

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 889 785**

51 Int. Cl.:

D21H 17/67 (2006.01)

D21H 17/68 (2006.01)

D21H 17/69 (2006.01)

D21H 21/18 (2006.01)

D21H 21/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.04.2010** **PCT/US2010/030986**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.11.2010** **WO10126712**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.04.2010** **E 10715411 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.06.2021** **EP 2430236**

54 Título: **Prefloculación de relleno controlable mediante el uso un sistema dual de polímeros**

30 Prioridad:

28.04.2009 US 431356

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

13.01.2022

73 Titular/es:

NALCO COMPANY (100.0%)
1601 West Diehl Road
Naperville, IL 60563-1198, US

72 Inventor/es:

CHENG, WEIGUO y
GRAY, ROSS T.

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 889 785 T3

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

Prefloculación de relleno controlable mediante el uso un sistema dual de polímeros

5 Antecedentes de la invención

Esta invención se refiere a la prefloculación de rellenos usados en la fabricación de papel, en particular, se describe la producción de flóculos de rellenos resistentes al cizallamiento con una distribución definida y controlable de tamaño con altos sólidos de relleno.

10 Aumentar el contenido de relleno en los papeles de impresión y escritura es de gran interés para mejorar la calidad del producto, así como para reducir los costos de materia prima y energía. Sin embargo, la sustitución de fibras de celulosa con rellenos como carbonato de calcio y arcilla reduce la resistencia de la lámina terminada. Otro problema cuando aumenta el contenido de relleno es una mayor dificultad de mantenimiento e incluso distribución uniforme de los rellenos a través de la estructura tridimensional de la lámina. Un enfoque para reducir estos efectos negativos del aumento del contenido de relleno es preflocular los rellenos antes de su adición al sistema de aproximación del extremo húmedo de la máquina de papel.

20 La definición del término "prefloculación" es la modificación de partículas de relleno en aglomerados a través del tratamiento con coagulantes y/o floculantes. El tratamiento de floculación y las fuerzas de cizallamiento del proceso determinan la distribución del tamaño y la estabilidad de los flóculos antes de adicionarlos al tipo de papel. El ambiente químico y las altas velocidades de cizallamiento del fluido presentes en la fabricación moderna de papel de alta velocidad requieren que los flóculos de relleno sean estables y resistentes al cizallamiento. La distribución del tamaño de los flóculos proporcionada por un tratamiento de prefloculación debería minimizar la reducción de la resistencia de la lámina con un mayor contenido de relleno, minimizar la pérdida de eficiencia óptica de las partículas de relleno y minimizar los impactos negativos sobre la uniformidad y la capacidad de impresión de la lámina. Además, todo el sistema debe ser económicamente viable.

30 Por lo tanto, la combinación de una alta estabilidad al cizallamiento y una distribución bien definida del tamaño de las partículas es vital para el éxito de la tecnología de prefloculación del relleno. Sin embargo, los flóculos de relleno formados por solo un coagulante de bajo peso molecular, incluido el almidón comúnmente usado, tienden a tener un tamaño de partícula relativamente pequeño que se descompone bajo las altas fuerzas de cizallamiento de una máquina de papel. Los flóculos de relleno formados por un solo floculante de alto peso molecular tienden a tener una amplia distribución del tamaño de partícula que es difícil de controlar, y la distribución del tamaño de partícula empeora a niveles más altos de sólidos de relleno, principalmente debido al pobre mezclado de la solución floculante viscosa en la suspensión. En consecuencia, existe una necesidad continua de mejorar las tecnologías de prefloculación.

40 El documento DE 44 36 317 A1 describe un proceso para mejorar la retención de rellenos minerales y fibras de celulosa en una lámina de fibra de celulosa que comprende: (a) preparar una suspensión de pulpa de celulosa; (b) adicionar floculante(s) de polímero aniónico de alto peso molecular, soluble en agua (I); (c) opcionalmente someter la suspensión a una acción de cizallamiento; (d) adicionar floculante(s) de copolímero catiónico de alto peso molecular, soluble en agua (II) en un punto el cual es 100-800 (pref. 300-500) mm desde el punto de adición de (I); y (e) formar una lámina de fibra a partir de la suspensión.

45 El documento de Estados Unidos 2009/065162 A1 describe un método para preparar una dispersión estable de partículas de relleno floculadas para su uso en procesos de fabricación de papel que comprende la adición secuencial de agentes floculantes de alto y bajo peso molecular a una dispersión acuosa de partículas de relleno seguido de cizallamiento de los flóculos de relleno resultantes al tamaño deseado de partícula, que resulta en flóculos de relleno resistentes al cizallamiento con una distribución definida y controlable de tamaño.

50 El documento de Estados Unidos 4,609,431 A describe materiales compuestos fibrosos no tejidos en forma de lámina los cuales son particularmente útiles como refuerzos dimensionalmente estables y cubiertas para recubrimiento de superficies de laminados. También se describe un método para producir estas láminas y laminados.

Breve resumen de la invención

60 La presente invención se refiere a un método para preparar una dispersión estable de partículas de relleno floculadas que se han dispersado mediante el uso de una carga elevada para uso en procesos de fabricación de papel de acuerdo con la reivindicación 1.

65 Al menos una realización está dirigida hacia un método de preparación de una dispersión estable de partículas de relleno floculadas que se ha dispersado mediante el uso de una elevada carga para su uso en procesos de fabricación de papel que comprende a) proporcionar una suspensión acuosa de partículas de relleno dispersadas aniónicamente, en donde la suspensión comprende un polímero de ácido poliacrílico o polifosfato de sodio como

dispersantes y carbonato de calcio molido, carbonato de calcio precipitado o arcilla de caolín como partículas de relleno; b) adicionar una composición de bajo peso molecular a la dispersión, la composición de bajo peso molecular adicionada neutraliza al menos parcialmente la carga en la dispersión, donde la composición de bajo peso molecular es un coagulante que tiene un peso molecular por debajo de 1 000 000, c) adicionar entre 0,1 y 3,0 g/kg (entre 0,2 y 6,0 lb/ton) de relleno tratado con un primer agente floculante a la dispersión en condiciones de alto mezclado d) adicionar entre 0,1 y 4,0 g/kg (entre 0,2 y 8,0 lb/ton) de relleno tratado de un segundo agente floculante a la dispersión en condiciones de alto mezclado, el segundo agente floculante comprende un floculante; y e) opcionalmente, cizallar la dispersión floculada para proporcionar una dispersión de flóculos de relleno que tienen el tamaño deseado de partícula, caracterizado en que las etapas de a) a d) se realizan antes de adicionar la dispersión de partículas de relleno floculadas al suministro celulósico acuoso para fabricación de papel; y en donde la composición de bajo peso molecular es un coagulante catiónico, el primer agente floculante es un floculante aniónico, el segundo agente floculante es un floculante catiónico y ambos floculantes tienen un peso molecular de al menos 1 000 000.

Se describe un método para fabricar productos de papel a partir de pulpa que comprende la formación de un suministro celulósico acuoso para fabricación de papel, la adición de una dispersión acuosa de flóculos de rellenos preparados como se describe en el presente documento al suministro, drenado del suministro para formar una lámina y secado de la lámina. Las etapas de formación del suministro para la fabricación de papel, drenado y secado pueden llevarse a cabo de cualquier manera convencional generalmente conocida por los expertos en la técnica.

Se describe un producto de papel que incorpora los flóculos de relleno preparados como se describe en la presente descripción.

Breve descripción de los dibujos

A continuación, se describe una descripción detallada de la invención con referencia específica a los dibujos en los cuales:

La Figura 1 es una ilustración de un tiempo de resolución de MCL de una reacción de floculación.

Descripción detallada de la invención

Para los propósitos de esta solicitud, la definición de estos términos es la siguiente:

"Coagulante" significa una composición de materia que tiene una densidad de carga más elevada y un peso molecular más bajo que un floculante, la cual cuando se adiciona a un líquido que contiene partículas suspendidas finamente divididas, desestabiliza y aglomera los sólidos a través de un mecanismo de neutralización de carga iónica.

"Floculante" significa una composición de materia que tiene una baja densidad de carga y un elevado peso molecular (superior a 1 000 000) la cual cuando se adiciona a un líquido que contiene partículas suspendidas finamente divididas, desestabiliza y aglomera los sólidos a través de un mecanismo de formación de puentes entre partículas.

"Agente Floculante" significa una composición de materia la cual cuando se adiciona a un líquido desestabiliza y aglomera partículas suspendidas coloidales y finamente divididas en el líquido, los floculantes y coagulantes pueden ser agentes floculantes.

"GCC" significa carbonato de calcio molido, el cual se fabrica triturando roca de carbonato de calcio de origen natural.

"PCC" significa carbonato de calcio precipitado el cual se produce sintéticamente.

