



PI04069064
PI04069064

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

CARTA PATENTE Nº PI 0406906-4

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

(21) Número do Depósito: PI 0406906-4

(22) Data do Depósito: 13/01/2004

(43) Data da Publicação do Pedido: 12/08/2004

(51) Classificação Internacional: D21H 19/40; C09C 1/42

(30) Prioridade Unionista: 23/01/2003 US 10/350,370

(54) Título: PIGMENTO BRANCO ADEQUADO PARA REVESTIMENTO OU CARGA DE PAPEL; MANTA DE PAPEL; E APERFEIÇOAMENTO EM UM PROCESSO PARA PREPARAR UMA MISTURA DE PIGMENTO BRANCO ADEQUADA PARA REVESTIR PAPEL

(73) Titular: ENGELHARD CORPORATION. Endereço: 101 Wood Avenue, Iselin, New Jersey 08830, Estados Unidos da América (US).

(72) Inventor: SHARAD MATHUR; RICHARD R. BERUBE

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 24/02/2015, observadas as condições legais.

Expedida em: 24 de Fevereiro de 2015.

Assinado digitalmente por:

Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes



"PIGMENTO BRANCO ADEQUADO PARA REVESTIMENTO OU CARGA DE PAPEL; E APERFEIÇOAMENTO EM UM PROCESSO PARA PREPARAR UMA MISTURA DE PIGMENTO BRANCO ADEQUADA PARA REVESTIR PAPEL"

5 1. Campo da Invenção

A presente invenção refere-se a aperfeiçoamentos em pigmentos de argila de caulim quimicamente expandidos, efetuando-se a adição de um polímero catiônico e, particularmente, a aperfeiçoamentos nos quais a argila de caulim cationicamente expandida é 10 misturada com um pigmento de carbonato de cálcio. Mais especificamente, a invenção se refere a meios para evitar um aumento indesejável na viscosidade da pasta aquosa altamente dispersa em sólidos com argila de caulim cationicamente expandida, quando misturada com um 15 pigmento de carbonato de cálcio.

2. Antecedentes da Invenção

Há muitos anos se sabe que a utilidade da argila de caulim, como um pigmento para revestir ou 20 recobrir papel pode ser melhorada de forma significativa, expandindo-se o caulim com um polímero catiônico. Vide, por exemplo, as patentes cedidas à mesma cessionária do presente U.S. 4.738.726 de Pratt et al., U.S. 4.772.332 de Nemeh et al., e U.S. 4.859.246, de Sennett. Estes 25 caulins expandidos, algumas vezes são chamados de "Caulins Quimicamente Trabalhados" (CEK). Uma das dificuldades encontradas na comercialização da argila de

caulim cationicamente expandida envolve o fornecimento de pastas aquosas concentradas (alto teor de sólidos), com o caulim expandido que possua a reologia especialmente desejada pela indústria de papel. Testes consideráveis
5 foram realizados no passado para proporcionar sistemas dispersantes adequados, a fim de alcançar a reologia desejada. Vide, por exemplo, as patentes cedidas à mesma cessionária do presente U.S. 4.772.332 de Nemeh et al., U.S. 4.859.246, de Sennett e o PCT WO99/15566, de Willis
10 et al.

Durante muitos anos, um polímero poli-dialila (designado como poli-dadmac), foi comercializado como o polímero catiônico. Mais recentemente descobriu-se que os condensados de amina epicloridrina eram superiores sob
15 muitos aspectos. Os polímeros catiônicos de poliamina foram considerados capazes de fornecer pastas semifuidas com teor de sólidos mais elevado.

Descobriu-se, inesperadamente, que as pastas aquosas dispersas, com elevado teor de sólidos, com
20 caulim quimicamente expandido, produzidas com condensados de amina epicloridrina, tinham tendência a aumentarem de forma significativa a viscosidade quando misturadas com pigmentos de carbonato de cálcio. Isso não ocorria quando era usado o poli-dadmac.

25 Antigamente os esforços envidados para aumentar a viscosidade (fluidez) das pastas aquosas de pigmento de caulim cationicamente expandido concentravam-se na

escolha dos dispersantes. Especificamente, os dispersantes de sulfonato aniônicos foram considerados vantajosos, especialmente quando usados em combinação com dispersantes de poliacrilato. Vide as patentes e publicações supra, cedidas à mesma cessionária do presente. Por exemplo, o documento U.S. 4.859.246 revela o uso de lignossulfonatos e sulfonatos de formaldeído naftalênicos (Lomar®) para esta finalidade. Os exemplos ilustrativos utilizaram o poli-dadmac. Alto grau de cisalhamento (usando o misturador WARING BLENDOR®) foi usado em testes laboratoriais; baixo grau de cisalhamento (misturador Cowles) foi usado em testes realizados na usina piloto. Os níveis de sulfonatos de até 0,1% em peso de argila seca foram utilizados nos exemplos. A patente U.S.4.772.332 (supra) ensina o quão desejável é utilizar combinações de sulfonatos naftalênicos e ligno, mas faz observação sobre o efeito prejudicial do lignossulfonato sobre o brilho. Ver coluna 6, linhas 51 et seq. O documento U.S. 4.772.332 ensina o uso de 0,05% a 0,15% de sulfonato. O documento WO 99/15566 revela o uso com um agente de expansão amina epicloridrina de 8#/tonelada (0,4% de caulim seco), de uma mistura dispersante de poliacrilato de sódio, lignossulfonato e sulfonato naftalênico em proporções não passíveis de identificação. Não estava presente nenhum pigmento de carbonato.

