

REPUBLICA DE COLOMBIA

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

18
INVENTARIO
PCT

PATENTE DE INVENCION

10-41901
EXPEDIENTE No. 10-41901

Contiene los documentos relativos a la solicitud de registro de:

Título: PREFLOCULACION DE RELLENO CONTROLABLE
AL USAR UN SISTEMA DE POLIMERO DUAL.

Clase: de la Clasificación Internacional de Niza

Solicitante : NALCO COMPANY.

De ILLINOIS, USA.

Apoderado: MAURICIO JARAMILLO

Bogotá, D.C., Abril de 2010

Cms
12-04-2010

Pendiente Pct
E.R. OP. 17594

PETITO		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO	
		No. 10-041901- -00000-0000	
		Fecha: 2010-04-12 16:31:27 Dep. 2020 DIR NULVASCH	
		Tra. 11 PATENTELIYII Lve. 378 FASE NACIONAL	
		Act. 411 PRESENTACION Folios: 73	
FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCIÓN			
PCT			
ENTRADA EN FASE NACIONAL			
SOLICITUD DE :			
☒ Patente de Invención.		☐ Patente de Modelo de Utilidad	
☒ Capitulo I		☐ Capitulo II	
2 SOLICITANTE (71)	Nombre: NALCO COMPANY		IDENTIFICACION
	Dirección: 1601 WEST DIEHL ROAD, NAPERVILLE, ILLINOIS 60563-1198 (ESTADOS UNIDOS DE AMERICA)		C.C. ☐ NIT ☐
	Teléfono: Fax:		C.E. ☐ Otro ☐
	E-Mail:		Número
	Domicilio: ESTADOS UNIDOS DE AMERICA		
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: MAURICIO JARAMILLO CAMPUZANO		IDENTIFICACIÓN
	Dirección: CPA. 911b. 73-24, BOGOTA COLOMBIA		C.C. ☒ NIT ☐
	Teléfono: 310 7055 Fax: 310 6657		C.E. ☐ Otro ☐
	E-Mail: mjaramillo@gpclegal.com		Número 30.421.942 TP 74.555 C.S.J.
4 INVENTOR (ES) (72)	Nombre: Weiguo CHENG Ross T. GRAY		
	Dirección: 4 Huntington Circle, Apt. 16, Naperville, Illinois 60540, 2006 Arbor Falls Drive, Plainfield, Illinois 60586		C.C. ☐ NIT. ☐
	Domicilio: ESTADOS UNIDOS DE AMERICA		
PTC (86) Solicitud internacional No. PCT/US2008/076167 Fecha 12/09/2008 Publicación Internacional No. WO/2009/036271 A1 Fecha 9/03/2009			
6 TITULO (54) PREFLOCULACION DE RELLENO CONTROLABLE AL USAR UN SISTEMA DE POLIMERO DUAL			
7 Clasificación Internacional (51) D21H 17/69 (2006.01), D21H 17/67 (2006.01), D21H 17/68 (2006.01), D21H 21/18 (2006.01)			
8 Prioridad		(33) País de Origen	(32) Fecha
SI ☒ NO ☐		ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	12/09/2007
			(31) Número de Solicitud 11/854,044
9 Comprobante de pago No. Fecha:			
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.			