Los rellenos útiles en esta invención son bien conocidos y están disponibles comercialmente. El carbonato de calcio incluye GCC en forma de suspensión seca o dispersa, tiza, PCC de cualquier morfología y PCC en forma de suspensión dispersa. Algunos ejemplos de suspensiones de GCC y PCC se proporcionan en la Solicitud de Patente de Estados Unidos Núm. US2010/0126684 A1. Las formas de suspensión dispersa de GCC o PCC se producen típicamente mediante el uso de dispersantes de polímero de ácido poliacrílico o dispersantes de polifosfato de sodio.

Cada uno de estos dispersantes imparte una significativa carga aniónica a las partículas de carbonato de calcio. Las suspensiones de arcilla de caolín también pueden dispersarse mediante el uso de polímeros de ácido poliacrílico o polifosfato de sodio.

En una realización, los rellenos se seleccionan de carbonato de calcio y arcilla de caolín y combinaciones de los mismos.

En una realización, los rellenos se seleccionan de carbonato de calcio precipitado, carbonato de calcio molido y arcilla de caolín, y mezclas de los mismos.

La definición de "sin provocar una floculación significativa" es la ausencia de floculación del relleno en presencia del primer agente floculante o la formación de flóculos los cuales son más pequeños que los producidos tras la adición

del segundo agente floculante e inestables en condiciones de cizallamiento moderado. El cizallamiento moderado se define como el cizallamiento proporcionado mediante el mezclado de una muestra de 300 ml en un vaso de precipitados de 600 ml mediante el uso de un motor de agitación IKA RE16 a 800 rpm con un impulsor de turbina de cuatro cuchillas de 5 cm de diámetro. Este cizallamiento debería ser similar al presente en el sistema de aproximación de una máquina de papel moderna.

Los floculantes adecuados tienen generalmente pesos moleculares superiores a 1 000 000 y, a menudo, superiores a 5 000 000.

El floculante polimérico se prepara típicamente mediante la polimerización por adición de vinilo de uno o más monómeros catiónicos, aniónicos o no iónicos, mediante copolimerización de uno o más monómeros catiónicos con uno o más monómeros no iónicos, mediante copolimerización de uno o más monómeros aniónicos con uno o más monómeros no iónicos, mediante copolimerización de uno o más monómeros catiónicos con uno o más monómeros aniónicos y opcionalmente uno o más monómeros no iónicos para producir un polímero anfotérico o mediante polimerización de uno o más monómeros zwitteriónicos y opcionalmente uno o más monómeros no iónicos para formar un polímero zwitteriónico. También pueden copolimerizarse uno o más monómeros zwitteriónicos y opcionalmente uno o más monómeros no iónicos con uno o más monómeros aniónicos o catiónicos para impartir carga catiónica o aniónica al polímero zwitteriónico. Los floculantes adecuados tienen generalmente un contenido de carga de menos del 80 por ciento en moles y, a menudo, menos del 40 por ciento en moles.

Si bien pueden formarse floculantes poliméricos catiónicos mediante el uso de monómeros catiónicos, también es posible hacer reaccionar ciertos polímeros de adición de vinilo no iónicos para producir polímeros cargados catiónicamente. Los polímeros de este tipo incluyen los preparados mediante la reacción de poli(acrilamida) con dimetilamina y formaldehído para producir un derivado de Mannich.

De manera similar, aunque pueden formarse floculantes poliméricos aniónicos mediante el uso de monómeros aniónicos, también es posible modificar ciertos polímeros de adición de vinilo no iónicos para formar polímeros cargados aniónicamente. Los polímeros de este tipo incluyen, por ejemplo, los preparados por hidrólisis de poli(acrilamida).

El floculante puede prepararse en forma sólida, como una solución acuosa, como una emulsión de agua en aceite o como una dispersión en agua. Los polímeros catiónicos representativos incluyen copolímeros y terpolímeros de (met)acrilamida con metacrilato de dimetilaminoetilo (DMAEM), acrilato de dimetilaminoetilo (DMAEA), acrilato de dietilaminoetilo (DEAEA), metacrilato de dietilaminoetilo (DEAEM) o sus formas de amonio cuaternario hechas con sulfato de dimetilo, cloruro de metilo o cloruro de bencilo. Los polímeros aniónicos representativos incluyen copolímeros de acrilamida con acrilato de sodio y/o ácido 2-acrilamido 2-metilpropanosulfónico (AMPS) o un homopolímero de acrilamida que se ha hidrolizado para convertir una porción de los grupos acrilamida en ácido acrílico.

En una realización, los floculantes tienen una RSV de al menos 3 dL/g.

En una realización, los floculantes tienen una RSV de al menos 10 dL/g.

En una realización, los floculantes tienen una RSV de al menos 15 dL/g.

Como se usa en la presente descripción, "RSV" significa viscosidad específica reducida. Dentro de una serie de polímeros homólogos los cuales son sustancialmente lineales y bien solvatados, las mediciones de "viscosidad específica reducida (RSV)" para soluciones diluidas de polímero son una indicación de la longitud de la cadena del polímero y el peso molecular promedio de acuerdo con Determination of Molecular Weights, por Paul J. Flory, páginas 266-316, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, NY, Capítulo VII (1953). La RSV se mide a una concentración y temperatura de polímero determinadas y se calcula de la siguiente manera:

$$RSV = [(\eta/\eta_0) - 1]/c$$

donde η = viscosidad de la solución de polímero, η_0 = viscosidad del disolvente a la misma temperatura y c = concentración de polímero en solución.

Las unidades de concentración "c" son (gramos/100 ml o g/decilitro). Por tanto, las unidades de RSV son dL/g. A menos que se especifique lo contrario, se usa una solución de nitrato de sodio 1,0 molar para medir la RSV. La concentración de polímero en este disolvente es de 0,045 g/dL. La RSV se mide a 30 °C. Las viscosidades η y η_0 se miden mediante el uso de un viscosímetro de dilución semi-micro, tamaño 75 de Cannon Ubbelohde. El viscosímetro se monta en una posición perfectamente vertical en un baño de temperatura constante ajustado a $30 \pm 0,02$ °C. El error típico inherente al cálculo de RSV para los polímeros descritos en la presente descripción es de 0,2 dL/g. Cuando dos polímeros homólogos dentro de una serie tienen RSV similares, es una indicación de que tienen pesos moleculares similares.

La primera dosis de agente floculante está entre 90 g/906 kg y 2,7 kg/906 kg (0,2 y 6,0 lb/ton) de relleno tratado. En una realización, la dosis de floculante está entre 181 g/906 kg y 1,4 kg/960 kg (0,4 y 3,0 lb/ton) de relleno tratado. Para los propósitos de esta invención, "lb/ton" es una unidad de dosificación que significa 453 g (libras) de polímero activo (coagulante o floculante) por 906 kg (2000 libras) de relleno.

5 El segundo agente floculante puede ser cualquier material que pueda iniciar la floculación del relleno en presencia del primer agente floculante. El segundo agente floculante se selecciona de floculantes.

10 Se describen micropartículas que incluyen micropartículas poliméricas. Los materiales silíceos descritos incluyen partículas basadas en sílice, microgeles de sílice, sílice coloidal, soles de sílice, geles de sílice, polisilicatos, sílice catiónica, aluminosilicatos, polialuminosilicatos, borosilicatos, poliborosilicatos, zeolitas y arcillas hinchables sintéticas o naturales. Las arcillas hinchables pueden ser bentonita, hectorita, esmectita, montmorillonita, nontronita, saponita, sauconita, mormita, atapulgita y sepiolita.

15 Las micropartículas poliméricas incluyen micropartículas orgánicas aniónicas, catiónicas o anfotéricas. Estas micropartículas tienen típicamente una solubilidad limitada en agua, pueden estar reticuladas y tienen un tamaño de partícula no hinchadas de menos de 750 nm.

20 Las micropartículas orgánicas aniónicas incluyen las descritas en el documento de Estados Unidos 6,524,439 y fabricadas mediante la hidrólisis de micropartículas de polímero de acrilamida o mediante la polimerización de monómeros aniónicos como ácido (met)acrílico y sus sales, sulfonato de 2-acrilamido-2-metilpropano, (met)acrilato de sulfoetilo, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido maleico u otros ácidos dibásicos o sus sales o mezclas de los mismos. Estos monómeros aniónicos también pueden copolimerizarse con monómeros no iónicos tales como (met)acrilamida, N-alquilacrilamidas, N, N-dialquilacrilamidas, (met)acrilato de metilo, acrilonitrilo, N-vinil metilacetamida, N-vinil metil formamida, acetato de vinilo, N-vinilpirrolidona y mezclas de los mismos.

25 Las micropartículas orgánicas catiónicas incluyen las descritas en el documento de Estados Unidos 6,524,439 y fabricadas mediante la polimerización de monómeros tales como haluros de dialildialquilamonio, cloruro de acriloxialquiltrimetilamonio, (met)acrilatos de compuestos de dialquilaminoalquilo, y sales y cuaternarios de los mismos y monómeros de N,N-dialquilaminoalquil(met)acrilamidas, cloruro de (met)acrilamidopropilmetil amonio y el ácido o sales cuaternarias de N,N-dimetilaminoetiloacrilato y similares. Estos monómeros catiónicos también pueden copolimerizarse con monómeros no iónicos tales como (met)acrilamida, N-alquilacrilamidas, N, N-dialquilacrilamidas, (met)acrilato de metilo, acrilonitrilo, N-vinil metilacetamida, N-vinil metil formamida, acetato de vinilo, N-vinilpirrolidona y mezclas de los mismos.

