ejemplo 8

- 10 Se llevaron a cabo pruebas para estudiar el efecto de TSPP (pirofosfato de tetrasodio) y Lomar D sobre la compatibilidad con carbonato cálcico

Porciones de muestra en el Ejemplo 7 se pretrataron con diferentes niveles de TSPP antes de la adición de carbonato cálcico (HYDROCARB 60). La viscosidad de Brookfield se midió en función del tiempo.

15

Tabla 8

pH	TSPP añadido, % en peso	Lomar D añadido, % en peso	Tiempo (horas)				
			1/3	1	3	6	24
			Viscosidad de Brookfield, cP				
6,5	0,1	-	670	780	880	950	1200
7,5	0,1	-	730	870	990	1020	1190
6,5	-	0,25	440		480		540
7,5	-	0,25	380		400		490

20

Los datos en la Tabla 8 muestran que el pretratamiento con TSPP o Lomar D mejora la viscosidad (en comparación con el efecto del pH solo) a un nivel utilizable. Se prefiere Lomar D a TSPP porque, en comparación con TSPP, minimiza el impacto sobre la viscosidad debido a la adición de carbonato cálcico.

Ejemplo 9

Se realizó una prueba para evaluar el efecto de incorporar Lomar D adicional en un envase de dispersante secundario que ya contenía algo de naftaleno-sulfonato.

Las composiciones Colloid 144 y Colloid 154 (con Lomar D adicional) se muestran en la Tabla 9 en la que todos los pesos están basados en peso seco.

Tabla 9

Componente	C-144	C-154
Agua	75,0	66,7
C-211	14,0	12,5
DEQUEST 2006	1,6	1,4
Lomar D	6,0	16,4
NaOH	3,4	3,0
Total %	100,0	100,0

La torta de filtración del CQM preparado según el Ejemplo 1 se redispersó con Colloid 154 y se secó por pulverización. La viscosidad de Brookfield y el pH se probaron con y sin el 4 % de HYDROCARB 90. El sólido en suspensión era del 68,7 %. Sin la adición de carbonato cálcico, la viscosidad de Brookfield de la suspensión era 860 cP, y en presencia del carbonato la viscosidad de Brookfield de la suspensión era 980 cP después de 24 horas.

Ejemplo 10

Efecto de la relación de CQM con respecto a carbonato cálcico sobre la viscosidad de Brookfield.

Una suspensión producida en la planta de CQM al 69 % de sólidos se mezcló con suspensión de HYDROCARB 90 (76 % de sólidos) para lograr diferentes relaciones (base en seco) y la viscosidad de Brookfield se monitorizó en función del tiempo (véase la Tabla 10)

Tabla 10

Relación de arcilla/carbonato	Tiempo (horas)				
	0,33	1	3	6	24
	Viscosidad de Brookfield, CP				
20/80	380	600	480	440	550
40/60	990	750	770	980	1060
60/40	920	1070	1210	1290	1780
80/20	1040	1080	1700	2000	2250

La Tabla 10 muestra que, a medida que disminuye la proporción de carbonato cálcico, la

viscosidad de Brookfield aumenta para un tiempo de envejecimiento dado. Se espera que el problema sea más grave con el 1 % o el 4 %. El aumento en la viscosidad de Brookfield puede atribuirse, al menos en parte, a la disminución del pH al aumentar el carbonato cálcico produciendo más solución de calcio. Los iones calcio en disolución pueden unirse preferencialmente a las moléculas de naftaleno-sulfonato usadas como dispersante auxiliar para el caolín químicamente manipulado, desestabilizándolo así y produciendo un aumento de la viscosidad.