A Invenção

Descobriu-se agora que as pastas aquosas de argila de caulim expandida com um condensado de amina epicloridrina podem ser fabricadas com mais compatibilidade com os pigmentos de carbonato de cálcio, desde que o dispersante utilizado para dispersar o caulim quimicamente expandido tenha um teor relativamente elevado de dispersante de complexo de sulfonato naftalênico, (0,20 a 0,30% com base no peso seco do caulim expandido) e os dispersantes de lignossulfonato estão excluídos. A partir de 0,10 a 0,16% em peso de um sal de acrilato o co-dispersante tem que estar presente. A proporção de pigmento de carbonato de cálcio é de 1% a 40% com base no peso seco do caulim expandido.

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES PREFERIDAS DA INVENÇÃO

15 A Argila de Caulim

Sabe-se que a forma da curva de distribuição do tamanho de partícula da argila de caulim, usada para produzir pigmentos expandidos, produz efeitos sobre a aplicação do usuário final do pigmento, tais como ao revestir e carregar o papel. Considerou-se que uma argila com as características de distribuição de tamanho de partícula a seguir apresentam uma ótima reologia: um tamanho médio de partícula de 0,55 micrometros e uma distribuição de partícula, tal como cerca de 88 $\pm$ 2% das partículas, possui um diâmetro esférico equivalente menor do que aproximadamente 2 micrometros e no máximo cerca de 35% em peso, de preferência no máximo cerca de 25% em

peso, possui um diâmetro esférico equivalente menor do que 0,3 micrometros. Se o tamanho de partícula for muito baixo, o brilho e a opacidade ficam deficientes, muito embora a opacidade seja maior do que a argila antes do
5 tratamento com o polímero catiônico. Se a quantidade de partículas ultrafinas, isto é, partículas de 0,3 micrometros e mais finas for muito grande, a reologia do pigmento pode ser tal como aquela de uso limitado se for o caso.

10 A fim de alcançar a distribuição do tamanho de partícula desejada do caulim, que é eventualmente formado dentro de uma estrutura expandida, em geral faz-se necessário realizar uma ou mais separações de tamanho de partícula sobre a argila crua. A sedimentação centrífuga
15 convencional, para recuperar uma fração do tamanho de partícula desejado, tal como, por exemplo, uma fração que é de 90% em peso mais fina do que 2 micrometros e não contém uma quantidade excessiva de partículas ultrafinas. Os ensinamentos da patente U.S. 4.738.726 estão aqui
20 incorporados à guisa de referência cruzada. Os métodos químicos para fracionar o caulim podem ser usados ao invés de usar meios mecânicos, tal como a centrifugação. Ver a patente U.S. 5.938.833 de Willis et al.

Na prática desta invenção, o tamanho médio de
25 partícula das partículas de argila que são tratadas com o agente de expansão de poliamina deveriam variar de 0,4 a 0,7 micrometros, diâmetro esférico equivalente (e.s.d.),

de preferência 0,5 a 0,6 micrometros, conforme determinado pelas técnicas de sedimentação convencional, usando o analisador de tamanho de partícula SEDIGRAPH®, fornecido pela Micromeretics, Inc. A partir de cerca de 5 80% a 95% em peso das partículas deveriam ser mais finas do que 2 micrometros, e.s.d. O teor dos finos abaixo de 0,3 micrometros e.s.d. deveria ficar abaixo de 35 por cento em peso e, de preferência, abaixo de 25 por cento em peso.

10 Em uma modalidade preferida da invenção, o Exemplo 13, uma classe deslaminada de caulim é usada.

De preferência, o produto de caulim quimicamente expandido possui um brilho de ao menos 90%.

O polímero de amina poliquaternário útil nesta 15 invenção para expandir o caulim consiste em polímeros polieletrólitos catiônicos dispersáveis ou solúveis em água, derivados de (i) reação de aminas secundárias, tais como dialquilaminas e compostos de epóxido difuncional ou seus precursores, ou (ii) a reação de uma dialquilamina 20 inferior (C_1 - C_3), um reagente do tipo epóxi difuncional (o mesmo que (i)), e um terceiro reagente selecionado a partir do grupo que consiste em amônia, aminas primárias, alquilenodiaminas de 2-6 átomos de carbono e poliaminas. O grupo (i) polímeros é revelado na Patente U.S. Nº 25 28.807 (Panzer et al.). A descrição integral desta patente encontra-se aqui incorporada à guisa de referência.

Quanto ao reagente de epóxi, as epialidrinhas, tais como a epicloridrina, são as preferidas.

Quanto às amins secundárias, que podem ser usadas como reagentes, eles abrangem dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, e amins secundárias que
5 contêm misturas de grupos alquila tendo de 1 a 3 átomos de carbono.

Os parâmetros de reação adequados podem ser encontrados na Patente U.S. Nº de Ref.: 28.807. O
10 polímero preferido do grupo (i) é formado a partir da reação de dimetilamina e epicloridrina. Tal reação encontra-se detalhada no Exemplo 1 da presente patente reexpedida.

Os polímeros comercialmente disponibilizados do
15 grupo tipo (i) são vendidos sob os nomes comerciais SHARPFLOC® 22, SHARPFLOC® 23 e SHARPFLOC® 24. Os pesos moleculares desses polímeros estão estimados na faixa de aproximadamente 2.000-10.000 unidades de massa atômica (amu). Os pesos moleculares específicos desses polímeros
20 não são críticos, pois os polímeros continuam solúveis em água ou dispersáveis em água.