30 Las micropartículas orgánicas anfotéricas se fabrican mediante la polimerización de combinaciones de al menos uno de los monómeros aniónicos enumerados anteriormente, al menos uno de los monómeros catiónicos enumerados anteriormente y, opcionalmente, al menos uno de los monómeros no iónicos enumerados anteriormente.

35 La polimerización de los monómeros en una micropartícula orgánica se realiza típicamente en presencia de un agente de reticulación polifuncional. Estos agentes reticulantes se describen en el documento de Estados Unidos 6,524,439 que tienen al menos dos dobles enlaces, un doble enlace y un grupo reactivo, o dos grupos reactivos. Ejemplos de estos agentes son N, N-metilenbis(met)acrilamida, di (met)acrilato de polietilenglicol, N-vinil acrilamida, divinilbenceno, sales de trialilamonio, N-metilalilacrilamida (met)acrilato de glicidilo, acroleína, metilolacrilamida, 40 dialdehídos como glicoxal, diepoxi compuestos y epiclorhidrina.

La dosis de micropartículas puede estar entre 227 g/906 kg y 3,6 kg/906 kg (0,5 y 8 lb/ton) de relleno tratado. La dosis de micropartículas puede estar entre 453 g/906 kg y 1,8 kg/906 kg (1,0 y 4,0 lb/ton) de relleno tratado.

50 Los coagulantes adecuados generalmente tienen un peso molecular más bajo que los floculantes y tienen una elevada densidad de grupos de carga catiónica. Los coagulantes útiles en esta invención son bien conocidos y están disponibles comercialmente. Ellos pueden ser inorgánicos u orgánicos. Los coagulantes inorgánicos representativos incluyen alumbre, aluminato de sodio, cloruros de polialuminio o PAC (los cuales también pueden estar bajo los nombres de clorhidróxido de aluminio, cloruro de hidróxido de aluminio e hidroxiclورو de polialuminio), cloruros de polialuminio sulfatados, sulfato de sílice de polialuminio, sulfato férrico, cloruro férrico y similares y mezclas de los mismos.

60 Muchos coagulantes orgánicos se forman mediante polimerización por condensación. Ejemplos de polímeros de este tipo incluyen copolímeros de epiclorhidrina-dimetilamina (EPI-DMA) y copolímeros de EPI-DMA reticulados con amoníaco.

65 Coagulantes adicionales incluyen polímeros de dicloruro de etileno y amoníaco, o dicloruro de etileno y dimetilamina, con o sin la adición de amoníaco, polímeros de condensación de aminas multifuncionales tales como dietilentriamina, tetraetilenpentamina, hexametilendiamina y similares con dicloruro de etileno o ácidos polifuncionales como ácido adípico y polímeros fabricados mediante reacciones de condensación tales como resinas de melamina formaldehído.

Los coagulantes adicionales incluyen polímeros de adición de vinilo cargados catiónicamente tales como polímeros, copolímeros y terpolímeros de (met)acrilamida, haluro de amonio dialil-N,N-disustituido, metacrilato de dimetilaminoetilo y sus sales de amonio cuaternario, acrilato de dimetilaminoetilo y sus sales de amonio cuaternario, cloruro de metacrilamidopropiltrimetil amonio, cloruro de dialilmetil (betapropionamido)amonio, metilsulfato de (beta-metacriloiloxietil) trimetil amonio, polivinil lactama cuaternizada, vinilamina y acrilamida o metacrilamida que se han hecho reaccionar para producir el Mannich o derivados cuaternarios de Mannich. Pueden producirse sales de amonio cuaternario adecuadas mediante el uso de cloruro de metilo, sulfato de dimetilo o cloruro de bencilo. Los terpolímeros pueden incluir monómeros aniónicos tales como ácido acrílico o ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico siempre que la carga total del polímero sea catiónica. Los pesos moleculares de estos polímeros, tanto por adición como por condensación de vinilo, varían entre tan bajos como varios cientos hasta tan elevados como varios millones.

Otros polímeros útiles como segundo agente floculante incluyen polímeros catiónicos cuya química se describe anteriormente como floculante. La distinción entre estos polímeros y floculantes es principalmente el peso molecular.

El segundo agente floculante puede usarse solo o en combinación con uno o más agentes floculantes adicionales. Se describe que pueden adicionarse una o más micropartículas a la suspensión de relleno floculada después de la adición del segundo agente floculante.

La segunda dosis de agente floculante está entre 90 g/906 kg y 3,6 kg/906 kg (0,2 y 8,0 lb/ton) de relleno tratado. En una realización, la segunda dosis de agente floculante está entre 227 g/906 kg y 2,7 kg/906 kg (0,5 y 6,0 lb/ton) de relleno tratado.

En una realización, pueden adicionarse una o más micropartículas a la dispersión floculada antes del cizallamiento para proporcionar una floculación adicional y/o reducir la distribución del tamaño de partícula.

El segundo agente floculante y el primer agente floculante están cargados de manera opuesta.

El primer agente floculante es aniónico y el segundo agente floculante es catiónico.

En una realización, el primer agente floculante se selecciona del grupo que consiste de acrilamida parcialmente hidrolizada y copolímeros de acrilamida y acrilato de sodio.

En una realización, el primer agente floculante es un copolímero de acrilamida y acrilato de sodio que tiene una carga aniónica de 5-75 por ciento en moles y una RSV de al menos 15 dL/g.

En una realización, el segundo agente floculante se selecciona del grupo que consiste de copolímeros de epiclorhidrina-dimetilamina (EPI-DMA), copolímeros de EPI-DMA reticulados con amoníaco y homopolímeros de haluros de amonio dialil-N, N-disustituidos.

En una realización, el segundo agente floculante es un homopolímero de cloruro de dialil dimetil amonio que tiene una RSV de 0,1-2 dL/g.

En una realización, el segundo agente floculante se selecciona de copolímeros de acrilamida con metacrilato de dimetilaminoetilo (DMAEM) o acrilato de dimetilaminoetilo (DMAEA) y mezclas de los mismos.

En una realización, el segundo agente floculante es un copolímero de acrilamida y acrilato de dimetilaminoetilo (DMAEA) con un contenido de carga catiónica de 5-50 % en mole y una RSV de > 15 dL/g.

Las dispersiones de flóculos de relleno de acuerdo con esta invención se preparan antes de su adición al suministro para la fabricación de papel. Esto puede hacerse de forma continua o por lotes. La concentración de relleno en estas suspensiones es típicamente inferior al 80 % en masa. Esta es más típicamente entre 5 y 65 % en masa.

Un proceso por lotes puede consistir en un gran tanque de mezcla con un mezclador de propelas superior. La suspensión de relleno se carga en el tanque de mezcla y la cantidad deseada de primer agente floculante se alimenta a la suspensión bajo mezclado continuo. La suspensión y el floculante se mezclan durante una cantidad de tiempo suficiente para distribuir el primer agente floculante de manera uniforme por todo el sistema, típicamente durante 10 a 60 segundos, dependiendo de la energía de mezclado usada. A continuación, se adiciona la cantidad deseada de segundo agente floculante mientras se agita a una velocidad de mezclado suficiente para romper los flóculos de relleno aumentando el tiempo de mezclado típicamente de varios segundos a varios minutos, dependiendo de la energía de mezclado usada. Opcionalmente, se adiciona una micropartícula como tercer componente para provocar la refloculación y reducir la distribución del tamaño de los flóculos. Cuando se obtiene la distribución adecuada de tamaño de los flóculos de relleno, la velocidad de mezclado se reduce a un nivel en el cual los flóculos son estables. Este lote de relleno floculado se transfiere posteriormente a un tanque de mezcla más grande con suficiente mezcla para mantener los flóculos de relleno uniformemente suspendidos en la dispersión. La carga floculada se bombea desde este tanque de mezcla al suministro para la fabricación de papel.

En un proceso continuo, la cantidad deseada del primer agente floculante se bombea a la tubería que contiene el relleno y se mezcla con un mezclador estático en línea, si es necesario. Puede incluirse un tramo de tubería o recipiente de mezclado suficiente para permitir un mezclado adecuado del relleno y floculante antes de la inyección de la cantidad apropiada de segundo agente floculante. El segundo agente floculante se bombea posteriormente a la tubería que contiene el relleno y se mezcla con un mezclador estático en línea, si es necesario. Opcionalmente, se adiciona una micropartícula como tercer componente para provocar la refloculación y reducir la distribución del tamaño de los flóculos. Entonces se requiere un mezclado a alta velocidad para obtener la distribución deseada de tamaño de los flóculos de relleno. El ajuste de la velocidad de cizallamiento del dispositivo de mezclado o el tiempo de mezclado puede controlar la distribución del tamaño de los flóculos. Un proceso continuo se prestaría al uso de una velocidad de cizallamiento ajustable en un dispositivo de volumen fijo. Uno de estos dispositivos se describe en el documento de Patente de Estados Unidos 4,799,964. Este dispositivo es una bomba centrífuga de velocidad ajustable que, cuando se opera a una contrapresión que excede su presión de cierre, funciona como un dispositivo de cizallamiento mecánico sin capacidad de bombeo. Otros dispositivos adecuados de cizallamiento incluyen una boquilla con una caída de presión ajustable, un dispositivo de emulsificación de tipo turbina o un mezclador de alta intensidad y velocidad ajustable en un recipiente de volumen fijo. Después del cizallamiento, la suspensión de relleno floculada se alimenta directamente al suministro para la fabricación de papel.