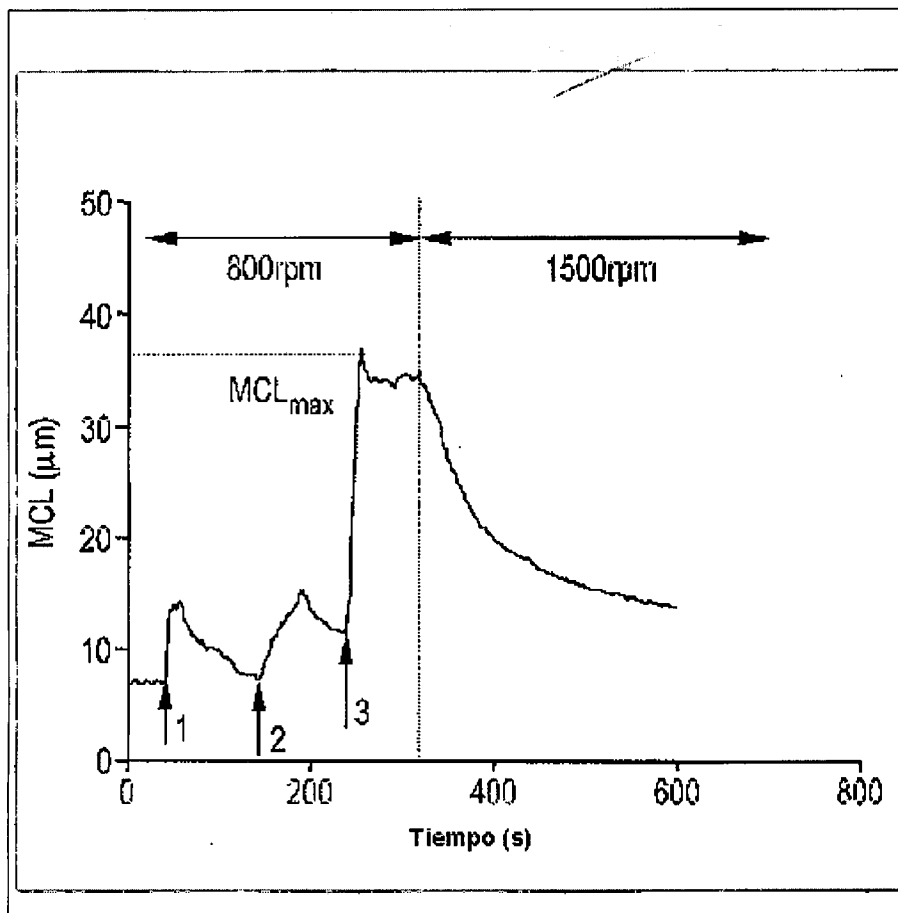
10

Anexos

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☒ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☒ Poderes, si fuere el caso. *EXP: 09-17594*
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud internacional (resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA)
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☒ Arte final 12 x 12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional

11

FIGURA CARACTERISTICA:



12

solicito la concesión de la patente

NOMBRE: MAULICIO JAFAMILLO CAMPUZANO

FIRMA:

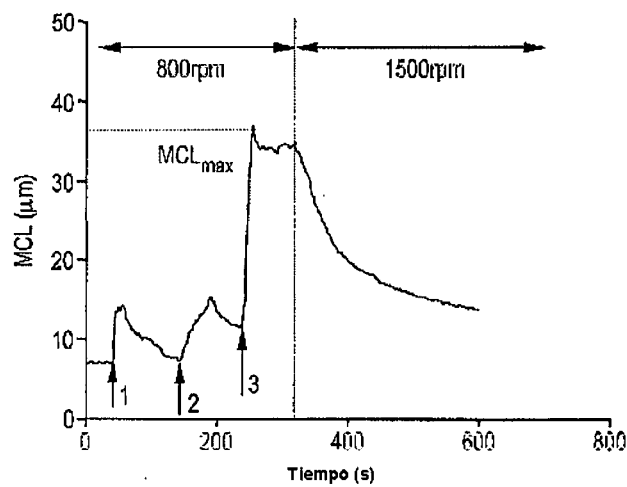
C.C. 80.421.942 de Usaquén T.P. 74.555 C.S.J.

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

 SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACION SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N. De solicitud : (22) fecha de solicitud : (30) prioridad (31) No. Prioridad (32) fecha 1: 11/854,044 - 12/09/2007 - US (33) país ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	(51) Int. Cl: D21H 17/69 (2006.01), D21H 17/67 (2006.01), D21H 17/68 (2006.01), D21H 21/18 (2006.01) (71) Solicitante (s) NALCO COMPANY (72) Inventor (es) Weiguo CHENG Ross T. GRAY (74) Apoderado: MAUFICIO JAFAMILLO CAMPUZANO
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 12.04.2010 (86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: 12/09/2008 No. De solicitud: PCT/US2008/076167	(87) publicación internacional fecha (dd/mm/aa): 19/03/2009 N. publicación: WO/2009/036271
(54) Titulo: PREFLOCULACION DE RELLENO CONTROLABLE AL USAR UN SISTEMA DE POLIMERO DUAL	

RESUMEN

Se describe un método para preparar una dispersión estable de partículas de relleno floculadas para uso en los procesos para la fabricación de papel que comprende la adición secuencial de agentes floculantes de peso molecular alto y bajo a una dispersión acuosa de partículas de relleno seguido por el corte de los flóculos de relleno resultantes al tamaño de la partícula deseada lo que resulta en flóculos de relleno resistentes al corte con una distribución de tamaño definida y controlable.



(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
19 March 2009 (19.03.2009)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2009/036271 A1

(51) International Patent Classification:

D21H 17/69 (2006.01) **D21H 17/65** (2006.01)
D21H 17/67 (2006.01) **D21H 21/18** (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/US2008/076167

(22) International Filing Date:

12 September 2008 (12.09.2008)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

11/854,044 12 September 2007 (12.09.2007) US

(71) Applicant (for all designated States except US): **NALCO COMPANY** [US/US]; 1601 W. Diehl Road, Naperville, Illinois 60563-1198 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **CHENG, Weiguo** [CN/US]; 4 Huntington Circle, Apt. 16, Naperville, Illinois 60540 (US). **GRAY, Ross T.** [US/US]; 2006 Arbor Fall Drive, Plainfield, Illinois 60586 (US).

