



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 161 670**

51 Int. Cl.:

C01B 33/14 (2006.01)

D21H 17/69 (2006.01)

D21H 23/76 (2006.01)

D21H 21/10 (2006.01)

D21H 17/28 (2006.01)

D21H 17/42 (2006.01)

D21H 17/47 (2006.01)

D21H 17/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **99928755 .0**

96 Fecha de presentación : **17.06.1999**

97 Número de publicación de la solicitud: **1100751**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.05.2001**

54 Título: **Preparación de nanocompuestos aniónicos y su uso como coadyuvantes de retención y drenaje en la fabricación de papel.**

30 Prioridad: **28.07.1998 US 123877**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.05.2005**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **16.04.2009**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **16.04.2009**

73 Titular/es: **NALCO CHEMICAL COMPANY**
One Nalco Center
Naperville, Illinois 60563-1198, US

72 Inventor/es: **Begala, Arthur, James y**
Keiser, Bruce, A.

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 161 670 T5

DESCRIPCIÓN

Preparación de nanocompuestos aniónicos y su uso como coadyuvantes de retención y drenaje en la fabricación de papel.

Campo de la invención

Esta invención se refiere generalmente al campo de la fabricación de papel y, más particularmente, a la preparación de nanocompuestos aniónicos y a su uso como adyuvantes de retención y drenaje.

Antecedentes de la invención

En la fabricación de papel, una suspensión acuosa de fibras celulósicas se transforma en una hoja de papel. Generalmente la suspensión se diluye a una consistencia (porcentaje en peso seco de sólidos de la suspensión) inferior a 1% y frecuentemente por debajo de 0,5%, antes de la máquina de papel, mientras que la hoja acabada debe tener menos de 6 por ciento en peso de agua. Por lo tanto, en la fabricación de papel el desgotado es un aspecto extremadamente importante para la eficiencia y coste de fabricación.

El método menos costoso de desgotado es el drenaje y, después, se usan métodos más costosos, incluidos prensado bajo vacío, secado y prensado sobre un fieltro, evaporación, etc., y cualquier combinación de dichos métodos. Como el drenaje es el primer método de desgotado empleado y el menos costoso, una mejora en la eficiencia del drenaje disminuirá la cantidad de agua que se ha de eliminar por otros métodos y mejorará la eficiencia total del desgotado, con lo que se reduce su coste.

Otro aspecto de la fabricación de papel que es extremadamente importante para la eficiencia y coste de fabricación es la retención de componentes de la suspensión de fabricación sobre y en la banda continua que se está formando. La suspensión de fabricación de papel representa un sistema que contiene cantidades significativas de partículas pequeñas estabilizadas por fuerzas coloidales. Una composición de fabricación de papel contiene generalmente, además de fibras celulósicas, partículas cuyo tamaño varía de aproximadamente 5 a aproximadamente 1.000 nanómetros y que consisten, por ejemplo, en finos celulósicos, cargas minerales (empleadas para incrementar la opacidad, blancura y otras características del papel) y otras partículas pequeñas que, sin la inclusión de uno o más adyuvantes de retención, pasarían generalmente a través de los espacios (poros) existentes entre las fibras celulósicas de la banda continua que se está formando.

Para una calidad dada de papel, una mayor retención de finos, cargas y otros componentes de la suspensión permite una reducción del contenido de fibras celulósicas de dicho papel. Cuando se emplean pastas de menor calidad para reducir costes de fabricación, la retención es un aspecto aún más importante en la fabricación de papel porque el contenido de finos de dichas pastas de menor calidad es generalmente mayor que el de pastas de mejor calidad. Una retención mayor disminuye también la cantidad de dichas sustancias perdidas en las aguas blancas y, por lo tanto, reduce la cantidad de pérdida de material, el coste de evacuación de agua y los efectos medioambientales negativos. Generalmente es deseable reducir la cantidad de material empleado en un proceso de fabricación de papel para una finalidad dada, sin disminuir el resultado buscado. Dichas reducciones pueden conseguir ahorros en costes de materiales y beneficios de manipulación y procesamiento.

Otra característica importante de un proceso dado de fabricación de papel es la formación de la hoja producida de papel. La formación puede ser determinada por la variación de la transmisión de luz en una hoja de papel, indicando una variación grande una mala formación de la hoja. Cuando se incrementa la retención a un nivel alto, por ejemplo, a un nivel de 80 ó 90%, generalmente disminuye el parámetro de la formación.

Se han utilizado diversos aditivos químicos para incrementar la velocidad a la que drena agua de la hoja formada y para incrementar la cantidad de finos y carga retenida en la hoja. El uso de polímeros solubles en agua de peso molecular alto fue una mejora importante en la fabricación de papel. Estos polímeros de peso molecular alto actúan como floculantes, formando flóculos grandes que se depositan sobre la hoja. También ayudan en el desgotado de la hoja. Para que sean eficaces, los programas de retención y drenaje con polímeros simples y dobles convencionales requieren la incorporación de un componente de peso molecular mayor como parte del programa. En estos programas convencionales, el componente de peso molecular alto se añade después de un punto de cizalladura alta en el sistema de circulación de la pasta que llega a la caja de entrada de la máquina de papel. Esto es necesario porque los flóculos se forman principalmente por mecanismos de formación de puentes y su rotura es en gran parte irreversible y no se vuelven a formar en una extensión significativa. Por esta razón, la mayor parte de las características funcionales de retención y drenaje de un floculante se pierde cuando éste se alimenta antes de un punto de cizalladura alta. Por otro lado, alimentar polímeros de peso molecular alto después de un punto de cizalladura alta origina frecuentemente problemas de formación. Así, los requisitos de alimentación de polímeros y copolímeros de peso molecular alto que proporcionan mejor retención llevan frecuentemente a un compromiso entre retención y formación. En consecuencia, se han desarrollado "micropartículas" inorgánicas que se añaden a programas con floculantes de peso molecular alto para mejorar su comportamiento.

ES 2 161 670 T5

En muchas fábricas los programas con polímeros/micropartículas han tenido éxito comercial reemplazando el uso de programas de retención y drenaje con sólo polímeros. Los programas que contienen micropartículas se definen no sólo por el uso de un componente en micropartículas sino también frecuentemente por los puntos de adición de productos químicos en relación con la cizalladura. En la mayoría de los programas de retención que contienen micropartículas, se añaden polímeros de peso molecular alto antes o después de por lo menos un punto de cizalladura alta. Usualmente el material inorgánico en micropartículas se añade a la composición de fabricación después de que ésta ha floculado con el componente de peso molecular alto y se ha cizallado para romper estos flóculos. La adición de micropartículas vuelve a flocular la composición de fabricación, originando una retención y drenaje que son por lo menos tan buenos como los conseguidos usando de manera convencional (después de la cizalladura) el componente de peso molecular alto, sin ningún efecto negativo sobre la formación.

Uno de dichos programas empleados para proporcionar una combinación mejorada de retención y desgoteado se describe en las patentes US-A-4.753.710 y 4.913.775. De acuerdo con estas patentes, se añade un polímero catiónico lineal de peso molecular alto a la suspensión acuosa de fibras celulósicas antes de aplicar cizalladura a la suspensión, seguido de la adición de bentonita después de la aplicación de cizalladura. La cizalladura se consigue generalmente por una o más de las etapas de depuración, mezclado y bombeo del proceso de fabricación de papel y la cizalladura rompe en microflóculos los flóculos grandes formados por el polímero de peso molecular alto. La adición de partículas de bentonita origina más aglomeración.