Tanto en los procesos por lotes como en los continuos descritos anteriormente, puede usarse un filtro o tamiz para eliminar los flóculos de relleno de gran tamaño. Esto elimina los problemas potenciales de funcionamiento de la máquina y de calidad del papel que resultan de la inclusión de grandes flóculos de relleno en el papel o cartón.

En una realización, el tamaño medio de partícula de los flóculos de relleno es de al menos 10 μm . En una realización, el tamaño medio de partícula de los flóculos de relleno está entre 10 y 100 μm . En una realización, el tamaño medio de partícula de los flóculos de relleno está entre 10 y 70 μm .

Lo anterior puede entenderse mejor mediante referencia a los siguientes Ejemplos, los cuales se presentan con fines de ilustración y no pretenden limitar el alcance de la invención:

Ejemplos 1-7 para referencia

El relleno utilizado para cada ejemplo fue PCC escalenoédrico no dispersado o dispersado (disponible como Albacar HO de Specialty Minerals Inc., Bethlehem, PA USA). Cuando se usa PCC no dispersado, el producto seco se diluyó al 10 % de sólidos mediante el uso de agua del grifo. Cuando se usó PCC dispersado, se obtuvo como una suspensión al 40 % de sólidos y se diluyó hasta un 10 % de sólidos mediante el uso de agua del grifo. La distribución de tamaño del PCC se midió a intervalos de tres segundos durante la floculación mediante el uso de una sonda Lasentec® S400 FBRM (Medición de reflectancia de haz enfocado), fabricada por Lasentec, Redmond, WA. Puede encontrarse una descripción de la teoría detrás del funcionamiento de la FBRM en el documento de patente de Estados Unidos 4,871,251. La longitud media de la cuerda (MCL) de los flóculos de PCC se usa como una medida general de la extensión de la floculación. La sonda láser se inserta en un vaso de precipitados de 600 mL que contiene 300 mL de la suspensión de PCC al 10 %. La solución se agita mediante el uso un motor de agitación IKA RE16 a 800 rpm durante al menos 30 segundos antes de la adición de agentes floculantes.

El primer agente floculante se adiciona lentamente en el transcurso de 30 segundos a 60 segundos mediante el uso de una jeringa. Cuando se usa un segundo agente floculante, este se adiciona de manera similar al primer agente floculante después de esperar 10 segundos para que se mezcle el primer agente floculante. Finalmente, cuando se adiciona una micropartícula, esta se adiciona de manera similar a los agentes floculantes después de esperar 10 segundos para que se mezcle el segundo agente floculante. Los floculantes se diluyen a una concentración de 0,3 % en base a los sólidos, los coagulantes se diluyen a una concentración de 0,7 % en base a los sólidos, el almidón se diluye a una concentración de 5 % en base a los sólidos y las micropartículas se diluyen a una concentración de 0,5 % en base a los sólidos antes de su uso. En la Figura 1 se muestra un perfil de tiempo de resolución típico de MCL.

El perfil de tiempo de resolución de MCL de la Figura 1 fue registrado mediante Lasentec® S400 FBRM. En el punto uno, el primer agente floculante se introduce en la suspensión y la MCL aumenta y posteriormente disminuye rápidamente por debajo de la velocidad de mezclado de 800 rpm, lo que indica que los flóculos de relleno no son estables bajo el cizallamiento. En el punto dos, se introduce el segundo agente floculante y la MCL también aumenta y posteriormente disminuye ligeramente por debajo de 800 rpm de mezclado. En el punto tres, se introduce una micropartícula y la MCL aumenta bruscamente y posteriormente alcanza una meseta, lo que indica que los flóculos de relleno son estables bajo un mezclado de 800 rpm. Una vez que el cizallamiento se eleva a 1500 rpm, la MCL comienza a disminuir.

Para cada experimento de floculación de relleno, la MCL máxima después de la adición del agente floculante se registra y se enumera en la Tabla II. La MCL máxima indica el grado de floculación. A continuación, la suspensión se agita a 1500 rpm durante 8 minutos para probar la estabilidad de los flóculos de relleno en condiciones de alto cizallamiento. Los valores de MCL a los 4 minutos y 8 minutos se registran y enumeran en las Tablas III y IV, respectivamente.

La distribución del tamaño de partícula de los flóculos de relleno también se caracteriza mediante la dispersión de la luz láser mediante el uso de Mastersizer Micro de Malvern Instruments Ltd., Southborough, MA USA. El análisis se realiza mediante el uso de un modelo polidisperso y presentación 4PAD. Esta presentación asume un índice de refracción de 1,60 del relleno y un índice de refracción de 1,33 para el agua como fase continua. La calidad de la distribución está indicada por el tamaño medio del flóculo ponderado en volumen, $D(v,0,5)$, la amplitud de la distribución y la uniformidad de la distribución. La amplitud y la uniformidad se definen como:

$$amplitud = \frac{D(v,0,9) - D(v,0,1)}{D(v,0,5)}$$

$$uniformidad = \frac{\sum v_i |D(v,0,5) - D_i|}{D(v,0,5) \sum v_i}$$

Aquí $D(v,0,1)$, $D(v,0,5)$ y $D(v,0,9)$ se definen como los diámetros que son iguales o mayores que 10 %, 50 % y 90 % por volumen de las partículas de relleno, respectivamente. V_i y D_i son la fracción de volumen y el diámetro de partículas en el grupo de tamaño i . Los valores de amplitud y uniformidad más pequeños indican una distribución de tamaño de partícula más uniforme que generalmente se cree que tiene un mejor desempeño en la fabricación de papel. Estas características de los flóculos de relleno a una MCL máxima, 4 minutos y 8 minutos bajo un cizallamiento de 1500 rpm se enumeran en las Tablas II, III y IV para cada ejemplo. El tipo de PCC, los agentes floculantes y las dosis de agentes floculantes usados en cada ejemplo se enumeran en la Tabla I.

Ejemplo 8 para referencia

Este experimento demuestra la viabilidad de usar un proceso continuo para flocular la suspensión de PCC. Se bombeó un lote de 18 litros de PCC no dispersado con 10 % de sólidos (disponible como Albacar HO de Specialty Minerals Inc., Bethlehem, PA USA) en agua del grifo mediante el uso de una bomba centrífuga a 7,6 L/min en una cubeta de cinco galones. Se alimentó una dosis activa de 453 g/906 kg (1,0 lb/tonelada) de una solución de 0,3 % de sólidos del floculante A en la suspensión de PCC en la entrada de la bomba centrífuga mediante el uso de una bomba de cavidad progresiva. A continuación, el PCC se alimentó a un mezclador estático junto con una dosis activa de 453 g/906 kg (1,0 lb/ton) de una solución de 0,7 % de sólidos de coagulante A. La distribución del tamaño de los flóculos de relleno se midió mediante el uso de Mastersizer Micro y se informó en la Tabla II. Se agitaron 300 mL de la suspensión resultante en un vaso de precipitados a 1500 rpm durante 8 minutos de la misma manera como en los Ejemplos 1-7. Las características de los flóculos de relleno a los 4 minutos y 8 minutos se enumeran en las Tablas III y IV, respectivamente.

Ejemplo 9 para referencia

La suspensión de relleno y el procedimiento experimental fueron los mismos como en el Ejemplo 8, excepto que se alimentó coagulante A a la bomba centrífuga y floculante A al mezclador estático. Las características de tamaño de los flóculos de relleno se enumeran en las Tablas II, III y IV.

Tabla I. Tipo de PCC, descripciones del agente floculante y dosis del agente floculante para los ejemplos 1 al 9.