(74) Agents: **MARTIN, Michael B.** et al.; Nalco Company, 1601 W. Diehl Road, Naperville, Illinois 60563-1198 (US).

(51) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BE, BG, EH, EF, EW, EY, EZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): APIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, EG, EE, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GE, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MP, NE, SH, TD, TG).

Declarations under Rule 4.17:

— as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii))

[Continued on next page]

(54) Title: CONTROLLABLE FILLER PREFLOCCULATION USING A DUAL POLYMER SYSTEM

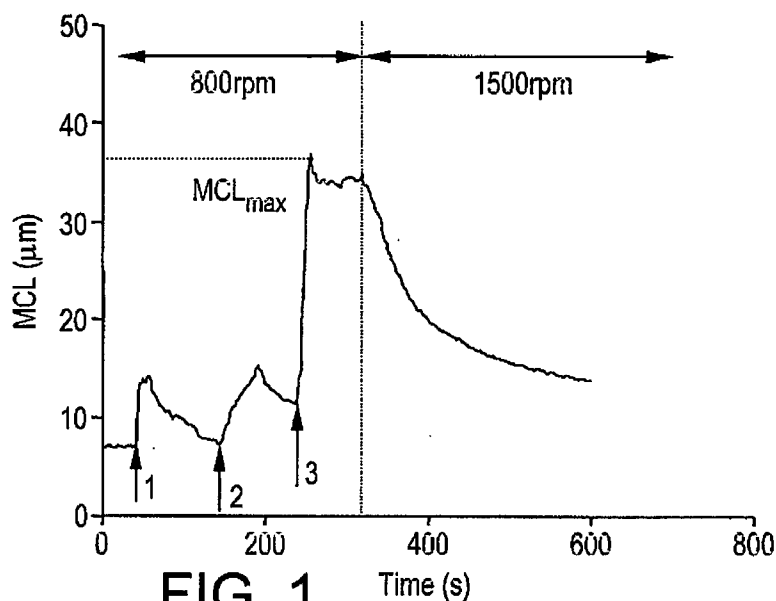


FIG. 1

(57) Abstract: A method of preparing a stable dispersion of flocculated filler particles for use in papermaking processes comprises sequential addition of high and low molecular weight flocculating agents to an aqueous dispersion of filler particles followed by shearing of the resultant filler flocs to the desired particle size resulting in shear resistant filler flocs with a defined and controllable size distribution.



- as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii))
- of inventorship (Rule 4.17(iv))
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

Published:

- with international search report

CONTROLLABLE FILLER PREFLOCCULATION USING A DUAL POLYMER SYSTEM

TECHNICAL FIELD

5 This invention relates to the preflocculation of fillers used in papermaking, particularly, the production of shear resistant filler flocs with a defined and controllable size distribution at high filler solids is disclosed.

BACKGROUND OF THE INVENTION

10

Increasing the filler content in printing and writing papers is of great interest for improving product quality as well as reducing raw material and energy costs. However, the substitution of cellulose fibers with fillers like calcium carbonate and clay reduces the strength of the finished sheet. Another problem when the filler content is increased is an increased difficulty
15 of maintaining an even distribution of fillers across the three-dimensional sheet structure. An approach to reduce these negative effects of increasing filler content is to preflocculate fillers prior to their addition to the wet end approach system of the paper machine.

The term preflocculation means the modification of filler particles into agglomerates through treatment with coagulants and/or flocculants. The flocculation treatment and shear
20 forces of the process determine the size distribution and stability of the flocs prior to addition to the paper stock. The chemical environment and high fluid shear rates present in modern high-speed papermaking require filler flocs to be stable and shear resistant. The floc size distribution provided by a preflocculation treatment should minimize the reduction of sheet strength with increased filler content, minimize the loss of optical efficiency from the filler particles, and
25 minimize negative impacts on sheet uniformity and printability. Furthermore, the entire system must be economically feasible.

Therefore, the combination of high shear stability and sharp particle size distribution is vital to the success of filler preflocculation technology. However, filler flocs formed by a low molecular weight coagulant alone, including commonly used starch, tend to have a relatively
30 small particle size that breaks down under the high shear forces of a paper machine. Filler flocs formed by a single high molecular weight flocculant tend to have a broad particle size distribution that is difficult to control, and the particle size distribution gets worse at higher filler solids levels, primarily due to the poor mixing of viscous flocculant solution into the slurry. Accordingly, there is an ongoing need for improved preflocculation technologies.