Otro de dichos programas con micropartículas se basa en el uso, como material en micropartículas, de sílice coloidal combinada con almidón catiónico, como se describe en las patentes US-A-4.388.150 y 4.385.961, o en el uso de una combinación de almidón catiónico, floculante y sol de sílice, como se describe en las patentes US-A-5.098.520 y 5.185.062. La patente US-A-4.643.801 describe un método para la preparación de papel usando un polímero aniónico soluble en agua de peso molecular alto, una sílice dispersa y un almidón catiónico.

Aunque, como se ha descrito anteriormente, el material en micropartículas se añade típicamente a la composición de fabricación después del floculante y después de por lo menos una zona de cizalladura, también se puede observar el efecto de las micropartículas si se añaden antes del floculante y de la zona de cizalladura (por ejemplo, si se añaden las micropartículas después de la depuración y el floculante después de la zona de cizalladura).

En un programa de retención y drenaje con un solo polímero/micropartículas, el floculante, típicamente un polímero catiónico, es el único polímero añadido junto con las micropartículas. Otro método de mejorar la floculación, sobre la banda continua, de finos celulósicos, cargas minerales y otros componentes de la composición de fabricación usando un material en micropartículas es en combinación con un programa con dos polímeros que usa, además del material en micropartículas, un sistema de coagulante y floculante. En dicho sistema, se añade primero un coagulante, por ejemplo, un polímero catiónico sintético de peso molecular bajo o un almidón catiónico. El coagulante también puede ser un coagulante inorgánico, como alúmina o poli(cloruros de aluminio). Esta adición puede tener lugar en uno o varios puntos dentro del sistema de formación de la composición de fabricación, incluidos, pero sin carácter limitativo, la pasta densa, el sistema de aguas blancas o la pasta diluida. Este coagulante reduce generalmente las cargas negativas presentes en la superficie de las partículas de la composición de fabricación, particularmente finos celulósicos y cargas minerales, con lo que se consigue cierto grado de aglomeración de dichas partículas. El tratamiento con el coagulante va seguido de la adición de un floculante. Dicho floculante es generalmente un polímero sintético de peso molecular alto que forma puentes con las partículas y/o aglomerados, de una superficie a otra, uniendo las partículas en aglomerados mayores. La presencia de dichos aglomerados grandes en la composición de fabricación, cuando se está formando la banda continua de papel, incrementa la retención. Los aglomerados se separan del agua de la banda continua por filtración mientras que las partículas no aglomeradas pasan, en mayor extensión, a través de dicha banda continua de papel. En dicho programa, se puede invertir, con éxito, el orden de adición del material en micropartículas y el floculante.

La patente US-A-3.597.253 se refiere a la producción de sílices y silicatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, finamente divididos y modificados orgánicamente, mediante precipitación en húmedo de dichos silicatos y sílices a partir de soluciones de silicatos de metales alcalinos con soluciones acuosas de ácidos o sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, preferiblemente a temperaturas entre aproximadamente 10 y 90°C, en presencia de materiales poliméricos reactivos orgánicos solubles en agua, por ejemplo, polímeros que contienen grupos reactivos amino, hidroxilo, carboxilo, amido o ceto.

La presente invención se diferencia de las descripciones de las patentes antes citadas porque, como material en micropartículas, se utiliza un nanocompuesto aniónico. En la presente memoria, "nanocompuesto" significa la incorporación de un polielectrolito aniónico en la síntesis de una sílice coloidal. Se conocen y se han usado nanocompuestos en otros campos y aplicaciones, como productos cerámicos, semiconductores y plásticos reforzados.

Sorprendentemente se ha descubierto que los nanocompuestos aniónicos obtenidos por el método de la presente invención proporcionan un comportamiento mejorado con respecto a otros programas con micropartículas, especialmente los que usan, como micropartículas, soles de sílice coloidal. Los nanocompuestos aniónicos obtenidos por la presente invención tienen mejor comportamiento de retención y drenaje en sistemas de fabricación de papel.

Resumen de la invención

Los nanocompuestos aniónicos obtenidos por el método de la presente invención se preparan añadiendo un polielectrolito aniónico a una solución de silicato sódico y combinando después la solución de silicato sódico y polielectrolito con ácido silícico, como se define en la reivindicación 1.

Los nanocompuestos aniónicos resultantes tienen mejor comportamiento de retención y drenaje en sistemas de fabricación de papel de acuerdo con el método de la reivindicación 8.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un método de producir nanocompuestos aniónicos para su uso como adyuvantes de retención y drenaje en la fabricación de papel. De acuerdo con esta invención, se añade un polielectrolito aniónico a una solución de silicato sódico y después se combina la solución de silicato sódico y polielectrolito con ácido silícico, como se define en la reivindicación 1.

Los polielectrolitos aniónicos que se pueden usar en la práctica de esta invención incluyen polisulfonatos, poliacrilatos y polifosfonatos. El polielectrolito preferido es un condensado de naftalenosulfonato-formaldehído (NSF). El polielectrolito aniónico tiene un peso molecular en el intervalo de aproximadamente 500 a aproximadamente 1.000.000. Más preferiblemente, el peso molecular del polielectrolito aniónico debe ser de aproximadamente 500 a aproximadamente 300.000, lo más preferiblemente de aproximadamente 500 a aproximadamente 120.000. También se prefiere que el polielectrolito tenga una densidad de carga en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 13 miliequivalentes/gramo y más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 miliequivalentes/gramo. El polielectrolito aniónico se añade a la solución de silicato sódico en una cantidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 15% en peso, basado en la concentración total final de sílice.

La solución de silicato sódico que contiene el polielectrolito aniónico se combina después con ácido silícico. Esto se puede hacer bombeando el ácido silícico a la solución de silicato sódico/polielectrolito en un tiempo de aproximadamente 0,5 a 2,0 horas y manteniendo la temperatura de reacción en aproximadamente 30°C. Preferiblemente, la relación de polielectrolito aniónico a sílice total es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 15%. Preferiblemente el ácido silícico se prepara poniendo en contacto una solución diluida de silicato de un metal alcalino con una resina comercial de intercambio de cationes, preferiblemente con una denominada “resina ácida fuerte”, en forma hidrogenada y recuperando una solución diluida de ácido silícico.

Para producir un nanocompuesto, en lugar de añadir ácido silícico a una solución de silicato sódico que contiene un polielectrolito, también se puede usar un procedimiento alternativo. Este procedimiento alternativo implica añadir una solución de silicato sódico, que también contiene un polielectrolito aniónico (o se pueden añadir los dos por separado), a una resina ácida débil de intercambio iónico en forma hidrogenada (o neutralizada parcialmente con hidróxido sódico) para generar el nanocompuesto directamente sin necesidad de una etapa adicional de concentración por ultrafiltración o evaporación. En este caso, el ácido silícico se genera *in situ* en lugar preformarlo como en la síntesis anterior. El pH inicial, después de añadir la solución de silicato sódico/polielectrolito a la resina, está en el intervalo de aproximadamente 10,8 a 11,3 y disminuye con el tiempo. También se pueden recoger productos con 12% de sólidos y buenas características funcionales en un intervalo de pH de aproximadamente 9,5 a 10,0. En este caso, la relación de polielectrolito aniónico a sílice total es preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10%.