Ejemplo	Tipo de PCC	Polímero 1		Polímero 2		Micropartícula	
		Nombre	Dosis x 453 g/ 906 kg (lb/ton)	Nombre	Dosis x 453 g/ 906 kg (lb/ton)	Nombre	Dosis x 453 g/ 906 kg (lb/ton)
1	No dispersado	Stalok 400	20	Ninguna		Ninguna	
2	No dispersado	Floculante A	1	Coagulante A	1	Ninguna	
3	No dispersado	Coagulante A	1	Floculante A	1	Ninguna	
4	No dispersado	Floculante B	1	Coagulante B	3	B	2
5	No dispersado	Coagulante B	3	Floculante B	1	B	2
6	Dispersado	Floculante A	1,5	Coagulante A	4	Ninguna	
7	Dispersado	Coagulante A	1	Floculante A	1,5	Ninguna	
8	No dispersado	Floculante A	1	Coagulante A	1	Ninguna	
9	No dispersado	Coagulante A	1	Floculante A	1	Ninguna	
Stalok 400							
Almidón catiónico disponible en Tate & Lyle, Decatur, IL USA							
Floculante A		Floculante aniónico de copolímero de acrilato de sodio-acrilamida con una RSV de aproximadamente 32 dL/g y un contenido de carga de 29 % en moles disponible de Nalco Co., Naperville, IL USA.					
Floculante B		Floculante catiónico de copolímero de sal cuaternaria de acrilamida-metacrilato de dimetilaminoetilo-cloruro de metilo con una RSV de aproximadamente 25 dL/g y un contenido de carga de 20 % en moles disponible de Nalco Co., Naperville, IL USA.					
Coagulante A		Coagulante catiónico de poli (cloruro de dialildimetilamonio) con una RSV de aproximadamente 0,7 dL/g disponible en Nalco Co., Naperville, IL USA.					
Coagulante B		Copolímero aniónico de acrilato de sodio-acrilamida con una RSV de aproximadamente 1,8 dL/g y un contenido de carga de 6 % en moles disponible de Nalco Co., Naperville, IL USA.					
Micropartícula B		Micropartícula de borosilicato coloidal aniónico disponible en Nalco Co., Naperville, IL USA.					

Tabla II. Características de los flóculos de relleno a MCL máxima o 0 min bajo cizallamiento de 1500 rpm.

Ejemplo	MCL (µm)	D(v,0,1) (µm)	D(v,0,5) (µm)	D(v,0,9) (µm)	Amplitud	Uniformidad
1	12,52	10,42	23,07	46,48	1,56	0,49
2	16,81	13,48	32,08	98,92	2,66	0,83
3	30,13	53,94	130,68	228,93	1,34	0,41
4	18,52	19,46	43,91	90,86	1,63	0,51
5	38,61	67,2	147,73	240,04	1,17	0,36
6	34,39	53,21	111,48	209,04	1,40	0,43
7	45,63	34,17	125,68	240,63	1,64	0,52
8	NA	24,4	58,17	125,47	1,74	0,52
9	NA	29,62	132,79	234,62	1,54	0,46

Tabla III. Características de los flóculos de relleno después de 4 minutos bajo cizallamiento de 1500 rpm.

Ejemplo	MCL (µm)	D(v,0,1) (µm)	D(v,0,5) (µm)	D(v,0,9) (µm)	Amplitud	Uniformidad
1	7,46	4,76	9,51	17,39	1,33	0,41
2	13,21	11,29	27,26	91,78	2,95	0,92
3	16,13	13,25	42,73	142,37	3,02	0,92
4	13,86	14,91	28,46	51,63	1,29	0,4
5	17,66	21,8	58,08	143,31	2,09	0,65
6	14,77	15,77	35,62	85,29	1,95	0,6
7	21,26	12,88	45,00	197,46	4,10	1,24
8	NA	14,91	35,88	76,29	1,71	0,53
9	NA	8,08	48,64	152,89	2,98	0,93

Tabla IV. Características de los flóculos de relleno después de 8 minutos bajo cizallamiento de 1500 rpm.

Ejemplo	MCL (µm)	D(v,0,1) (µm)	D(v,0,5) (µm)	D(v,0,9) (µm)	Amplitud	Uniformidad
1	7,02	4,01	8,03	15	1,37	0,43
2	12,43	8,57	20,47	48,67	1,96	0,67
3	13,62	9,46	28,93	110,3	3,49	1,06
4	12,88	12,48	23,48	42,36	1,27	0,45
5	15,30	15,64	41,16	106,73	2,21	0,7
6	12,06	10,47	23,88	52,81	1,77	0,62
7	17,42	9,2	30,37	176	5,49	1,53
8	NA	12,67	30,84	65,95	1,73	0,53
9	NA	6,66	34,82	116,3	3,15	0,99

Como se muestra en las Tablas II-IV, los flóculos de relleno formados en el Ejemplo 1, donde solo se usó almidón catiónico, no son estables al cizallamiento. Por otro lado, los flóculos de relleno formados por múltiples polímeros exhiben una estabilidad mejorada al cizallamiento, como se demuestra en los Ejemplos 2 a 9.

Ejemplo 10 para referencia

El propósito de este ejemplo fue evaluar los efectos de diferentes tamaños de flóculos de PCC sobre las propiedades físicas de las láminas manuales. Las muestras de PCC se obtuvieron mediante el uso del procedimiento descrito en el Ejemplo 2, excepto que el nivel de sólidos de PCC fue 2 %. Se prepararon cuatro muestras de flóculos de relleno prefloculados (10-A, 10-B, 10-C y 10-D) con diferentes tamaños de partículas mediante cizallamiento a 1500 rpm durante diferentes tiempos. Los tiempos de cizallamiento y las características de tamaño de partícula resultantes se enumeran en la Tabla V.

Se preparó una pasta espesa con una consistencia de 2,5 % a partir de 80 % de pulpa de madera dura y 20 % de fibras recicladas obtenidas de American Fiber Resources (AFR) LLC, Fairmont, WV. La madera dura se refinó hasta un grado de exfoliación de 300 mL de Exfoliación Estándar Canadiense (Método de Prueba TAPPI T 227 om-94) en un Valley Beater (de Voith Sulzer, Appleton, WI). La pasta espesa se diluye con agua del grifo hasta una consistencia de 0,5 %.

Las láminas manuales se prepararon mediante el mezclado de 650 mL del suministro de consistencia de 0,5 % a 800 rpm en una Jarra de Drenaje Dinámico con el tamiz inferior cubierto por una lámina sólida de plástico para evitar el drenaje. La Jarra de Drenaje Dinámico y el mezclador están disponibles en Paper Chemistry Consulting Laboratory, Inc., Carmel, NY. Se inició el mezclado y se adicionó 1 g de una de las muestras de PCC después de 15 segundos, seguido de 2,7 kg/906 kg (6 lb/ton) (basado en el producto) de solución de cloruro de polialuminio GC7503 (disponible en Gulbrandsen Technologies, Clinton, Nueva Jersey, USA) a los 30 segundos, 453 g/906 kg (1 lb/ton) (basado en el producto) de un floculante de copolímero de acrilato de sodio-acrilamida con una RSV de aproximadamente 32 dL/g y un contenido de carga de 29 % en moles (disponible de Nalco Company, Naperville, IL USA) a los 45 segundos, y 1,6 kg/906 kg (3,5 lb/ton) (activo) de una micropartícula de borosilicato (disponible de Nalco Company, Naperville, IL USA) a los 60 segundos.

El mezclado se detuvo a los 75 segundos y el suministro se transfirió a una caja con cobertura de un molde de láminas manuales Noble & Wood. La lámina manual de 20 cm x 20 cm (8"x 8") se formó mediante drenaje a través de un alambre de formación de 0,149 mm (malla 100). La lámina manual se extendió desde el alambre del molde de la lámina mediante la colocación de dos secantes y una placa de metal sobre la lámina húmeda y presionando con rodillo con seis pasadas de un rodillo de metal de 11,3 kg (25 libras). Se retiraron el alambre de formación y un secante y la lámina manual se colocó entre dos nuevos secantes y el fieltro de prensa y se prensó a 344 kPa (50 psi) mediante el uso de una prensa de rodillo. Se retiraron todos los secantes y la lámina manual se seca durante 60 segundos (el lado superior orientado hacia la superficie del secador) mediante el uso de un secador de tambor rotatorio ajustado a 104 °C (220 °F). El peso base promedio de una lámina manual fue de 84 g/m². El molde de lámina manual, la prensa de rodillos y el secador de tambor rotatorio están disponibles en Adirondack Machine Company, Queensbury, NY. Se producen cinco copias de láminas manuales para cada muestra de PCC probada.

Las láminas terminadas se almacenaron durante la noche en condiciones estándar TAPPI de 50 % de humedad relativa y 23 °C. Para cada lámina, el peso base se determinó mediante el uso del Método de Prueba TAPPI T 410 om-98, el contenido de cenizas se determinó mediante el uso del Método de Prueba TAPPI T 211 om-93, el brillo se determinó mediante el uso del Método de Prueba ISO 2470:1999 y la opacidad se determinó mediante el uso del Método de Prueba ISO 2471:1998. La formación de láminas, una medida de la uniformidad del peso base, se determinó mediante el uso de un Analizador de Formación Kajaani® de Metso Automation, Helsinki, FI. Los resultados de estas mediciones se enumeran en la Tabla VI. La resistencia a la tracción de las láminas se midió mediante el uso del Método de Prueba TAPPI T 494 om-01, el Scott Bond se midió mediante el uso del Método de Prueba TAPPI T 569 pm-00, y la resistencia a la tracción en la dirección z (ZDT) se midió mediante el uso del Método de Prueba TAPPI T 541 om-89. Estos resultados se enumeran en la Tabla VII.