O grupo (ii) de polímeros, que pode ser usado de acordo com a invenção, pode se caracterizar em geral como polímeros de amônia poliquaternários ramificados e
25 estão descritos em detalhes na Patente U.S. Nº de ref.: 28.807 (Panzer et al.).

Os parâmetros de reação para o grupo (ii) de polieletrólitos catiônicos estão especificados na supramencionada Patente U.S. Nº de Ref.: 28.807. Um grupo preferido (ii) de polímero consiste em um polímero poliquaternário reticulado formado a partir de etilenodiamina, dimetilamina e epicloridrina (ver, por exemplo, o Exemplo 2 da Patente U.S. Nº de Ref.: 28.807).

Os polímeros comercialmente disponíveis adequados do grupo tipo (ii) são vendidos sob os nomes comerciais de SHARPFLOC® 25, SHARPFLOC® 26, SHARPFLOC® 27, SHARPFLOC® 28, SHARPFLOC® 29, SHARPFLOC® 30, SHARPFLOC® 31, SHARPFLOC® 32 e SHARPFLOC® 33. Os pesos moleculares desses polímeros estão estimados na faixa de aproximadamente 20.000-500.000 amu. Os pesos moleculares específicos desses polímeros não são críticos, pois os polímeros continuam solúveis em água ou dispersáveis em água.

A expressão "cationicamente expandido" é empregada de maneira convencional e se refere à flocculação de pastas aquosas com um polieletrólito para que resulte em uma estrutura evacuada que conduz a uma maior dispersão de luz sobre o revestimento.

O pigmento de carbonato de cálcio está presente em quantidade que varia na faixa de ½ a 40% (peso seco), com base no peso seco do pigmento de caulim expandido. Os preferidos são os níveis de pigmento de carbonato de cálcio adicionados por um usuário final à pasta

semifluida de caulim expandido depois de o caulim expandido ser disperso, de acordo com esta invenção. No entanto, consta do escopo da invenção, adicionar-se o carbonato de cálcio antes de adicionar o dispersante. A
5 invenção também é benéfica quando o carbonato de cálcio está presente como uma impureza com a argila de caulim antes de o caulim ser expandido.

O brilho da mistura de carbonato de cálcio da mistura é de preferência de pelo menos 88%, de
10 preferência acima e mais preferivelmente 90% ou mais.

A quantidade de polímero necessária para alcançar os benefícios desta invenção varia de 0,025 a 0,250 % em peso, de preferência de 0,05 a 0,20 % em peso, mais preferivelmente a partir de 0,100 a 0,150% em peso,
15 em relação à argila seca que está sendo tratada. Estas proporções de tratamento são muito menores do que a proporção de polímero (catiônico por natureza), tipicamente necessário para cationizar as partículas de argila (aniônicas por natureza). Conforme os versados na
20 técnica irão verificar, a quantidade ótima precisa do polímero usado para tratar a argila pode variar de acordo com o tipo de argila escolhida para ser tratada e de acordo com o peso molecular e a composição do polímero usado. Ainda, fica claro para uma pessoa versada nessas
25 técnicas que se espera alcançar os benefícios desta invenção quando o polímero usado for predominantemente do tipo reivindicado (isto é, quantidades menores de

impurezas ou outros polímeros podem estar presentes, desde que os benefícios desta invenção não sejam destruídos).

A maneira pela qual a argila de caulim é
5 tratada com o polímero de poliamina poliquaternário da presente invenção, dá-se por meio de qualquer método apropriado, que ocasione a expansão da argila quando em contato com o polímero. Tais métodos estão descritos aqui e também na Patente Nº U.S. 4.738.726, cuja
10 descrição encontra-se integralmente incorporada a este relatório à guisa de referência.

Tais métodos incluem, mas sem caráter limitativo, a adição do polímero de amina poliquaternária solúvel em água e dispersável em água desta invenção, em
15 uma quantidade que engrosse substancialmente e flocule a suspensão fluida. O polímero ou a suspensão aquosa tipicamente pode ser acrescentada em temperaturas ambiente ou separadamente ou junto , pode ser aquecida até cerca de 150 a 180°F. A suspensão de argila
20 floculada resultante pode ser acidificada (de preferência na faixa de pH de 2,5 a 4,0), clareada, filtrada (para recuperar a argila expandida), lavada com água da bica ou morna e tratada com um desfloculante (tipicamente em quantidade menor do que 0,2 a 0,3% em peso, com base na
25 argila recuperada), para proporcionar suspensão fluida da composição do pigmento reivindicado. Desejavelmente, a suspensão apresenta um teor de sólidos na faixa de 65 a

70% de sólidos, de preferência 67 a 70% e uma viscosidade de Brookfield de 1.000 cP ou abaixo.

A suspensão fluídica pode, então, ser aspergida depois, ou antes, de deixar que a suspensão envelheça.

5 Ademais, a suspensão de argila pode ser desfloculada antes de o polímero ser adicionado.

Na prática desta invenção, a quantidade mínima de dispersante complexo de sulfonato formaldeído que tem que ser usado para proporcionar uma pasta fluida dos
10 caulins expandidos está na faixa de 0,20 a 0,30% em peso, com base no peso seco do caulim. Acima de 0,3% o brilho do pigmento pode ser prejudicado. Abaixo de 0,2%, os benefícios não são adequados. A faixa especialmente preferida é de 0,2 a 0,25%. O mínimo do poliacrilato de
15 sódio (base no peso seco), é de 0,10%. O preferido é 0,10 a 0,16% em peso.