Los nanocompuestos aniónicos resultantes pueden tener un tamaño de partículas dentro de un amplio intervalo, a saber, de aproximadamente 10^{-9} m (1 nanómetro) (1 nm) a aproximadamente 10^{-6} m (1 micrómetro) (1.000 nm) y preferiblemente de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 500 nm. La superficie específica del nanocompuesto también puede variar dentro de un amplio intervalo. La superficie específica debe estar en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 3.000 m²/g y preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 3.000 m²/g.

La presente invención se refiere también a un método de incrementar la retención y drenaje en la fabricación de papel, método que comprende formar una suspensión acuosa de una composición celulósica de fabricación de papel, añadir un polímero y un nanocompuesto a la suspensión, drenar la suspensión para formar una hoja y secar después la hoja, como se define en la reivindicación 8.

Primero se forma la suspensión acuosa de la composición celulósica de fabricación de papel por cualquier medio convencional conocido generalmente por los expertos en la técnica. Después se añade el polímero a la suspensión.

Los polímeros que se pueden añadir a la suspensión incluyen floculantes catiónicos, aniónicos, no iónicos y anfóteros. Estos floculantes de peso molecular alto pueden ser totalmente solubles o fácilmente dispersables en la suspensión de la composición de fabricación de papel. Los floculantes pueden tener estructura ramificada o reticulada, siempre que no formen “ojos de pez” objetables, esto es, gotas de polímero no disueltas sobre el papel acabado. Los floculantes se pueden conseguir fácilmente de diversos suministradores en forma de sólidos, soluciones acuosas, emulsiones agua en aceite y dispersiones del polímero soluble o dispersable en agua en soluciones salinas acuosas. La forma del floculante de peso molecular alto usado en la presente invención no es crítica, siempre que el polímero sea soluble o dispersable en la suspensión. La dosis de floculante debe estar en el intervalo de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,2 por ciento en peso, basado en el peso seco de fibras de la suspensión.

ES 2 161 670 T5

También se añade a la suspensión de la composición de fabricación de papel un nanocompuesto aniónico obtenido por el método de la invención. El nanocompuesto puede ser añadido antes, simultáneamente o después de la adición del floculante. El punto de adición depende del tipo de pasta papelera usada, por ejemplo, pasta kraft, mecánica, etc., así como de la cantidad de otros aditivos químicos presentes en el sistema, como almidón, alúmina, coagulantes, etc.

5 El nanocompuesto aniónico se prepara de acuerdo con el procedimiento antes descrito. La cantidad de nanocompuesto aniónico añadido a la suspensión es preferiblemente de aproximadamente 0,0025 a aproximadamente 1% en peso, basado en el peso de fibras secas de la suspensión, y lo más preferiblemente de aproximadamente 0,0025 a aproximadamente 0,1%.

10 A continuación la suspensión de la composición celulósica de fabricación de papel se drena para formar una hoja y después se seca. Las etapas de drenaje y secado se pueden realizar de cualquier manera convencional conocida generalmente por los expertos en la técnica.

15 Se pueden añadir a la suspensión otros aditivos, como adyuvantes de los nanocompuestos aniónicos, aunque se debe recalcar que el nanocompuesto aniónico no requiere adyuvantes para conseguir su actividad eficaz de retención y drenaje. Dichos otros aditivos incluyen, por ejemplo, almidones catiónicos y anfóteros, coagulantes convencionales [como alúmina, poli(cloruro de aluminio) y polímeros orgánicos catiónicos de peso molecular bajo], agentes de encolado (como colofonia, dímero de alquilceteno y anhídrido alquenilsuccínico), agentes de control de resina y biocidas. La suspensión de la composición celulósica de fabricación de papel también puede contener pigmentos y/o cargas, como dióxido de titanio, carbonato cálcico precipitado y/o molido u otras cargas minerales u orgánicas.

25 La presente invención también es aplicable a todas las calidades y tipos de papel, incluidos papeles finos, cartón y papel prensa, así como a todos los tipos de pastas, incluidas pastas químicas, pastas termomecánicas, pastas mecánicas y pastas mecánicas de desfibrador.

Los presentes inventores han descubierto que los nanocompuestos aniónicos obtenidos por el método de esta invención tienen mejores características funcionales de retención y drenaje y pueden mejorar las características funcionales de floculantes poliméricos en sistemas de fabricación de papel.

30 Ejemplos

Los ejemplos siguientes son ilustrativos de la presente invención y enseñan a los expertos cómo hacer y usar la invención. Estos ejemplos no se deben considerar en modo alguno como limitativos de la invención ni de su alcance.

35 Los nanocompuestos aniónicos de los ejemplos 1-14 indicados en la tabla 1 se prepararon usando el siguiente procedimiento general y variando las cantidades relativas de los reactivos.

El ácido silícico se preparó siguiendo la descripción general de la patente US-A-2.574.902. Se diluyó con agua desionizada un silicato sódico disponible comercialmente de OxyChem, Dallas, Texas, que tenía un contenido de dióxido de silicio de aproximadamente 29% en peso y un contenido de óxido sódico de aproximadamente 9% en peso, hasta una concentración de dióxido de silicio de 8-9% en peso. Se regeneró a la forma hidrogenada una resina de intercambio catiónico, como Dowex HGR-W2H o Monosphere 650C, disponibles ambas de Dow Chemical Company, Midland, Michigan, mediante tratamiento con un ácido mineral siguiendo procedimientos ya establecidos. Después de la regeneración con agua desionizada, la resina se lavó para asegurar la eliminación completa del exceso de regenerante. La solución diluida de silicato se pasó después a través de una columna de la resina regenerada lavada. Se recogió el ácido silícico resultante.

50 Simultáneamente, se combinaron una cantidad apropiada de silicato sódico, agua desionizada y un polielectrolito aniónico, para formar una "composición primaria" para la reacción. Con fines comparativos, en algunos casos se omitió el polielectrolito aniónico en esta "composición primaria".

En la preparación de los nanocompuestos aniónicos se utilizaron los siguientes polielectrolitos:

55 1. Condensado de naftalenosulfonato sódico-formaldehído (NSF). Este polímero lo suministran comercialmente diversas compañías químicas, incluidas Rohn & Haas, Hampshire Chemical Corp. y Borden & Remington Corp. El polímero tiene una distribución del peso molecular muy ancha, que incluye dímero, trímero, tetrámero, etc. y oligómeros y tiene un peso molecular medio numérico, dependiendo del suministrador, de 8.000-35.000. Su viscosidad intrínseca varía de 0,036 a 0,057 dl/g y su carga aniónica es 4,1 meq/g.

60 2. Copolímero 8677 Plus (B5S189B). Copolímero de acrilamida/ácido acrílico (AcAm/AA; 1/99% en moles). Su viscosidad intrínseca es 1,2 dl/g, que corresponde a un peso molecular de 249.925 g/mol (250.000 Da). El polímero, cuando está neutralizado totalmente, tiene una carga de 13,74 meq/g.

65 3. Poli(ácido acrilamidometilpropanosulfónico) (poliAMPS), sal sódica. Este homopolímero tiene una viscosidad intrínseca de 0,51 dl/g y una carga aniónica de 4,35 meq/g.

4. Poli(acrilamida/AMPS) 50/50% en moles, sal sódica. Este copolímero tiene una viscosidad intrínseca de 0,80 dl/g y una carga aniónica de 3,33 meq/g.

ES 2 161 670 T5

Después se añadió ácido silícico recién preparado a la “composición primaria”, agitando a 30°C. Se continuó agitando durante 60 minutos después de haberse completado la adición del ácido silícico. El nanocompuesto aniónico resultante se puede usar inmediatamente o se puede almacenar hasta su uso posterior.