Tabla V. Características del tamaño del flóculo de relleno para las muestras 10-A a 10-E. La muestra 10-E es una suspensión de PCC no tratada.

Ejemplo	Tiempo de cizallamiento (s)	MCL (μm)	D(v,0,1) (μm)	D(v,0,5) (μm)	D(v,0,9) (μm)	Amplitud	Uniformidad
10-A	210	70,4	30,4	83,6	181,2	1,8	0,55
10-B	330	49,3	29,2	64,0	129,1	1,6	0,49
10-C	450	39,4	22,5	45,1	87,4	1,4	0,44
10-D	1500	29,8	13,8	25,8	46,3	1,3	0,39
10-E	NA	9,24	0,64	1,54	3,28	1,7	0,66

Tabla VI. Las propiedades ópticas de las láminas con flóculos de relleno de diferentes tamaños.

PCC de Ejemplo Núm.	Peso base (g/m ²)	Contenido de cenizas (%)	Opacidad a 60 g/m ² (% ISO)	Brillo (% ISO)	Índice de Formación
10-A	84,3	15,0	89,6	87,8	87,6
10-B	83,8	13,3	89,1	87,8	93,3
10-C	84,6	14,4	89,6	87,9	94,3
10-D	83,5	13,9	89,8	87,8	102,6
10-E	83,0	14,5	92,8	87,6	101,2

Tabla VII. Propiedades de resistencia mecánica de láminas con flóculos de relleno de diferentes tamaños.

PCC de Ejemplo Núm.	Resistencia Mecánica				Mejora (%)			
	ZDT (kPa)	Scott Bond 6,9 kPa (psi)	Índice de Tracción (N·m/g)	TEA (N·cm/cm ²)	ZDT	Scott Bond	Índice de Tracción	TEA
10-A	733,2	226,3	82,9	2,6	14	26	3,8	44
10-B	709,7	254,8	81,7	2,2	10	52	2,3	20
10-C	675,9	217,2	83,0	2,5	4,8	29	3,9	36
10-D	681,4	219,6	85,5	2,3	5,7	31	7,0	30
10-E	644,9	179,0	79,9	1,8	0	0	0	0

Como se muestra en la Tabla V, el tamaño de los flóculos de relleno disminuye a medida que aumenta el tiempo bajo un cizallamiento de 1500 rpm, lo que demuestra la viabilidad de controlar el tamaño de los flóculos de relleno en el tiempo bajo un alto cizallamiento. Las láminas manuales preparadas a partir de cada uno de los cuatro rellenos prefloculados (10-A a 10-D) y el relleno no tratado (10-E) tienen contenidos de ceniza y peso base aproximadamente equivalentes, como se enumera en la Tabla VI. El aumento del tamaño de los flóculos no afectó el brillo, pero disminuyó ligeramente la formación y la opacidad de las láminas. La resistencia mecánica de las láminas, medida por la resistencia a la tracción en la dirección z, Scott Bond, el índice de tracción y la absorción de energía de tracción (TEA) aumentó significativamente con el aumento del tamaño del flóculo de relleno. Esto se muestra en la Tabla VII. En general, un tamaño medio de flóculo de PCC más alto conduce a una mayor resistencia de la lámina. En la práctica, la ligera pérdida de opacidad podría compensarse mediante el aumento del contenido de PCC de la lámina hasta una constante para una resistencia mejorada de la lámina.

El método descrito de prefloculación de partículas de relleno para uso en procesos de fabricación de papel comprende: a) proporcionar una suspensión acuosa de partículas de relleno; b) adicionar un primer agente floculante a la dispersión en condiciones de alto mezclado; d) adicionar un segundo agente floculante en condiciones de alto mezclado en una cantidad suficiente para iniciar la floculación de las partículas de relleno en presencia del primer agente floculante; y e) opcionalmente cizallar la dispersión floculada para proporcionar una dispersión de flóculos de relleno que tienen el tamaño deseado de partícula. Preferentemente, el primer agente floculante es uno de los floculantes aniónicos descritos anteriormente. Preferentemente, el segundo agente floculante es uno de los floculantes catiónicos descritos anteriormente. Los dos floculantes pueden tener cada uno un elevado peso molecular y una densidad de carga de baja a media.

Sin estar limitado por la teoría o el diseño, se cree que el primer agente floculante de elevado peso molecular forma una mezcla uniformemente distribuida a través de la suspensión antes de la absorción. Esta mezcla uniformemente distribuida ayuda al segundo agente floculante catiónico a unir eficientemente la masa para formar las partículas de flóculo. Como demuestran los siguientes ejemplos, este uso de dos agentes floculantes de elevado peso molecular para controlar la distribución del tamaño de partículas a través de la suspensión produce una producción de flóculos inesperadamente eficiente. Este ejemplo puede entenderse mejor con referencia a los Ejemplos 11-16.

Ejemplos 11-12 para referencia

El PCC escalenoédrico (disponible como Syncarb S NY de Omya) se diluyó hasta un 10 % de sólidos mediante el uso de agua del grifo. La distribución del tamaño del relleno se midió a intervalos de tres segundos durante la floculación mediante el uso de un Lasentec® S400 FBRM. La sonda láser se insertó en un vaso de precipitados de 600 mL que contenía 300 mL de la suspensión de PCC al 10 %. La solución se agitó mediante el uso de un motor de agitación IKA RE16 a 800 rpm durante al menos 30 segundos antes de la adición de agentes floculantes.

Se adicionó el primer agente floculante, como una solución diluida, lentamente en el transcurso de varios minutos mediante el uso de una jeringa. Cuando se usa un segundo agente floculante, se adiciona de manera similar al primer agente floculante después de esperar 10 segundos para que se mezcle el primer agente floculante. A continuación, la suspensión se agita a 1500 rpm durante 2-4 minutos para probar la estabilidad de los flóculos de relleno en condiciones de alto cizallamiento. El tipo de PCC, los agentes floculantes y las dosis de agentes floculantes usados en estos ejemplos se enumeran en la Tabla VIII, y la caracterización resultante de las partículas se da en la Tabla IX.

Ejemplos 13-16 para referencia

Este experimento demostró la viabilidad de usar un proceso continuo para flocular la suspensión de PCC. Un lote de 18 litros de PCC no dispersado con 10 % de sólidos (disponible como Albacar HO de Specialty Minerals Inc., Bethlehem, PA USA) en agua del grifo se bombea mediante el uso de una bomba centrífuga a 7,2 kg de PCC/min en una cubeta de cinco galones. La dosis apropiada de la primera solución de agente floculante se alimenta a la suspensión de PCC en la entrada de la bomba centrífuga mediante el uso de una bomba de cavidad progresiva. A continuación, el PCC se alimenta a un mezclador estático conjuntamente con la dosis apropiada del segundo agente floculante. La distribución de tamaño de los flóculos de relleno se mide mediante el uso del Mastersizer Micro y se indica en la Tabla X. La muestra resultante se expone a un cizallamiento adicional haciendo circular la muestra a través de una bomba centrífuga; los resultados también se dan en la Tabla X.

Los resultados que se muestran en las Tablas IX-X destacan las ventajas del tratamiento con un floculante dual. Los ejemplos 12, 14-16 demuestran una estabilidad mejorada al cizallamiento como lo indica un porcentaje en volumen menor de partículas con un tamaño inferior a 10 µm (micras). Se encontró que estas muestras eran superiores a los Ejemplos 11 y 13.

Tabla VIII. Tipos de carbonato de calcio, descripciones de agentes floculantes, y dosis de agentes floculantes, por ejemplo.

Ejemplo	Tipo de carbonato de calcio	Polímero 1		Polímero 2		Micropartícula	
		Nombre	Dosis 453 g/906 kg (lb/ton)	Nombre	Dosis 453 g/906 kg (lb/ton)	Nombre	Dosis 453 g/906 kg (lb/ton)
11	PCC no dispersado	Floculante A	2	Coagulante A	1	Ninguna	
12	PCC no dispersado	Floculante A	1,5	Floculante B	1,5	Ninguna	
13	PCC no dispersado	Floculante A	1,5	Coagulante A	1,5	Ninguna	
14	PCC no dispersado	Floculante A	1	Floculante B	1	Ninguna	
15	PCC no dispersado	Floculante A	1	Floculante C	1	A	1
16	PCC no dispersado	Floculante A	1	Floculante B	1	A	1
Floculante A		Floculante aniónico de copolímero de acrilato de sodio-acrilamida con una RSV de aproximadamente 32 dL/g y un contenido de carga de 29 % en moles disponible de Nalco Co., Naperville, IL USA.					
Floculante B		Floculante catiónico de copolímero de sal cuaternaria de acrilamida-dimetilaminoetilacrilato-cloruro de metilo con una RSV de aproximadamente 25 dL/g y un contenido de carga de 10 % en moles disponible de Nalco Co., Naperville, IL USA.					
Floculante C		Floculante catiónico de copolímero de sal cuaternaria de acrilamida-dimetilaminoetilacrilato-cloruro de metilo con una RSV de aproximadamente 25 dL/g y un contenido de carga de 20 % en moles disponible de Nalco Co., Naperville, IL USA.					
Coagulante A		Coagulante catiónico de poli (cloruro de dialildimetilamonio) con una RSV de aproximadamente 0,7 dL/g disponible en Nalco Co., Naperville, IL USA.					
Micropartícula A		Micropartícula de borosilicato coloidal aniónico disponible en Nalco Co., Naperville, IL USA.					