O peso molecular do dispersante de sulfonato de naftaleno aniônico fica entre 2.000 a 10.000 amu. O sulfonato naftalênico com baixo peso molecular funciona
20 como tensoativos, não dispersantes e foi considerado ineficaz para as finalidades desta invenção. O peso molecular de sulfonatos usados na prática desta invenção foi determinado através da Cromatografia de Permeação de Gel. O peso molecular do co-dispersante de poliacrilato,
25 em geral, está na faixa de 2.000 a 5.000 amu.

Os complexos de sulfonato formaldeído naftalênicos usados na prática desta invenção,

exemplificados por "Lomar®D" estão comercialmente disponíveis como sais de sódio na Geo Specialty Chemicals. O Lomar D é um sulfonato naftalênico mais altamente polimerizado do que os condensados desta classe química. O peso molecular médio do dispersante Lomar®D, usado nos exemplos experimentais foi de 8,037 amu, conforme determinado pela Cromatografia de Permeação de Gel (GPC). Os complexos de sulfonato naftalênicos comerciais, com pesos moleculares médios de 234 amu e 218 amu não produziram resultados satisfatórios.

Conforme mencionado, o polímero catiônico usado nos exemplos em anexo (SHARPFLOC®26) consiste em um polímero poliquaternário reticulado, formado a partir de etilenodiamina, dimetiamina e epicloridrina.

Conforme mencionado, um sal de poliacrilato é usado juntamente com o sulfonato naftalênico para dispersar o caulim expandido. O C-211 da kemira, consiste em um poliacrilato de sódio, com peso molecular de 3.400-3.600 amu, fornecido como uma solução aquosa de 43%, que é adequada para dispersão de pasta semifluida de caulim. O DEQUEST® 2006 da Solutia consiste em um sal de sódio de ácido fosfórico fornecido em 40% de solução. Este produto químico serve alegadamente como um quelante para reduzir a dureza da água. O N-22 é o lignossulfonato de sódio. As formulações C-235, C-144 e C-154 foram fabricadas a partir desses ingredientes e fornecidas pela Kemira.

O termo "CEK" usado no exemplo, refere-se ao "caulim quimicamente trabalhado". Nos exemplos, o SF 26 foi usado para expandir o caulim, exceto no exemplo comparativo, no qual o polímero catiônico, usado como um
 5 controle, foi o cloreto de amônio quaternário dimetildialila, comercialmente disponível sob a marca comercial polímero Sharpe C-1, da Sharpe Specialty Chemicals.

No exemplo ilustrativo a seguir, usaram-se os procedimentos de teste (para medir o tamanho,
 10 viscosidade, brilho, sólidos e difusão de luz da partícula), descritos em detalhes na Patente U.S. 4.772.332. Esses procedimentos estão incorporados aqui à guisa de referência cruzada.

Nos exemplos ilustrativos, vários dispersantes
 15 secundários (Colóide 235, colóide 144 e colóide 154) foram empregados. A composição desses dispersantes secundários (base ponderal em seco), é como a seguir:

	Colóide 235 (C-235)	Colóide 144 (C-144)	Colóide 154 (C-154)
Água	73,8	75,0	66,7
C211	13,0	14,0	12,5
DEQUEST 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 em peso	100,0	100,0	100,0

No exemplo ilustrativo em anexo, o cru de caulim em bruto do Condado de Washington, Geórgia foi disperso com um hidrossol de alum-silicato e carbonato de sódio. (Outros dispersantes que podem ser usados neste
5 ponto do processo são silicato de sódio, sais de fosfato condensado ou sais de poliacrilato com baixo peso molecular ou uma combinação dos mesmos). O pH do cru de caulim fica entre 6-7, de preferência próximo a 7,0. Os sólidos são 40-45% e o tamanho de partícula é de 55-60%
10 mais fino do que 2 μ m. O cru foi fracionado em 90% mais finos do que 2 μ m, antes do benefício de remover as impurezas em cores por meio de ultraflutuação (U.S. 2.990.958), ou fração completa pelo processo conhecido na técnica como TREP (U.S. 4.472.271, cuja versão
15 modificada, U.S. 6.378.703, foi seguida na prática desta invenção), e depois fracionado até 90% mais fino do que 2 μ m. A área de superfície (BET) do produto fracionado ficou entre 13-15 m²/g. As operações a seguir são realizadas subsequente para fabricar o produto
20 final.

1. A pasta semifluida de caulim fracionado é diluída em 20-25% de sólidos para facilitar mais a mistura da solução de polímero subsequente.

2. Manter a alimentação sob agitação, usando
25 uma prensa de broqueação em laboratório ou alguns outros meios de agitação (cisalhamento baixo-médio, não elevado cisalhamento).

3. Diluir SF26 a 0,5% em peso. O material, como recebido, é abastecido a 50% em peso de sólidos. A diluição da solução polimérica ajuda na distribuição homogênea do polímero na pasta semifluida de argila.

5 4. Adicionar o SF26 numa dosagem de 2,25#/t (0,11% da argila de caulim seco). A dosagem pode variar de 0,02-0,2% de argila de caulim seco, dependendo da distribuição do tamanho de partícula e da área de superfície da carga de alimentação. Uma distribuição de
10 tamanho de partícula mais restrita e uma carga de alimentação menor da área de superfície, requereria uma dosagem menor de polímero a fim de obter-se o mesmo desempenho.