Después de la preparación del nanocompuesto aniónico, frecuentemente es ventajoso concentrar el producto hasta un nivel mayor de sílice. En la presente invención, esto se hizo usando una membrana semipermeable de ultrafiltración que permite el paso de agua y de electrolitos de peso molecular bajo a través de la membrana pero retiene la sílice coloidal y el polímero de peso molecular mayor. En consecuencia, compuestos con concentraciones de sílice de 5-7% en peso se pueden concentrar hasta un contenido de sílice de 10-14% en peso o más.

En los ejemplos 15 y 16, se empleó el procedimiento de síntesis alternativo y no se necesitó ninguna etapa adicional de concentración.

TABLA 1

Nanocompuestos aniónicos

Ej.	PE	Relación SiO ₂ /Na ₂ O	Sílice (% peso)	Relación PE/sílice	S _{esp} (m ² /g)	Índice “S” (%)	D _m (nm)
1	1	17,2	7,1	0,077			
2	1	17,2	7,1	0,0385			
3	ninguno	17,2	7,1	n.d.			
4	1	17,2	10	0,065			
4a	1	17,2	12	0,06			
5	ninguno	17,2	14,1	n.d.			
6	1	17,6	12	0,06	776		23,2
7	1	17,6	11	0,072	790	38,1	20,5
8	1	19,7	12	0,061		29,7	
9	1	22	12	0,066		18,1	
9a	1	22	11	0,066		26	
10	3	17,2	12	0,078			
11	4	17,2	12	0,078			
12	2	17,6	5,7	0,0264			
13	2	17,6	5,7	0,0519			
14	ninguno	17,6	5,7	n.d.			
15	1	n.d.	12,3	0,035	970	24,0	25,1
16	1	n.d.	12,1	0,035	943	28,2	19,5

PE : polielectrolito

S_{esp} : superficie específica

D_m : tamaño medio

ES 2 161 670 T5

Preparación de composiciones de fabricación estándar sintéticas

Composición de fabricación alcalina

La composición de fabricación alcalina tenía un pH de 8,1 y estaba compuesta de 70 por ciento en peso de fibras celulósicas y 30 por ciento en peso de carga y se diluyó hasta una consistencia total de 0,5% en peso usando agua de formulación sintética. Las fibras celulósicas consistían en 60% en peso de pasta kraft blanqueada de frondosas y 40% en peso de pasta kraft blanqueada de coníferas. Esta composición de fibras celulósicas se preparó a partir de hojas secas de pasta, refinadas por separado a un grado de desgote estándar canadiense (CSF) de 340 a 380. La carga fue un carbonato cálcico molido comercial suministrado en forma seca. El agua de formulación contenía 200 ppm de dureza cálcica (añadida como CaCl_2), 152 ppm de dureza magnésica (añadida como MgSO_4) y 110 ppm de alcalinidad de bicarbonato (añadida como NaHCO_3).

Composición de fabricación ácida

La composición de fabricación ácida consistía en pasta blanqueada de frondosas/coníferas con la misma relación en peso, esto es, 60/40. Los sólidos totales de la composición comprendían 92,5% en peso de fibras celulósicas y 7,5% en peso de carga. La carga fue una combinación de 2,5% en peso de dióxido de titanio y 5,0% en peso de caolín. Otros aditivos incluían alúmina, dosificada en una proporción de 44 kg (20 libras) de sustancia activa por tonelada de sólidos secos. El pH de la composición de fabricación se ajustó con ácido sulfúrico del 50% de modo que el pH de la composición de fabricación fue 4,8 después de la adición de alúmina.

Ensayo de la jarra Britt

El ensayo de la jarra Britt usó una jarra de drenaje dinámico Britt CF desarrollada por K.W. Britt, de la Universidad de Nueva York, que consta generalmente de una cámara superior de aproximadamente 1 litro de capacidad y una cámara inferior de drenaje, estando separadas ambas cámaras por un tamiz de soporte y un tamiz de drenaje. Debajo de la cámara de drenaje hay un tubo flexible que se extiende hacia abajo, equipado con una abrazadera de cierre. La cámara inferior está provista de un agitador de 5 cm y 3 paletas para crear condiciones controladas de cizalladura en la cámara superior. El ensayo se realizó siguiendo la siguiente secuencia:

TABLA 2

*Composición de fabricación alcalina
Protocolo de ensayo*

Tiempo (segundos)	Velocidad del agitador (rpm)	Acción
0	750	Comienza la cizalladura por mezclado. Se añade almidón catiónico
10	1.500	Se añade el floculante
40	750	Se reduce la cizalladura reduciendo la velocidad de mezclado
50	750	Se añade el material en micropartículas
60	750	Se abre la abrazadera del tubo para iniciar el drenaje
90	750	Se detiene el drenaje

TABLA 3

*Composición de fabricación ácida
Protocolo de ensayo*

Tiempo (segundos)	Velocidad del agitador (rpm)	Acción
0	750	Comienza la cizalladura por mezclado. Se añade almidón catiónico y alúmina
10	1.500	Se añade el floculante
40	750	Se reduce la cizalladura reduciendo la velocidad de mezclado
50	750	Se añade el material en micropartículas
60	750	Se abre la abrazadera del tubo para iniciar el drenaje
90	750	Se detiene el drenaje

En todos los casos, el almidón usado fue Solvitose N, un almidón catiónico de patata, disponible comercialmente de Nalco Chemical Company. En el caso de la composición de fabricación alcalina, el almidón catiónico se introdujo en una proporción de 24,44 kg/tonelada métrica de sólidos secos de la composición de fabricación (10 libras/tonelada) o 0,50 partes en peso por cien partes de sólidos secos de la composición de fabricación, mientras que el floculante se añadió en una proporción de 14,66 kg de producto/tonelada métrica de sólidos secos de la composición de fabricación (6 libras/tonelada) o 0,30 partes por cien partes de sólidos secos de la composición de fabricación. En el caso de la composición de fabricación ácida, la dosificación de los aditivos fue: 48,88 kg de alúmina activa/tonelada métrica de sólidos secos de la composición de fabricación (20 libras/tonelada) (esto es, 1,00 parte en peso por cien partes de sólidos secos de la composición de fabricación), 24,44 kg de almidón catiónico/tonelada métrica de sólidos secos de la composición de fabricación (10 libras/tonelada) o 0,50 partes en peso por cien partes en peso de sólidos secos de la composición de fabricación, y 14,66 kg de floculante por tonelada métrica de sólidos secos de la composición de fabricación (6 libras/tonelada) o 0,30 partes en peso por cien partes en peso de sólidos secos de la composición de fabricación.

El material drenado de la jarra Britt ("el filtrado") se recogió y diluyó con agua para proporcionar una turbiedad que pudiera ser medida convenientemente. Después se determinó la turbiedad de dicho filtrado diluido, medida en unidades nefelométricas de turbiedad (NTU). La turbiedad de dicho filtrado es inversamente proporcional al comportamiento de retención en la fabricación de papel, esto es, cuanto menor sea la turbiedad, mayor será la retención de la carga y/o finos. La turbiedad se determinó usando un turbidímetro Hach. En algunos casos, en lugar de medir la turbiedad, se determinó la transmitancia (%) de la muestra usando un fotómetro DigiDisc. La transmitancia es directamente proporcional al comportamiento de retención en la fabricación de papel, esto es, cuanto mayor sea la transmitancia, mayor será la retención.