Tabla IX. Características de las muestras de carbonato de calcio floculado en los Ejemplos 11-12 preparadas a 800 rpm y tras el cizallamiento posterior a 1500 rpm.

Ejemplo	Tiempo a 1500 rpm (min)	D(v,0,1) (μm)	D(v,0,5) (μm)	D(v,0,9) (μm)	Vol % < 10 (μm)	Amplitud
11	0	28,6	70,9	149,4	0,9	1,7
12	0	55,4	109,1	201,9	0,2	1,3
11	2	14,4	37,7	87,5	3,8	1,9
12	2	20,3	45,3	94,1	1,3	1,6
11	4	11,4	28,6	70,0	6,7	2,0
12	4	14,9	33,8	73,4	2,9	1,7

Tabla X. Características de las muestras de carbonato de calcio floculado en los Ejemplos 13-16.

Ejemplo	Núm. circulaciones a través de bomba	D(v,0,1) (μm)	D(v,0,5) (μm)	D(v,0,9) (μm)	Vol % < 10 (μm)	Amplitud
13	0	18,6	36,8	68,6	1,47	1,36
14	0	57,3	115,0	211,5	0,18	1,34
15	0	49,1	99,6	192,0	0,62	1,43
16	0	36,8	76,2	148,6	0,77	1,47
13	3	10,9	21,5	39,6	6,94	1,34
14	3	23,7	45,1	81,1	1,22	1,27
15	3	17,3	34,5	63,7	2,04	1,35
16	3	16,0	35,2	69,0	2,83	1,51
13	6	9,0	18,0	33,3	12,44	1,35
14	6	16,7	32,2	58,3	1,76	1,29
15	6	12,2	26,0	51,1	5,26	1,50
16	6	13,7	30,1	59,0	4,14	1,51
13	9	8,0	16,2	30,0	17,28	1,36
14	9	14,0	27,3	49,9	2,89	1,31
15	9	10,2	21,7	42,3	8,87	1,48
16	9	11,7	26,2	52,1	6,27	1,54

La invención pertenece a un método de acuerdo con la reivindicación 1.

El componente neutralizador de carga de bajo peso molecular es un coagulante, como se describió anteriormente. El primer agente floculante es un floculante aniónico, como se describió anteriormente. Esto puede entenderse mejor con referencia a los siguientes Ejemplos 17-20:

Ejemplos 17-20 para referencia)

El carbonato de calcio molido dispersado (GCC) usado en los ejemplos es Hydrocarb HO G-ME u Omyafil 90 de Omya. El GCC dispersado, obtenido como una suspensión al 65 % de sólidos, se diluye al 10 % de sólidos mediante el uso de agua del grifo. La distribución del tamaño del relleno se mide a intervalos de tres segundos durante la floculación mediante el uso de una sonda Lasentec® S400 FBRM (Medición de reflectancia de haz enfocado), como se describe en los Ejemplos 1-7. La sonda láser se inserta en un vaso de precipitados de 600 mL que contiene 300 mL de la suspensión de PCC al 10 %. La solución se agita mediante el uso un motor de agitación IKA RE16 a 800 rpm durante al menos 30 segundos antes de la adición de agentes floculantes.

El polímero neutralizante se adiciona lentamente en el transcurso de aproximadamente pocos minutos. A continuación, se adiciona lentamente el primer agente floculante durante el curso de varios minutos mediante el uso de una jeringa. Cuando se usa un segundo agente floculante, este se adiciona de manera similar al primer agente floculante después de esperar 10 segundos para que se mezcle el primer agente floculante. A continuación, la suspensión se agita a 1500 rpm durante 2-4 minutos para probar la estabilidad de los flóculos de relleno en condiciones de alto cizallamiento.

Tabla XI. Fuente de carbonato de calcio molido, descripciones del agente floculante y dosis del agente floculante para los ejemplos 17-20.

Ejemplo	Fuente de Carbonato de Calcio Molido Dispersado	Polímero A		Polímero 1		Polímero 2	
		Nombre	Dosis 453 g/906 kg (lb/ton)	Nombre	Dosis 453 g/906 kg (lb/ton)	Nombre	Dosis 453 g/906 kg (lb/ton)
17	Hidrocarb HO G-ME	Ninguna		Coagulante A	4	Floculante A	1,5
18	Hidrocarb HO G-ME	Coagulante A	4	Floculante A	1,5	Coagulante A	1
19	Hidrocarb HO G-ME	Ninguna		Coagulante B	2	Floculante B	1,4
20	Omyafil 90	Coagulante A	1,5	Floculante A	1	Coagulante A	0,5
Floculante A		Floculante aniónico de copolímero de acrilato de sodio-acrilamida con una RSV de aproximadamente 32 dL/g y un contenido de carga de 29 % en moles disponible de Nalco Co., Naperville, IL USA.					
Floculante B		Floculante catiónico de copolímero de sal cuaternaria de acrilamida-dimetilaminoetilacrilato-cloruro de metilo con una RSV de aproximadamente 25 dL/g y un contenido de carga de 10 % en moles disponible de Nalco Co., Naperville, IL USA.					
Coagulante A		Coagulante catiónico de poli (cloruro de dialildimetilamonio) con una RSV de aproximadamente 0,7 dL/g disponible en Nalco Co., Naperville, IL USA.					
Coagulante B		Copolímero catiónico de epiclorhidrina-dimetilamina reticulado con amoniaco con una RSV de aproximadamente 0,3 dL/g disponible en Nalco Co., Naperville, IL, USA.					

Tabla XII. Características de las muestras de carbonato de calcio molidas floculadas de los Ejemplos 17-20, preparadas a 800 rpm y tras el cizallamiento posterior a 1500 rpm.

Ejemplo	Tiempo a 1500 rpm	D(v,0,1)	D(v,0,5)	D(v,0,9)	Vol % < 10 um	Amplitud
17	0	12,2	35,1	113,2	5,2	2,9
18	0	59,9	139,5	235,9	0,0	1,3
19	0	24,9	101,8	211,9	2,1	1,8
20	0	27,4	77,4	171,3	0,3	1,9
17	2 minutos.	8,4	21,5	62,6	14,0	2,5
18	2 minutos.	34,7	74,2	148,7	0,6	1,5
19	2 minutos.	7,5	36,1	130,6	13,9	3,4
20	2 minutos.	18,4	45,3	101,9	1,4	1,8
18	4 minutos.	27,6	57,6	46,8	0,7	0,3
20	4 minutos.	14,6	35,9	84,2	3,2	1,9
18	8 minutos.	22,6	46,9	91,7	0,7	1,5

Como se muestra en la Tabla XI, los Ejemplos 18 y 20 demuestran la invención descrita, específicamente, un tratamiento inicial con un polímero neutralizador de carga seguido de dos polímeros floculantes. Los ejemplos 17 y 19 representan el uso de un coagulante seguido de un floculante. Como se muestra en la Tabla XII, el GCC prefloculado en los Ejemplos 18 y 20 muestra una estabilidad mejorada al cizallamiento indicada por un tamaño medio mayor de partícula D(v,0,5) a la misma cantidad de cizallamiento. Los ejemplos 18 y 20 también tienen una distribución mejorada de tamaño de partícula, indicada por una amplitud más pequeña y un porcentaje en volumen menor a menos de 10 µm (micras).

Ejemplo 21

El propósito de estos ejemplos fue evaluar el impacto del carbonato de calcio molido prefloculado sobre las propiedades físicas de las láminas de papel. La muestra prefloculada del Ejemplo 20 se usó para este propósito y se comparó con Omyafil 90 no tratado.

Se preparó una pasta espesa con una consistencia de 2,3 % a partir de 75 % de pulpa de madera dura seca y 25 % de pulpa de madera blanda seca. Ambas maderas se refinaron hasta un grado de exfoliación de 400 mL de la norma

canadiense de drenabilidad (Método de Prueba TAPPI T 227 om-94) en un Valley Beater (de Voith Sulzer, Appleton, WI). La pasta espesa se diluyó con agua del grifo hasta una consistencia de 0,5 %.

Las láminas manuales se prepararon mediante el mezclado de 650 mL del suministro de consistencia de 0,5 % a 800 rpm en una Jarra de Drenaje Dinámico con el tamiz inferior cubierto por una lámina sólida de plástico para evitar el drenaje. La Jarra de Drenaje Dinámico y el mezclador están disponibles en Paper Chemistry Consulting Laboratory, Inc., Carmel, NY. Se inició el mezclado y se adicionó la muestra de GCC, seguido de 5 kg/906 kg (11 lb/ton) de almidón catiónico y 1,4 kg/906 kg (3 lb/ton) de agente de encolado Nalco 7542 a los 15 segundos, y finalmente 272 g/906 kg (0,6 lb/ton) (basado en el producto) de un floculante copolímero de acrilato de sodio-acrilamida con una RSV de aproximadamente 32 dL/g y un contenido de carga de 29 % en moles (disponible de Nalco Company, Naperville, IL).