Ejemplo 11

Este ejemplo demuestra el efecto de diferentes tipos de naftaleno-sulfonatos sobre la viscosidad de CQM

Lomar D es una sal de sodio condensada de naftaleno-sulfonato que se usó en los ejemplos mencionados anteriormente. Lomar D es un polvo de color tostado. Los naftaleno-sulfonatos de color crema también se probaron en un intento por evitar cualquier pérdida de GEB del producto debido a la adición de dispersante secundario que tendría el naftaleno-sulfonato en el envase de dispersante. Desafortunadamente, se encontró que ninguna de las muestras - AG special, LBA special - era eficaz. Éstos eran calidades de bajo peso molecular, todos por debajo de 1000 uma. Mientras que la adición del 0,25 % de Lomar D redujo el GEB de 90,0 a 89,7 sin tener un impacto negativo sobre la viscosidad de Brookfield, las dos otras versiones de naftaleno-sulfonato no redujeron el GEB al mismo nivel de adición. Sin embargo, estas otras versiones tuvieron un impacto sobre la viscosidad del CQM de forma que no pudo obtenerse ninguna comprobación de la viscosidad de Brookfield incluso cuando la cantidad de los sulfonatos aumentó al 0,75 % de caolín seco. Las muestras endurecerían en el exterior durante el mezclado.

Ejemplo 12

Este ejemplo sirve para mostrar que la presencia del polímero SF26 en el CQM lo hace más sensible a la adición de carbonato y, por tanto, necesita la adición de Lomar D adicional.

El caolín abrillantado por flotación (TREP) se fraccionó al 90 % < 2 m y se diluyó al 20 % de sólidos (véase la formulación). Se dividió en dos porciones. Se añadió el polímero DADMIAC (C-1) a una porción y la otra porción se trató con poliamina (SF26). La cantidad de polímero añadido en ambos casos era 2,25#/t (0,11 % basado en caolín seco). Ambas muestras se procesaron del mismo modo de las etapas 5-10 como se describe anteriormente en la formulación. Cada muestra se dividió adicionalmente en dos, C-144 se usó de dispersante secundario para una porción y C-154 se usó de dispersante para la segunda porción. La dosificación de C-144 fue 7,5#/t (0,09 % de NS basado en caolín seco) y la dosificación de C-154 fue 6,5#/t (0,21 % de NS basado en caolín seco). Las cuatro muestras se secaron por pulverización y se diluyeron al 68 % de sólidos.

Cada una de las cuatro suspensiones se trató con el 1 % de HYDROCARB 90. La viscosidad de Brookfield se midió para el control (0 min) y las muestras añadida de HYDROCARB 90 (3 horas). La siguiente Tabla 11 muestra el efecto de C-144 y C-154 sobre la viscosidad de Brookfield con los polímeros C-1 y SF26.

5

Tabla 11

Tiempo (h)	Viscosidad de Brookfield (cP) con el polímero catiónico SF26		Viscosidad de Brookfield (cP) con el polímero catiónico C-1	
	C-144	C-154	C-144	C-154
0	666	586	386	410
3	21,500	1,518	1,130	510

Los datos en la Tabla 11 muestran que el polímero SF26 es más sensible a la adición de carbonato en términos de comportamiento reológico de la suspensión de caolín. Por tanto, se requiere Lomar D adicional para la estabilización de la suspensión de caolín químicamente manipulado preparada con SF26 frente a carbonato cálcico.

10

Sin embargo, SF26 es más fácil de usar y conduce a una expansión ligeramente mejor que el polímero C-1. El atributo de facilidad de uso es debido a la baja viscosidad de la solución del polímero SF26 en comparación con C-1, que facilita la dilución, el bombeo y la mezcla en la suspensión de caolín. Una prueba indirecta de la resistencia a la cizalladura de los flóculos se proporciona por el hecho de que la adición del polímero C-1 produce un valor de dispersión en vidrio negro (BGS) de 0,114 m²/g frente a 0,120 m²/g con el polímero SF26.

15

Ejemplo 13

Este ejemplo sirve para mostrar que la preparación de CQM puede incluir una etapa de deslaminación y que el C-154 es eficaz en conferir estabilidad contra una pequeña cantidad de carbonato cálcico para este producto.