5. Manter a pasta semifluida em agitação por
15 pelo menos dois minutos. O pH da pasta semifluida, próximo a neutro, não é prejudicado pela adição de polímero.

6. Interromper a agitação e a argila parece flocosa. Apresenta uma consistência cremosa e é
20 facilmente vazada e bombeada.

7. Adicionar ácido sulfúrico para que o pH chegue a 3,0. Esta acidificação pode ser alcançada junto com o alum.

8. Adicionar o hidrossulfito de sódio
25 (clareamento redutor) à pasta semifluida e agitar.

9. Filtrar o caulim flocoso.

10. Enxaguar o bolo de filtro em 1:1 com água da bica.

11. O dispersante secundário é adicionado ao bolo de filtro para redispersá-lo para secagem por
5 aspersão. O colóide 235 é usado como dispersante secundário em alguns testes e p alvo pH fica entre 6-7. Os variantes foram avaliados por alcançarem resultados superiores. Por exemplo, o colóide 144, que difere do colóide 235 por não possuir o lignossulfonato como
10 constituinte, foi adicionado no lugar do colóide 235. Neste estágio, o colóide 154 também pode ser usado no lugar do colóide 235.

12. A pasta semifluida é seca por aspersão. O tamanho de partícula do produto seco por aspersão é mais
15 estreito do que a carga de alimentação.

13. Diminuir o produto seco de aspersão em 68% ou sólidos maiores. Ver a Patente U.S. Nº 4.772.332. A redução é conseguida com uma lâmina Cowles a 1.800-2.000 rpm. O psd é aquele da carga de alimentação (Etapa 1),
20 aos qual foi adicionado o SF26.

14. Verificar a viscosidade Brookfield em 20 rpm na pasta semifluida reduzida.

Exemplo 1

Este exemplo demonstra o melhoramento (GEB) no
25 Brilho GE de um caulim trabalhado quimicamente, eliminando-se o (LS) da mistura de dispersante.

O cru branco em bruto flutuou através do processo TREP e foi fracionado em 89% ficando mais fino do que o tamanho de partícula de 2 μm ; 2,25#/T SHARPFLOC® 26 em 0,5% de sólidos foi adicionada e a pasta semifluida ficou flocosa com ácido sulfúrico, foi clareada usando hidrossulfito de sódio 6#/T KBRITE®, filtrado, enxaguado em 1:1, redispersado, peneirado em malha de 325 e seco por aspersão. A amostra de controle foi dispersa com 6#/T COLLOID 235 (contém ambos o LS e o NS em nível de 0,05%). Outra amostra foi dispersa com 5#/T (nível de 0,06% de NS e nenhum LS estava presente), de Colóide 144. Os resultados encontram-se resumidos na Tabela 1.

Tabela 1

	Colóide Controle 235	Colóide 144
GEB (material seco por aspersão)	89,8	90,2
Viscosidade de campo Brook de 68% de sólidos	600	580
pH	6,5	6,3

* Produto clareado GRB - 90,5

A Tabela 1 mostra que a eliminação de LS conduz a um aumento de 0,4 no GEB. Tipicamente, uma fábrica visa um brilho clareado de 90,4-90,5, para obter um produto seco por aspersão GEB mínimo de 90. Mais brilho com clareamento é, assim, requerido com o Colóide 235 para que se obtenha o produto séc por aspersão com GEB em 90 no mínimo. O produto mais brilhoso e clareado

acarreta no aumento de custos com flutuante e clareamento. Nesse sentido, a substituição do Colóide 235 pelo Colóide 144 previne contra o aumento nos custos da flutuação e do clareamento.

5 Exemplo 2

Este exemplo demonstra que o caulim trabalhado quimicamente, pré-disperso com o Colóide 144 no Exemplo 1, foi incompatível com uma menor adição do carbonato de cálcio.

10 Uma amostra do caulim quimicamente trabalhado foi cortada em 68,4% de sólidos. Uma parte desta amostra foi tirada e o HYDROCARB® 90 (produto do carbonato de cálcio esmerilhado proveniente da Omayá), foi adicionado num nível de 1%. A viscosidade Brookfield (20 rpm), foi
15 medida com relação ao controle e as amostra com adição do HYDROCARB 90. A viscosidade Brookfield, o pH e os sólidos foram medidos por causa da adição do HYDROCARB 90 na amostra como uma função de tempo. Os resultados encontram-se resumidos na Tabela 2.

20 Tabela 2

	BROOKFIELD	pH	% DE SÓLIDOS
Controle	560	6,4	68,4
Adição de 1% de carbonato de cálcio			
20 minutos	3.700	7,4	68,2
1 hora	4.805	7,4	68,2
3 horas	6.310	7,4	68,2

A tabela mostra que a adição de quantidades menores de carbonato de cálcio, aumentou a viscosidade de pasta semifluida do caulim quimicamente trabalhado, disperso com o Colóide 144.

5 Exemplo 3

Este exemplo demonstra a melhoria na compatibilidade do caulim quimicamente trabalhado com o carbonato de cálcio, usando o sulfonato de naftaleno.

Adicionou-se à amostra de controle do Exemplo 2, 5#/t (0,25% com base no caulim seco), Lomar D (NS,) antes de acrescentar o carbonato de cálcio. A viscosidade Brookfield, o pH e os sólidos foram medidos como uma função do tempo. Os resultados encontram-se resumidos na Tabela 3.