El mezclado se detuvo a los 45 segundos y el suministro se transfirió a la caja con cobertura de un molde de lámina manual Noble & Wood. La lámina manual de 20 cm x 20 cm (8"x 8") se formó mediante drenaje a través de un alambre de formación de 0,149 mm (malla 100). La lámina manual se extendió desde el alambre del molde de la lámina mediante la colocación de dos secantes y una placa de metal sobre la lámina húmeda y presionando con rodillo con seis pasadas de un rodillo de metal de 11,3 kg (25 libras). Se retiraron el alambre de formación y un secante y la lámina manual se colocó entre dos nuevos secantes y el fieltro de prensa y se presionó a 344 kPa (50 psi) mediante el uso de una prensa plana. Se retiraron todos los secantes y la lámina de prueba se secó durante 60 segundos (la parte superior orientada hacia la superficie del secador) mediante el uso de un secador de tambor giratorio ajustado a 104 °C (220 °F). El molde de lámina manual, la prensa de rodillos y el secador de tambor rotatorio están disponibles en Adirondack Machine Company, Glens Falls, NY. Se produjeron cinco copias de láminas manuales para cada muestra de PCC probada.

Las láminas manuales terminadas se almacenaron durante la noche en condiciones estándar TAPPI de 50 % de humedad relativa y 23 °C. Se probaron el peso base (Método de Prueba TAPPI T 410 om-98), contenido de cenizas (Método de Prueba TAPPI T 211 om-93) para la determinación del contenido de PCC, brillo (Método de Prueba ISO 2470:1999), opacidad (Método de Prueba ISO 2471:1998), formación, resistencia a la tracción (Método de Prueba TAPPI T 494 om-01), Scott Bond (Método de Prueba TAPPI T 569 pm-00) y resistencia a la tracción direccional z (ZDT, Método de Prueba TAPPI T 541 om-89) de las láminas manuales. La formación, una medida de la uniformidad del peso base, se determinó mediante el uso de un analizador de formación Kajaani® de Metso Automation, Helsinki, FI.

Tabla XII. Propiedades de las láminas que contienen carbonato de calcio molido no tratado o una muestra prefloculada como se describe en el Ejemplo 20.

Fuente de GCC	Peso base (g/m ²)	Contenido de cenizas %	ZDT (kPa)	Índice de Tracción (Nm/g)	TEA (J/m ²)
Omyafil 90	86,0	12,6	562	49,3	135
Omyafil 90	81,4	18,4	553	44,0	102
Ejemplo 20	91,4	17,8	608	53,7	163
Ejemplo 20	91,4	27,7	598	45,4	129

Los datos de resistencia mecánica en la Tabla XII indican un aumento del 20 % en el índice de tracción y un aumento del 10 % en la resistencia de la unión interna a un nivel de cenizas del 18 % para las láminas que contienen el relleno prefloculado producido en el Ejemplo 20, en comparación con las láminas que contienen GCC no tratado.

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de una dispersión estable de partículas de relleno floculadas que se ha dispersado mediante el uso de una elevada carga para su uso en procesos de fabricación de papel que comprende:
 - a). proporcionar una suspensión acuosa de partículas de relleno dispersadas aniónicamente, en donde la suspensión comprende un polímero de ácido poliacrílico o polifosfato de sodio como dispersantes y carbonato de calcio molido, carbonato de calcio precipitado o arcilla de caolín como partículas de relleno;
 - b). adicionar una composición de bajo peso molecular a la dispersión, la composición de bajo peso molecular adicionada al menos parcialmente neutraliza la carga en la dispersión, donde la composición de bajo peso molecular es un coagulante que tiene un peso molecular por debajo de 1 000 000;
 - c). adicionar entre 0,1 y 3,0 g/kg (entre 0,2 y 6,0 lb/ton) de relleno tratado con un primer agente floculante a la dispersión bajo condiciones de alto mezclado;
 - d). adicionar entre 0,1 y 4,0 g/kg (entre 0,2 y 8,0 lb/ton) de relleno tratado con un segundo agente floculante a la dispersión bajo condiciones de alto mezclado, el segundo agente floculante comprende un floculante; y
 - e). opcionalmente, cizallar la dispersión floculada para proporcionar una dispersión de flóculos de relleno que tienen el tamaño deseado de partículas,
 - f). caracterizado porque las etapas a) a d) se realizan antes de adicionar la dispersión de partículas de relleno floculadas al suministro acuoso celulósico para la fabricación de papel; y en donde la composición de bajo peso molecular es un coagulante catiónico, el primer agente floculante es un floculante aniónico, el segundo agente floculante es un floculante catiónico y ambos floculantes tienen un peso molecular de al menos 1 000 000.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los flóculos de relleno tienen un tamaño promedio de partícula de 10-100 µm.

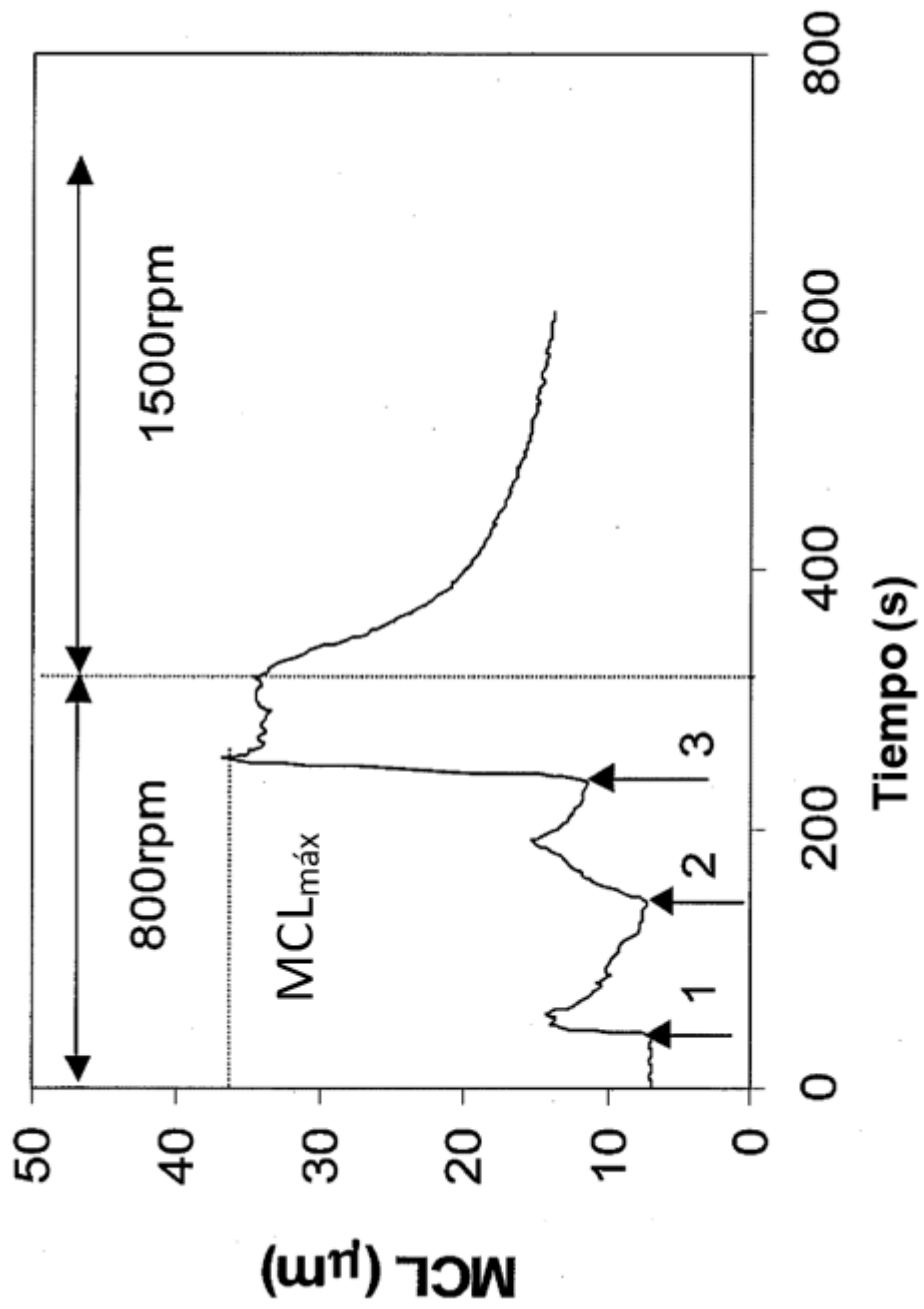


FIGURA 1