20

El producto de TREP se fraccionó al 70 % < 2 µm y luego se deslaminó mecánicamente usando perlas de vidrio en un modo convencional al 85 % < µm antes de la adición del polímero. La dosificación de polímero en este caso fue 1,5#/t en vez de 2,25#/t usada previamente ya que mayores dosificaciones conjuntamente con la deslaminación tienen un impacto adverso sobre los sólidos diluidos. La adición de polímero fue seguida por sucesivas etapas de blanqueo, filtración, redispersión con C-154 y secado por pulverización. El producto secado por pulverización en la planta se diluyó en el laboratorio al 66 % de sólidos.

25

Se añadió el 1 % de HYDROCARB 90 (HC90) al CQM a la vez que se mezclaba en una mezcladora Talboy. Las muestras se probaron como tales y después de añadirse Hydrocarb 90. Se envejecieron a temperatura ambiente durante tiempos diferentes como se indica en la

30

siguiente tabla.

Tabla 12

	W/O HC90	1 % de HC90 0 h	1 % de HC90 1 h	1 % de HC90 3 h	1 % de HC90 24 h
Viscosidad de Brookfield	240	380	460	440	400
pH	6,2	7,4	7,3	7,4	7,7
GEB	90,4	90,4	90,4	90,4	90,4

- 5 Se observa claramente que el C-154 todavía actúa como un dispersante eficaz para el CQM cuando el caolín usado para preparar el CQM es una calidad deslaminada.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un pigmento blanco adecuado para estucar o cargar papel que comprende un pigmento de caolín catiónicamente expansionado mediante un complejo de epiclorinamina y del 0,5 al 40 % de un pigmento de carbonato cálcico y un dispersante que está constituido esencialmente por la combinación del 0,2 % al 0,3 % basado en el peso seco del pigmento de caolín expansionado de un complejo de naftaleno-sulfonato condensado que tiene un peso molecular entre 2000 y 10.000 y una sal de poli(acrilato de sodio) que tiene un peso molecular de 2000 a 5000, estando dicho dispersante libre de un dispersante de lignosulfonato.
- 2.- El pigmento de la reivindicación 1, en el que dicho caolín catiónicamente expansionado tiene un brillo de al menos el 90 %.
- 3.- El pigmento de la reivindicación 1 que está en forma de una suspensión fluida que tiene un contenido de sólidos superior al 65 %.
- 4.- El pigmento de la reivindicación 1 que está en forma de una suspensión fluida que tiene un contenido de sólidos superior al 67 %.
- 5.- El pigmento de la reivindicación 2, en el que el brillo de dicho caolín catiónicamente expansionado que contiene dicho complejo de naftaleno-sulfonato y dicha sal de poliacrilato es al menos el 90 %.
- 6.- El pigmento de la reivindicación 1, en el que el caolín es una calidad mecánicamente deslaminada.
- 7.- El pigmento de la reivindicación 1 ó 6, en el que dicho complejo de epiclorhidrina-amina se forma a partir de etilendiamina, dimetilamina y epiclorhidrina.
- 8.- Una banda de papel estucada con el pigmento de la reivindicación 1.
- 9.- Una banda de papel estucada con el pigmento de la reivindicación 7.
- 10.- Un procedimiento para preparar el pigmento blanco de la reivindicación 1 adecuado para estucar papel, en el que un pigmento de caolín catiónicamente expansionado se dispersa en agua en presencia de un dispersante aniónico y se mezcla con un pigmento de carbonato cálcico, comprendiendo la mejora usar un complejo de epiclorhidrina-amina para expansionar dicho caolín, y usar como dispersante la combinación de al menos el 0,2 % basado en el peso seco de dicho caolín catiónicamente expansionado de un complejo de naftaleno-sulfonato condensado que tiene un peso molecular de 2000 a 10.000 y una sal de poli(acrilato de sodio) que tiene un peso molecular de 2000 a 5000, estando dicho dispersante libre de lignosulfonato.