15

Tabela 3

Adição de 0,25% de Lomar D, depois mais 1% de carbonato de cálcio, após 4 horas			
20 minutos	3.700	7,4	68,2
1 hora	4.805	7,4	68,2
3 horas	6.310	7,4	68,2

Este Exemplo ilustra que a adição de Lomar D, num nível bem além do sugerido na patente 4.859.246, torna o caulim, quimicamente trabalhado, compatível com o carbonato de cálcio.

20

Exemplo 4

Este Exemplo demonstra que a ordem de adição do Lomar D e do carbonato de cálcio não é importante na

melhoria da compatibilidade com o caulim quimicamente trabalhado.

A amostra do Exemplo 2, continha carbonato de cálcio adicionado na mesma, seguindo da adição do Lomar D. A viscosidade Brookfield, o pH e os sólidos foram medidos como uma função do tempo. Os resultados encontram-se resumidos na Tabela 4.

Tabela 4

	BROOKFIELD	pH	% DE SÓLIDOS
Adição de 1% de carbonato de cálcio, depois + 0,25% de Lomar seco			
20 minutos	710	7,4	68,3
1 hora	670	7,4	68,3
3 horas	770	7,4	68,3

Este Exemplo mostra que independentemente da ordem de adição, o Lomar D aumenta a compatibilidade d caulim quimicamente trabalhado com carbonato de cálcio.

Exemplo 5

Este exemplo demonstra a mais alta eficácia do Lomar D, em comparação com um N-22 (LS).

A adição do N-22, que é um constituinte do Colóide 235, também foi explorada. No exemplo 2, o Lomar D foi substituído pelo N-22. A viscosidade Brookfield, o pH e os sólidos foram medidos como uma função de tempo. Os resultados encontram-se resumidos na Tabela 5.

Tabela 5

Aditivo	Tempo			
	20 min.	180 min.	24 horas	Sólidos
Lomar D	440	480	540	66,7
N-22	880	940	1.230	66,7

Esta Tabela mostra que o Lomar D é muito mais eficaz do que o N-22, com relação ao aumento na compatibilidade do caulim quimicamente trabalhado com carbonato de cálcio.

Exemplo 6

Este Exemplo demonstra o impacto sobre o GEB com adição do Lomar D e N-22.

10 O GEB do caulim quimicamente trabalhado, disperso com COLLOID 144 do Exemplo 1, foi mensurado após adição de Lomar D e N-22 em nível de 5#/t (0,25% d caulim seco), com relação à carga de alimentação do secador por aspersão, seguindo-se a secagem por aspersão.

15 Os resultados encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6

Amostra	GEB, %
Caulim quimicamente trabalhado	90,2
CEK + Lomar D	89,9
CEK + N-22	88,8

Os dados mostram que o N-22 é significativamente danoso ao GEB do caulim quimicamente

trabalhado, além de não ser eficaz como o Lomar D ao aumentar a compatibilidade junto ao carbonato de cálcio.

Os níveis de Lomar D, maiores do que 0,3% (de toda a dosagem neste exemplo), seriam progressivamente
5 prejudiciais ao produto GEB.

Exemplo 7

Os testes foram realizados para estudar o efeito do pH sob a compatibilidade do CEK com o carbonato de cálcio.

10 Uma amostra da pasta semifluida CEK foi preparada a 68,5% de sólidos do caulim seco pré-disperso com o COLLOID 144 no Exemplo 2 e ajustado ao pH diferente com 105 de NaOH antes de adicionar 1% de HYDROCARB 60. A viscosidade Brookfield foi medida como uma função de
15 tempo. Os resultados estão mostrados na Tabela 7.

Tabela 7

Tempo (horas)	pH					
	6,5	7,5	8,5	9,0	9,5	10,0
Viscosidade 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	2250
24	-	4950	2000	2150	2150	

Este exemplo mostra que o aumento do pH da pasta semifluida CEK de 6,5 a 7,5, antes de adicionar o

carbonato de cálcio, reduz de forma significativa a viscosidade; no entanto, a diminuição da viscosidade não foi suficiente para reduzi-la a um valor desejado menor do que 1.000 cP. Ademais, com referência a uma
5 estabilidade de longa duração, um pH maior do que 8,5 é necessário.

Exemplo 8

Os testes foram realizados para estudar o efeito do TSPP (pirofosfato de tetra-sódio), e Lomar D
10 sob a compatibilidade com o carbonato de cálcio.

As partes da amostra no Exemplo 7 foram pré-tratadas com níveis diferentes de TSPP antes da adição do carbonato de cálcio (HYDROCARB 60). A viscosidade Brookfield foi medida como uma função de tempo.

15

Tabela 8

pH	TSPP adicionado, % por peso	Lomar D adicionado, % por peso	Tempo (em horas)				
			1/3	1	3	6	24
			Viscosidade 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

Os dados constantes na Tabela 8 mostram que o pré-tratamento do TSPP ou o Lomar D aumenta a viscosidade (em comparação ao efeito do pH sozinho), a um nível
20 utilizável. O Lomar D é preferido no lugar do TSPP,

porque em comparação com o TSPP, ele reduz o impacto causado sob a viscosidade, devido à adição do carbonato de cálcio.

Exemplo 9

5 Um teste foi realizado para avaliar o efeito da incorporação do Lomar D extra em um pacote secundário de dispersante, já contendo parte do sulfonato naftalênico.

As composições de Colóide 144 e o Colóide 154 (com Lomar D extra) são mostradas na Tabela 9, na qual
10 todos os pesos constam com base no peso seco.