La retención de cenizas en la primera pasada (FPAR) es una medida del grado de incorporación de la carga en la hoja formada. Se calcula a partir de la concentración de la carga en la suspensión inicial de la composición de fabricación o en la suspensión de la jarra Britt (C_1) y de la concentración de la carga en las aguas blancas resultantes de la fabricación de la hoja o en el filtrado de la jarra Britt (C_2):

$$FPAR (\%) = [(C_1 - C_2)/C_1] \times 100$$

Microscopía láser de barrido

La microscopía láser de barrido (SLM) empleada en los siguientes ejemplos se detalla en la patente de los Estados Unidos número 4.871.251 y consiste generalmente en una fuente de rayos láser, sistemas ópticos para aportar la luz incidente y recoger la luz dispersada de la composición de fabricación, un fotodiodo y un programa de análisis de las señales. Hay disponibles instrumentos comerciales de Lasentec®, Redmond, Washington.

El experimento consiste en tomar 300 ml de la suspensión que contiene las fibras de celulosa y colocarlos en un vaso mezclador apropiado. Se proporciona cizalladura a la composición mediante un agitador y un motor de velocidad variable. El agitador se coloca a una distancia fija de la ventana de la sonda para asegurar movimiento de la suspensión a través de la ventana. A continuación se indica una secuencia típica de dosificación.

ES 2 161 670 T5

TABLA 4

Microscopía láser de barrido
Protocolo de ensayo

Tiempo (minutos)	Acción
0	Comienza el mezclado. Se anota el tamaño de referencia de los flóculos
1	Se añade almidón catiónico. Se anota el cambio de tamaño de los flóculos
2	Se añade el floculante. Se anota el cambio de tamaño de los flóculos
4	Se añade el material en micropartículas. Se anota el cambio de tamaño de los flóculos
7	Se termina el experimento

El cambio de la longitud media de los flóculos presentes en la composición de fabricación está relacionado con el comportamiento de retención en la fabricación de papel, esto es, cuanto mayor sea el cambio inducido por el tratamiento, mayor será la retención. La longitud media es proporcional al tamaño de los flóculos formados y su velocidad de disminución está relacionada con la resistencia del flóculo. En todos los casos discutidos en la presente memoria, el floculante fue una poliacrilamida catiónica del 10% en moles, dosificada a una concentración de 3,78 kg/tonelada métrica (1,56 libras/tonelada) (referido a composición de fabricación absolutamente seca).

Medición de la superficie específica

La superficie específica mencionada en la presente memoria se obtiene midiendo la adsorción de una base sobre la superficie de partículas de un sol. El método se describe en Sears, *Analytical Chemistry*, 28 (12), 1.981-1.983 (1956). Como indica Iler ("The Chemistry of Silica", John Wiley & Sons, 353, 1979), es "el valor para comparar superficies específicas relativas de tamaños de partículas en un sistema dado que puede ser normalizado". Simplemente, el método implica la valoración de grupos silanol de la superficie con una solución estándar de hidróxido sódico, de una cantidad conocida (esto es, gramos) de sílice, en una solución saturada de cloruro sódico. El volumen resultante de la base de valoración se convierte a superficie específica.

Determinación del índice "S"

Otra característica de coloides en general es la cantidad de espacio ocupado por la fase dispersa. Un método para su determinación fue desarrollado primero por R. Iler y R. Dalton y se detalla en *J. Phys. Chem.*, 60 (1956), 955-957. En sistemas de sílices coloidales, se demostró que el índice S está relacionado con el grado de agregación formada en el producto. Un índice S bajo indica que un volumen mayor está ocupado por el mismo peso de sílice coloidal.

Medición del tamaño de partículas por DLS

Desde 1984 se ha usado la difusión dinámica de la luz (DLS) o la espectroscopia de correlación de fotones (PCS) para medir tamaños de partículas submicrométricas. Un primer estudio de esta técnica se encuentra en "Modern Methods of Particle Size Analysis", Wiley, Nueva York (1984). El método consiste en filtrar un volumen pequeño de la muestra a través de un filtro de membrana de 0,45 micrómetros para eliminar contaminación dispersa, como suciedad o polvo. La muestra se coloca después en una cubeta que, a su vez, se coloca en el recorrido de un haz de rayos láser dirigido hacia un foco. La luz dispersada se recoge a 90° con respecto al haz incidente y se analiza para dar el tamaño medio de partículas. En el trabajo presente se usó una unidad Coulter® N4, disponible comercialmente de Coulter Corporation, Miami, Florida.

ES 2 161 670 T5

Ejemplo 1

Se añadió ácido silícico (6,55% de sílice), cuya preparación se ha descrito anteriormente, en una cantidad de 130,1 gramos a 18,81 gramos de una “composición primaria” formada por una solución que contenía silicato sódico (10,90% en peso de SiO_2) y un polímero de condensado de naftalenosulfonato sódico-formaldehído (NSF) (4,35% en peso). Se realizó esta adición en un tiempo de media hora y a $30 \pm 0,5^\circ\text{C}$, agitando constantemente la mezcla de reacción. La solución final contenía sílice coloidal (7,1% en peso de SiO_2) y polímero NSF (0,549% en peso). La relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ fue 17,2 y la relación NSF/ SiO_2 fue 0,077.

Ejemplo 2

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1 excepto que la “composición primaria” contenía 2,175% de polímero NSF. En este caso, la relación NSF/ SiO_2 fue 0,0385.

Ejemplo 3

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1 excepto que, en este caso, la “composición primaria” no contenía polímero NSF. Esta muestra se usó como reacción “en blanco” para comparar el efecto del polímero NSF.

Los nanocompuestos aniónicos de los ejemplos 1-3 se compararon con una sílice coloidal estándar comercial, Nalco® 8671, comercializada por Nalco Chemical Company, midiendo retenciones con el ensayo de la jarra de drenaje dinámico Britt (ensayo DDJ). La actividad se determinó por el nivel de turbiedad del filtrado del ensayo DDJ y los resultados se indican en la tabla 5. Como se ilustra en la tabla 5, a una dosis de 1,1 kg de sílice/tonelada métrica, los nanocompuestos fueron más eficaces que la sílice comercial un 130, 68 y 0 por ciento en los ejemplos 1, 2 y 3, respectivamente. Igualmente, a una dosis de 2,2 kg de sílice/tonelada métrica, las mejoras respectivas fueron 69, 54 y 22 por ciento. También, los ejemplos 1 y 2 fueron más eficaces a una dosis de 2,2 kg/tonelada métrica que el producto comercial a una dosis de 4,4 kg/tonelada métrica. Así, los productos preparados que contenían un polielectrolito (ejemplos 1 y 2) demostraron mejoras mayores con respecto al producto que no contenía polielectrolito (ejemplo 3). Además, se puede ver que el nanocompuesto del ejemplo 1, que contenía una cantidad mayor de polielectrolito, fue más eficaz que el nanocompuesto del ejemplo 2.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 5

Dosificación de producto activo		Composición de fabricación alcalina (pH 7,8)				Reducción de la turbiedad (%)			
kg/ton métrica	libras/ton	Sílice comercial	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3 (blanco)	Sílice comercial	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
0,0	0,0	353	353	353	353	0,0	0,0	0,0	0,0
0,55	0,25	340	225	290	315	3,7	36,3	17,8	10,8
1,1	0,5	280	185	230	280	20,7	47,6	34,8	20,7
2,2	1,0	195	85	110	160	44,8	75,9	68,8	54,7
4,4	2,0	130				63,2			

ES 2 161 670 T5

Ejemplo 4

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1 excepto que, en este caso, el producto de la reacción se concentró a 10 y 12,0% en peso de SiO_2 usando una membrana de ultrafiltración en un dispositivo de celda agitada. La membrana empleada tenía un corte del peso molecular de 100.000 (Amicon Y-100). Como resultado de este intervalo de corte, hubo una pérdida de 23,1% en peso de polímero NSF a través de la membrana y la relación final NSF/ SiO_2 fue 0,065 para 10% en peso de sílice y 0,060 para 12% en peso de sílice.

Ejemplo 5

Se siguió el procedimiento del ejemplo 3 excepto que, en este caso, el producto de la reacción se concentró a 14,1% en peso de SiO_2 usando una membrana de ultrafiltración en un dispositivo de celda agitada. La membrana empleada tenía un corte del peso molecular de 100.000 (Amicon Y-100).

Se compararon los productos de los ejemplos 4 y 5 con una sílice coloidal estándar comercial, Nalco® 8671, midiendo retenciones con el ensayo DDJ. La actividad se determinó por el nivel de turbiedad del filtrado del ensayo DDJ y los resultados se indican en la tabla 6. La determinación del contenido de cenizas de carbonato cálcico en la composición del ensayo DDJ y en el filtrado permitió también calcular el valor de la retención de cenizas en la primera pasada (FPAR). Estos datos son proporcionales a los valores de la turbiedad y se muestran en la tabla 7.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 6

Dosificación de producto activo		Composición de fabricación alcalina (pH 7,8)				Reducción de la turbiedad (%)			
kg/ton métrica	libras/ton	Sílice comercial	Ejemplo 4 (10% sílice)	Ejemplo 4a (12% sílice)	Ejemplo 5 (blanco)	Sílice comercial	Ejemplo 4 (10% sílice)	Ejemplo 4a (12% sílice)	Ejemplo 5 (blanco)
0,0	0,0	345	345	345	345	0,0	0,0	0,0	0,0
0,55	0,25	330	268	260	330	4,3	22,3	24,6	4,3
1,1	0,5	295	223	210	260	14,5	35,4	39,1	24,6
2,2	1,0	204	155	165	215	40,9	55,1	52,2	37,7
4,4	2,0	170				50,7			

TABLA 7

Dosificación de producto activo		Composición alcalina de fabricación (pH 7,8) Retención de cenizas en la primera pasada (%)			
kg/ton métrica	libras/ton	Sílice comercial	Ejemplo 4 10% sílice	Ejemplo 4 ^a 12% sílice	Ejemplo 5 (blanco)
0,0	0,0	44,3	44,3	44,3	44,3
0,55	0,25	46,8	56,7	58,0	46,8
1,1	0,5	52,4	64,0	66,1	58,0
2,2	1,0	67,1	74,9	73,3	65,3
4,4	2,0	72,5			

Ejemplo 6

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1 añadiendo 1.621 gramos de ácido silícico a 229 gramos de una solución acuosa que contenía silicato sódico (10,89% en peso de SiO_2) y un polímero de condensado de naftalenosulfonato sódico-formaldehído (NSF) (4,46% en peso). Se realizó esta adición en un tiempo de una hora y a una temperatura de $30 \pm 0,5^\circ\text{C}$, agitando constantemente la mezcla de reacción. La solución del producto final contenía 7,1% en peso de sílice coloidal y 0,557% en peso de polímero NSF. La relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ fue 17,6 y la relación NSF/ SiO_2 fue 0,0785.

El producto de la reacción anterior se concentró después a 12,0% en peso de SiO_2 usando una membrana de ultrafiltración en un dispositivo de celda agitada. La membrana empleada tenía un corte del peso molecular de 100.000 (Amicon Y-100). Como resultado de este intervalo de corte, hubo una pérdida de 23,1% en peso de polímero NSF a través de la membrana y la relación final NSF/ SiO_2 fue 0,06.

Se determinó la superficie específica del producto, antes y después de la ultrafiltración, empleando el procedimiento de valoración de G.W. Sears, *Analytical Chemistry*, 28 (1956), pág. 1.981. Las superficies específicas obtenidas fueron 822 y 776 m^2/g , respectivamente.

Se comparó el producto del ejemplo 6 con una sílice coloidal estándar comercial, Nalco® 8671, midiendo retenciones con el ensayo DDJ. La actividad se determinó por el nivel de turbiedad del filtrado del ensayo DDJ y los resultados se indican en la tabla 8.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 8

Dosificación de producto activo		Composición de fabricación alcalina (pH 7,8) Turbiedad del filtrado DDJ / 3 NTU			Reducción de la turbiedad (%)		
kg/ton métrica	libras/ton	Sílice comercial	Ejemplo 6 12%	Ejemplo 4a 12,00%	Sílice comercial	Ejemplo 6 12%	Ejemplo 4a 12%
0,0	0,0	351	351	351	0,0	0,0	0,0
0,55	0,25	340	292	308	3,1	16,8	12,3
1,1	0,5	285	220	260	18,8	37,3	25,9
2,2	1,0	220	150	145	37,3	57,3	58,7
4,4	2,0	155					

Dosificación de producto activo		Composición de fabricación ácida (pH 4,8) Turbiedad del filtrado DDJ / 3 NTU			Reducción de la turbiedad (%)		
kg/ton métrica	libras/ton	Sílice comercial	Ejemplo 6 12%	Ejemplo 4a 12,00%	Sílice comercial	Ejemplo 6 12%	Ejemplo 4a 12%
0,0	0,0	394	394	394	0,0	0,0	0,0
0,55	0,5	330			16,2		
2,2	1,0	355	315	255	9,9	20,0	35,3
4,4	2,0	295	295	215	25,1	35,3	45,4
6,6	3,0	280	280	150	28,9	51,0	49,0
8,8	4,0	230	230	170	41,6	49,2	56,8

ES 2 161 670 T5

Ejemplo 7

En una preparación a más escala, similar a la del ejemplo 6, se añadieron 1.490 kg de ácido silícico (5,91% de SiO₂) a 190 kg de una solución acuosa que contenía silicato sódico (10,89% como SiO₂) y polímero NSF (4,49% en peso). La solución del producto final contenía 6,47% en peso de sílice coloidal (como SiO₂) y 0,508% en peso de polímero NSF. La relación SiO₂/Na₂O fue 17,6 y la relación NSF/SiO₂ fue 0,0785.

El producto de la reacción anterior se concentró después a 11,0% en peso de SiO₂ usando una membrana de ultrafiltración en un dispositivo de circulación tubular. La membrana empleada tenía un corte del peso molecular de 10.000. Como resultado de este intervalo de corte, hubo una pérdida de 6,5% en peso de polímero NSF a través de la membrana y la relación final NSF/SiO₂ fue 0,072.

Ejemplo 8

En este caso, se incrementó la relación de ácido silícico a silicato sódico para dar una relación SiO₂/Na₂O de 19,7. Se añadieron 1.509 gramos de ácido silícico (6,59% en peso como SiO₂) a 169,4 gramos de una solución acuosa que contenía silicato sódico (12,04% en peso como SiO₂) y polímero NSF (4,60% en peso). Se realizó esta adición en un período de una hora y a 30±0,5°C, agitando constantemente la mezcla de reacción. La solución del producto final contenía 7,14% en peso de sílice coloidal (como SiO₂) y 0,465% en peso de polímero NSF. La relación SiO₂/Na₂O fue 19,7 y la relación NSF/SiO₂ fue 0,065.