Tabela 9

Componente	C-144	C-154
Água	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

O bolo filtrado do CEK, preparado de acordo com o Exemplo 1, foi redispersado com o Colóide 154 e seco
15 por aspersão. O Brookfield e o pH foram testados e sem 4% de HYDROCARB 90. O sólido na pasta semifluida foi de 68,7%. Sem adicionar o carbonato de cálcio, o Brookfield da pasta semifluida foi de 860 cP e, na presença do carbonato, o Brookfield da pasta semifluida foi de 980 cP
20 após 24 horas.

Exemplo 10

O efeito da razão de CEK para carbonato de cálcio na viscosidade Brookfield.

Uma pasta semifluida do CEK produzida na
5 fábrica a 69% de sólidos foi misturada com a pasta semifluida HYDROCARB 90 (76% de sólidos), para alcançar diferentes proporções (base em seco) e a viscosidade Brookfield foi monitorada como uma função de tempo (ver Tabela 10).

10

Tabela 10

Proporção de Argila/Carbonato	Tempo (em horas)				
	0,33	1	3	6	24
	Viscosidade 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

A Tabela 10 mostra que na medida em que diminui o carbonato de cálcio, aumenta a viscosidade Brookfield por um determinado tempo de envelhecimento. Com 1% ou 4,
15 prevê-se que o problema se acentue mais. O aumento na viscosidade Brookfield pode ser atribuído, ao menos em parte, à redução do pH com o decréscimo do carbonato de cálcio, resultando em mais dissolução de cálcio. Os íons de cálcio na solução, podem, preferivelmente, aglutinarem
20 as moléculas de sulfonato naftalênico, usadas como

dispersantes auxiliares para o caulim trabalhado quimicamente, desestabilizando-as assim e resultando no aumento da viscosidade.

Exemplo 11

5 Este exemplo demonstra o efeito de tipos diferentes de sulfonatos naftalênicos sobre a viscosidade do CEK.

 O Lomar D é um sal de sódio condensado de sulfonato naftalênico, que foi usado nos exemplos
10 supramencionados. O Lomar D consiste em um pó de cor castanha amarelada. Os sulfonatos naftalênicos de cor creme, que foram testados na tentativa de evitar qualquer perda no GEB do produto, devido à adição de dispersante secundário que tivesse o sulfonato naftalênico no módulo
15 dispersante. Infelizmente, nenhuma das amostras - AG especial, LBA especial - foram consideradas eficazes. Elas foram classificadas com baixas moléculas, todas abaixo de 1.000 amu. Muito embora a adição de 0,25% Lomar D tenha reduzido o GEB de 90,0 a 89,7 sem impacto
20 negativo sob a viscosidade Brookfield, as duas outras versões do sulfonato naftalênico não reduziu o GEB no mesmo nível de adição. No entanto, essas outras versões impactaram a viscosidade do CEK, de tal modo que nenhuma checagem da viscosidade Brookfield pudesse ser obtida,
25 mesmo quando a quantidade de sulfonatos fosse aumentada até 0,75% d caulim seco. As amostras endureceriam em ambiente externo durante a misturação.

Exemplo 12

Este exemplo serve para mostrar que a presença do polímero SF26 no CEK, torna-o mais sensível à adição do carbonato e, nesse sentido, precisa de mais Lomar D.

5 O caulim de Flutuação Brilhosa (TREP), foi fracionado a 90% < 2mm e diluído a 20% de sólidos (ver Receita). Ele foi dividido formando duas partes. O polímero DADMAC (C-1), foi adicionado a uma parte e a outra parte foi tratada com poliamina (SF260). A
10 quantidade de polímero adicionado em ambos os casos foi de 2,25#/t (0,11% com base no caulim seco). Ambas as amostras foram processadas da mesma maneira que nas Etapas 5-10, conforme descrito acima na receita. Cada amostra foi adicionalmente dividida em dois - C-144 foi
15 usado um dispersante secundário para uma parte e C-154 foi usado como dispersante para a segunda parte. A dosagem C-144 foi de 7,5#/t (0,09% NS com base no caulim seco) e a dosagem de C-154 foi 6,5#/t (0,21% de NS com base no caulim seco). AS quatro amostras foram secas por
20 aspersão e reduzidas em 68% de sólidos.

Cada uma das quatro pastas semifluidas foi tratada com 1% de HYDROCARB 90. A viscosidade Brookfield foi misturada para o controle (0 min.) e as amostras adicionadas com HYDROCARB 90 (3 horas). A tabela 11 a
25 seguir mostra o efeito do C-144 e do C-154 na viscosidade Brookfield com os polímeros C-1 e SF26.

Tabela 11

Tempo (horas)	Viscosidade Brookfield (cP) com o polímero catiônico SF26		Viscosidade Brookfield (cP) com o polímero catiônico C-1	
	C-144	C-154	C-144	C-154
0	666	586	386	410
3	21.500	1.518	1.130	510

Os dados na Tabela 11 revelam que o polímero SF26 é mais sensível à adição do carbonato em termos de comportamento reológico da pasta semifluida de caulim. Portanto, requer-se mais Lomar D para estabilizar a pasta semifluida de caulim trabalhado quimicamente, preparada com SF26 contra o carbonato de cálcio.

O SF26, no entanto, é mais amigável e leva a expandir um pouco melhor do que o polímero C-1. O atributo amigável se deve à baixa viscosidade da solução polimérica SF26 comparada com o C-1, que facilita a diluição, bombeamento e misturação na pasta semifluida de caulim. Uma prova indireta da resistência ao cisalhamento dos flocos se deve ao fato de a adição do polímero C-1 resultar em um valor de Difusão Vítrea de Preto (BGS) de 0,114 m²/g versus 0,120 m²/g com o polímero SF26.