El producto de la reacción anterior se concentró después a 12,0% en peso de SiO₂ usando una membrana de ultrafiltración en un dispositivo de celda agitada. La membrana empleada tenía un corte del peso molecular de 10.000. Como resultado de este intervalo de corte, hubo una pérdida de 7,2% en peso de polímero NSF a través de la membrana y la relación final NSF/SiO₂ fue 0,061.

Ejemplo 9

En este caso, se hizo un incremento adicional de la relación SiO₂/Na₂O a 22,0. Se añadieron 1.546 gramos de ácido silícico (6,55% en peso como SiO₂) a 135,7 gramos de una solución acuosa que contenía silicato sódico (13,4% en peso como SiO₂) y polímero NSF (5,77% en peso). Se realizó esta adición en un tiempo de una hora y a 30±0,5°C, agitando constantemente la mezcla de reacción. La solución del producto final contenía 7,10% en peso de sílice coloidal (como SiO₂) y 0,465% en peso de polímero NSF. La relación SiO₂/Na₂O fue 22,0 y la relación NSF/SiO₂ fue 0,0655.

El producto de la reacción anterior se concentró después a 11,0 y 12,0% en peso de SiO₂ usando una membrana de ultrafiltración en un dispositivo de celda agitada. La membrana empleada tenía un corte del peso molecular de 10.000. Como resultado de este intervalo de corte, hubo una pérdida de 7,2% en peso de polímero NSF a través de la membrana y la relación final NSF/SiO₂ fue 0,066 en los dos casos.

TABLA 9

*Resultados de la microscopía láser de barrido
Composición de fabricación ácida*

Compuesto	Delta máxima (micrómetros) (2 libras producto activo/ton) (4,4 kg/ton métrica)	Mejora con respecto a la sílice Nalco® 8671 (%)
Sílice comercial (8671)	13,7	
Ejemplo 7	32,3	136
Ejemplo 8	44,9	228
Ejemplo 9 (12%)	50,9	272
Ejemplo 9a (11%)	41,6	204
Bentonita	29,9	118

ES 2 161 670 T5

Los datos de la tabla 9 se obtuvieron midiendo el incremento del tamaño relativo (longitud media) de los flóculos tras la adición de los nanocompuestos de cada uno de los ejemplos después de la adición de un floculante catiónico. En el experimento, se dejó un tiempo suficiente (45 segundos a dos minutos) para que el flóculo formado por el polímero catiónico se degradara por la acción de cizalladura del agitador de mezclado. En ese tiempo, se añadió el nanocompuesto del ejemplo a la composición de fabricación y se observó un incremento adicional del tamaño de los flóculos. El cambio máximo del tamaño de los flóculos, antes de que ocurriera la degradación de la estructura de los flóculos inducida por el material en micropartículas debido a la agitación (indicado como “Delta máxima”), se midió en función de la concentración de la sílice comercial y de la bentonita así como de los nanocompuestos de los ejemplos. Cuanto mayor sea este incremento de la longitud media, más eficiente será el material en micropartículas de retener los componentes de la composición de fabricación en un proceso de fabricación de papel.

La mejora en porcentaje con respecto a la sílice Nalco® 8671 se calculó con la fórmula siguiente:

$$(A - B)/B$$

A = cambio de la longitud media de los flóculos (producto)

B = cambio de la longitud media de los flóculos (Nalco® 8671)

Como se indica en la tabla 9, las muestras de nanocompuestos fueron 136 a 272% más eficaces que la sílice comercial bajo estas condiciones de composición de fabricación ácida. También fueron más activas que la muestra de bentonita, que también se usó como material en micropartículas.

Ejemplo 10

En este ejemplo, se usó la sal sódica de un homopolímero de ácido acrilamidometilpropanosulfónico (AMPS; polielectrolito 3) para formar un nanocompuesto con sílice coloidal.

Se preparó una solución de 6,55% en peso de ácido silícico como se ha descrito anteriormente. Se añadieron 130 gramos de esta solución a 16,56 gramos de una solución acuosa que contenía silicato sódico (12,41% en peso como SiO₂) y polímero AMPS (4,98% en peso). Se realizó la adición en un tiempo de media hora y a 30±0,5°C, agitando constantemente la mezcla de reacción. La solución del producto final contenía 7,2% en peso de sílice coloidal (como SiO₂) y 0,563% en peso de polímero AMPS. La relación (poliAMPS)/SiO₂ fue 0,0780.

El producto de la reacción anterior se concentró después a 12,09% en peso de SiO₂ usando una membrana de ultrafiltración en un dispositivo de celda agitada.

Ejemplo 11

Se empleó un copolímero de AMPS sódico y acrilamida (50/50% en moles) (polielectrolito 4) para formar un nanocompuesto con sílice coloidal siguiendo el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 10.

Se ensayaron los productos de los ejemplos 10 y 11 en una composición de fabricación estándar alcalina midiendo retenciones con el ensayo DDJ. La actividad se determinó por el nivel de turbiedad del filtrado del ensayo DDJ y los resultados se indican en la tabla 10.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 10

Dosificación de producto activo		Composición de fabricación alcalina (pH 7,8) Turbiedad del filtrado DDJ / 3 NTU			Reducción de la turbiedad (%)		
kg/ton métrica	libras/ton	Sílice comercial	Ejemplo 10 12%	Ejemplo 11 12%	Sílice comercial	Ejemplo 10 12%	Ejemplo 11 12%
0,0	0,0	298	298	298	0,0	0,0	0,0
0,55	0,25	285	275	225	4,3	7,7	24,5
1,1	0,5	238	220	195	20,1	26,2	34,6
2,2	1,0	205	145	135	31,2	51,3	54,7
4,4	2,0	163			45,3		

ES 2 161 670 T5

Ejemplo 12

Se añadieron 122,4 de ácido silícico (4,90% como sílice), cuya preparación se ha descrito anteriormente, a 7,25 gramos de una “composición primaria” formada por una solución acuosa que contenía silicato sódico (19,25% en peso como SiO_2) y 2,7% en peso de un copolímero de acrilamida/ácido acrílico (1/99% en moles) (sal sódica) (polielectrolito 2). Se realizó esta adición en un tiempo de media hora y a $30 \pm 0,5^\circ\text{C}$, agitando constantemente la mezcla de reacción. La solución del producto final contenía 5,7% en peso de sílice coloidal (como SiO_2) y 0,151% en peso del polielectrolito 2. La relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ fue 17,6 y la relación (polielectrolito 2)/ SiO_2 fue 0,0264.

Ejemplo 13

Se siguió el procedimiento del ejemplo 12 excepto que, en este caso, la “composición primaria” contenía 3,67% en peso de polielectrolito 2. La relación (polielectrolito 2)/ SiO_2 fue 0,0519.

Ejemplo 14

Se siguió el procedimiento del ejemplo 12 excepto que, en este caso, la “composición primaria” no contenía polielectrolito 2. Se usó esta muestra como reacción “en blanco” para comparar el efecto del polielectrolito 2.

Se compararon los productos de los ejemplos 12-14 con una sílice coloidal estándar comercial, Nalco® 8671, midiendo retenciones con el ensayo DDJ. La actividad se determinó por el nivel de turbiedad del filtrado del ensayo DDJ y estos resultados se indican en la tabla 11.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 11

Dosificación de producto activo		Composición de fabricación alcalina (pH 7,8)				Reducción de la turbiedad (%)			
kg/t métrica	libras/ton	Sílice comercial	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14 (blanco)	Sílice comercial	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14 (blanco)
0,0	0,0	344	344	344	344	0,0	0,0	0,0	0,0
0,55	0,25		305	330	300		11,3	4,1	12,8
1,1	0,5	325	230	250	290	5,5	33,1	27,3	15,7
2,2	1,0	220	170	145	225	36,0	50,6	57,8	34,6
4,4	2,0	170	120		160	50,6	65,1		53,5

ES 2 161 670 T5

A continuación se describen ejemplos de un procedimiento alternativo de síntesis que emplea una resina ácida débil de intercambio iónico, junto con datos de comportamiento de los productos finales.

5 Ejemplo 15

Primero se convirtió una resina ácida débil de intercambio iónico (IRC 84, de Rohm & Haas) en forma hidrogenada a su forma sódica y después se añadió una solución de ácido clorhídrico del 5% para convertir un 75% de la resina a su forma hidrogenada (quedando el 25% restante en forma sódica). Después se añadió un volumen dado (470 ml) de la resina húmeda, que contenía 1.137 miliequivalentes en forma hidrogenada, a un matraz de resina de 2 litros. El matraz estaba equipado con agitador, pantallas deflectoras y un electrodo de pH para seguir el cambio de la concentración de ion sodio. Se añadieron después al matraz la resina IRC 84 y 447 gramos de agua desionizada. Se añadieron al matraz de resina, en un tiempo de 13 minutos, una mezcla de silicato sódico (1.197 meq; 120,9 gramos como SiO₂) y un polianión (polielectrolito 1) (4,23 gramos) en forma de solución de silicato del 20% (604,4 gramos en total). La concentración total de SiO₂ fue aproximadamente 11,5% en el matraz y el pH de la solución que contenía la resina se incrementó de 7,5 a 11,1 después de la adición de la solución de silicato/NSF. Se siguió después el cambio del pH con el tiempo. Después de dos horas, el pH disminuyó de 11,1 a 9,8 y la solución se separó de la resina por filtración.

20 Ejemplo 16

Se siguió el mismo procedimiento usado en el ejemplo 16 excepto que se terminó la reacción a un pH de 10,0 después de 80 minutos de reacción.

TABLA 12

*Resultados de la microscopía láser de barrido
Composición de fabricación alcalina*

Compuesto	Delta máxima (micrómetros) (4,4 kg producto/ton métrica) (2 libras producto/ton)	Mejora con respecto a la sílice Nalco® 8671 (%)
Nalco 8671	12,8	
Ejemplo 15	58,9	360
Ejemplo 16	53,4	317

Los resultados de la tabla 12 se obtuvieron usando microscopía láser de barrido (SLM) y se analizaron de la misma manera descrita anteriormente en el ejemplo 9. Los nanocompuestos producidos por el proceso alternativo de sílice mostraron mejor comportamiento que los nanocompuestos del ejemplo 9.

Ejemplo comparativo

Además de los resultados indicados anteriormente para la preparación de sílice coloidal en presencia de polielectrolitos, el comportamiento de una sílice coloidal preformada también puede ser mejorado por adición de un polielectrolito a la sílice después de su síntesis.

A 87,47 gramos de una sílice coloidal comercial (Nalco® 8671) se añadieron 9,72 gramos de agua desionizada y 2,82 gramos de una solución del polielectrolito 1 que contenía 1,01 gramos del polímero NSF. La mezcla resultante contenía 13,0% en peso de sílice y tenía una relación polielectrolito/sílice de 0,077.

Se realizó después el ensayo DDJ con una composición de fabricación alcalina comparando el producto mezclado, la sílice no mezclada, y un experimento en el que la sílice y el polielectrolito NSF se añadieron por separado pero simultáneamente a la DDJ. El producto mezclado fue más eficiente en su comportamiento de retención que la sílice comercial y que los componentes añadidos por separado.

Tabla 13

Dosificación de producto activo		Composición de fabricación alcalina (pH 7,8) Turbiedad del filtrado DDJ / 3 NTU			Reducción de la turbiedad (%)		
kg/ton métrica	libras/ton	Sílice comercial	Ejemplo comparativo	Sílice comercial + PE NSF por separado	Sílice comercial	Ejemplo comparativo	Sílice comercial + PE NSF por separado
0,0	0,0	392	392	392	0,0	0,0	0,0
0,55	0,25	365	330		6,9	15,8	
1,1	0,5	340	282	343	13,3	28,1	125
2,2	1,0	241	193	216	38,5	50,8	44,9
3,3	1,5	183	122	168	53,3	68,9	57,1
4,4	2,0	145			63,0		

ES 2 161 670 T5

Los datos de la tabla 13 ilustran la mejora observada cuando se usa una mezcla preformada de sílice coloidal y polielectrolito 1 frente a sílice sola o frente la adición por separado de sílice y polielectrolito. Esta es una evidencia adicional de que se forma un complejo o compuesto entre el polielectrolito y la sílice y de que el efecto observado no es simplemente un efecto aditivo entre los dos componentes.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un método de producir un nanocompuesto aniónico para su uso como adyuvante de retención y drenaje en la fabricación de papel, método que comprende las etapas de:

- (a) proporcionar una solución de silicato sódico,
- (b) añadir un polielectrolito aniónico a la solución de silicato sódico, en el que el polielectrolito aniónico tiene un peso molecular de 500 a 1.000.000, y
- (c) combinar con ácido silícico la solución de silicato sódico que contiene el polielectrolito aniónico, en el que el ácido silícico se combina con la solución de silicato sódico que contiene el polielectrolito aniónico añadiendo el ácido silícico a la solución o en el que el ácido silícico se combina con la solución que contiene el polielectrolito aniónico generando *in situ* el ácido silícico añadiendo una solución de silicato sódico, que también contiene un polielectrolito aniónico, o los dos se pueden añadir por separado, a una resina ácida débil de intercambio iónico en forma hidrogenada.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polielectrolito aniónico se selecciona del grupo que consiste en polisulfonatos, poliacrilatos y polifosfonatos.

3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el polielectrolito aniónico es un condensado de naftalenosulfonato-formaldehído.

4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polielectrolito aniónico tiene una densidad de carga de 1 a 13 miliequivalentes/gramo.

5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polielectrolito aniónico se añade a la solución de silicato sódico en una cantidad de 0,5 a 15% en peso, basado en la concentración total final de sílice.

6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación de polielectrolito a sílice total es 0,5 a 15%.

7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación de polielectrolito aniónico a sílice total es 0,5 a 10%.

8. Un método de incrementar la retención y drenaje en la fabricación de papel, método que comprende las etapas de:

- (a) formar una suspensión acuosa de una composición celulósica de fabricación de papel,
- (b) añadir a la suspensión un polímero seleccionado del grupo que consiste en flocculantes catiónicos, aniónicos, no iónicos y anfóteros,
- (c) añadir a la suspensión un nanocompuesto aniónico obtenido por el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7,
- (d) drenar la suspensión para formar una hoja y
- (e) secar la hoja.

9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el nanocompuesto aniónico se añade a la suspensión en una cantidad de 0,0025 a 1%.

10. El método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que se añade a la suspensión por lo menos un coagulante.

11. El método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que se añade a la suspensión por lo menos un almidón.