Exemplo 13

Este exemplo serve para mostrar que a preparação do CEK pode incluir uma etapa de deslaminação e que o C-154 é eficaz ao conferir estabilidade contra a

pequena quantidade de carbonato de cálcio para este produto.

O produto TREP foi fracionado a 70% < 2 μ m e depois deslaminado mecanicamente usando bolhas vítreas da
 5 maneira convencional a 85% < μ m antes de adicionar o polímero. A dosagem de polímero nesse caso foi 1,5#/t ao invés de 2,25#/t usada anteriormente, pois as mais elevadas dosagens, juntamente com o impacto adverso da deslaminação, reduz os sólidos. A adição de polímeros,
 10 foi seguida por sucessivas etapas de clareamento, filtragem, re-dispersão com C-154 e secagem por aspersão. O produto seco por aspersão na fábrica foi reduzido no laboratório em 66% dos sólidos.

Acrescentou-se 1% de HYDROCARB 90 (HC90) ao
 15 CEK, ao mesmo tempo em que se misturava num misturador Talboy. As amostras foram testadas como são e depois o Hydrocarb 90 foi adicionado. Elas foram envelhecidas em temperatura ambiente em tempos diferentes, conforme indica a Tabela abaixo.

20 Tabela 12

	W/O HC90	1% de HC90 0 hora	1% de HC90 1 hora	1% de HC90 3 horas	1% de HC90 24 horas
Viscosidade 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

Vê-se claramente que o C-154 ainda age como um dispersante eficaz para o CEK, quando o caulim, usado

para fabricar o CEK, pertence a uma categoria deslaminada.

Muito embora muitas variações sejam reveladas no presente pedido, ocorrem modificações e ramificações
5 aos versados nessas técnicas, após a leitura do presente relatório descritivo.

REIVINDICAÇÕES

1. Pigmento branco adequado para revestimento ou carga de papel, o qual é **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende um pigmento de argila de caulim expandido
5 cationicamente por meio de um complexo de epiclorinamina e de ½ a 40% de um pigmento de carbonato de cálcio e um dispersante que consiste essencialmente em uma combinação de 0,2% a 0,3% com base no peso seco do pigmento de
10 argila de caulim expandido de um complexo de sulfonato naftalênico que possui um peso molecular entre 2.000 a 10.000 e um sal de poliacrilato de sódio que possui um peso molecular de 2.000 a 5.000, sendo que o dito dispersante fica isento de um dispersante de lignossulfonato.

15 2. Pigmento, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a dita argila de caulim cationicamente expandida apresenta um brilho de pelo menos 90%.

3. Pigmento, de acordo com a reivindicação 1,
20 **CARACTERIZADO** pelo fato de apresentar-se na forma de uma pasta semifluida que possui um teor de sólidos acima de 65%.

4. Pigmento, de acordo com a reivindicação 1,
CARACTERIZADO pelo fato de apresentar-se na forma de uma
25 pasta semifluida que possui um teor de sólidos acima de 67%.

5. Pigmento, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o brilho do dito caulim cationicamente expandido que contém o dito complexo de

sulfonato naftalênico e o dito sal de poliacrilato é de pelo menos 90%.

6. Pigmento, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato de que a argila de caulim pertence a uma categoria mecanicamente deslaminada.

7. Pigmento, de acordo com a reivindicação 1 ou 6, CARACTERIZADO pelo fato de que o dito complexo de amina epicloridrina é formado de etilenodiamina, dimetilamina e epicloridrina.

8. Aperfeiçoamento em um processo para preparar uma mistura de pigmento branco, adequada para revestir papel, CARACTERIZADO pelo fato de que um pigmento de argila de caulim cationicamente expandido é disperso em água na presença de um dispersante aniônico e é misturado com o pigmento de carbonato de cálcio, sendo que o aperfeiçoamento inclui o uso de um complexo de amina epicloridrina para expandir o dito caulim, e o emprego como dispersante da combinação de pelo menos 0,2% com base no peso seco do dito caulim cationicamente expandido, de um complexo de sulfonato naftalênico condensado que possui um peso molecular de 2.000 a 10.000 e um sal de poliacrilato de sódio que possui um peso molecular de 2.000 a 5.000, sendo que o dito dispersante é isento de lignossulfonato.

RESUMO

"PIGMENTO BRANCO ADEQUADO PARA REVESTIMENTO OU CARGA DE PAPEL; E APERFEIÇOAMENTO EM UM PROCESSO PARA PREPARAR UMA MISTURA DE PIGMENTO BRANCO ADEQUADA PARA
5 REVESTIR PAPEL"

Trata-se de um aperfeiçoamento em um processo para a preparação de uma mistura branca de pigmento, adequada para revestir papel, na qual um pigmento de argila de caulim expandida quimicamente é dispersa em
10 água, na presença de dispersantes aniônicos e misturada com o pigmento de carbonato de cálcio, cujo aperfeiçoamento compreende o uso de um complexo de amina de epicloridrina para expandir o dito caulim, e o emprego, como dispersante, da combinação de ao menos 0,2%
15 com base no peso seco do dito caulim cationicamente expandido, de um complexo de sulfonato naftalênico condensado tendo um peso molecular de 2.000 a 10.000 e um sal de poliacrilato de sódio tendo um peso molecular de 2.000 a 5.000, sendo que o dito dispersante é isento de
20 lignossulfonato.