SUMMARY OF THE INVENTION

This invention is a method of preparing a stable dispersion of flocculated filler particles having a specific particle size distribution for use in papermaking processes comprising a) providing an aqueous dispersion of filler particles; b) adding a first flocculating agent to the dispersion in an amount sufficient to mix uniformly in the dispersion without causing significant flocculation of the filler particles; c) adding a second flocculating agent to the dispersion in an amount sufficient to initiate flocculation of the filler particles in the presence of the first flocculating agent; and d) optionally shearing the flocculated dispersion to provide a dispersion of filler flocs having the desired particle size.

This invention is also a method of making paper products from pulp comprising forming an aqueous cellulosic papermaking furnish, adding an aqueous dispersion of filler flocs prepared as described herein to the furnish, draining the furnish to form a sheet and drying the sheet. The steps of forming the papermaking furnish, draining and drying may be carried out in any conventional manner generally known to those skilled in the art.

This invention is also a paper product incorporating the filler flocs prepared as described herein.

The preflocculation process of this invention introduces a viscous flocculant solution into an aqueous filler slurry having a high solids content without causing significant flocculation by controlling surface charge of the filler particles. This allows the viscous flocculant solution to be distributed evenly throughout the high solids slurry. The second component, which is much less viscous than the flocculant solution, is introduced to the system to form stable filler flocs. This second component is a polymer with lower molecular weight and opposite charge compared to the flocculant. Optionally, a microparticle can be added as a third component to provide additional flocculation and narrow the floc size distribution. The floc size distribution is controlled by applying extremely high shear for a sufficient amount of time to degrade the floc size to the desired value. After this time, the shear rate is lowered and the floc size is maintained. No significant reflocculation occurs.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figure 1 shows a typical MCL time resolution profile recorded by Lasentec® S400 FERM. At point one, the first flocculating agent is introduced into the slurry and the MCL increases then quickly decreases under 300 rpm mixing speed, indicating that the filler flocs are not stable under the shear. At point two, the second flocculating agent is introduced, and the MCL also increases then decreases slightly under 300 rpm mixing. At point three, a microparticle is introduced and the MCL increases sharply then reaches a plateau, indicating that the filler flocs are stable under 300 rpm mixing. Once the shear is raised to 1500 rpm, MCL starts to decrease.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The fillers useful in this invention are well known and commercially available. They typically would include any inorganic or organic particle or pigment used to increase the opacity or brightness, reduce the porosity, or reduce the cost of the paper or paperboard sheet. Representative fillers include calcium carbonate, kaolin clay, talc, titanium dioxide, alumina trihydrate, barium sulfate, magnesium hydroxide, and the like. Calcium carbonate includes ground calcium carbonate (GCC) in a dry or dispersed slurry form, chalk, precipitated calcium carbonate (PCC) of any morphology, and precipitated calcium carbonate in a dispersed slurry form. The dispersed slurry forms of GCC or PCC are typically produced using polyacrylic acid polymer dispersants or sodium polyphosphate dispersants. Each of these dispersants imparts a significant anionic charge to the calcium carbonate particles. Kaolin clay slurries may also be dispersed using polyacrylic acid polymers or sodium polyphosphate.

In an embodiment, the fillers are selected from calcium carbonate and kaolin clay and combinations thereof.

In an embodiment, the fillers are selected from precipitated calcium carbonate, ground calcium carbonate and kaolin clay, and mixtures thereof.

The first flocculating agent is preferably a cationic polymeric flocculant when used with cationically charged fillers and anionic when used with anionically charged fillers. However, it can be anionic, nonionic, zwitterionic, or amphoteric as long as it will mix uniformly into a high solids slurry without causing significant flocculation.

As used herein, "without causing significant flocculation" means no flocculation of the filler in the presence of the first flocculating agent or the formation of flocs which are smaller

than those produced upon addition of the second flocculating agent and unstable under conditions of moderate shear. Moderate shear is defined as the shear provided by mixing a 300 ml sample in a 600 ml beaker using an IFLA RE16 stirring motor at 800 rpm with a 5 cm diameter, four-bladed, turbine impeller. This shear should be similar to that present in the approach system of a modern paper machine.

Suitable flocculants generally have molecular weights in excess of 1,000,000 and often in excess of 5,000,000.

The polymeric flocculant is typically prepared by vinyl addition polymerization of one or more cationic, anionic or nonionic monomers, by copolymerization of one or more cationic monomers with one or more nonionic monomers, by copolymerization of one or more anionic monomers with one or more nonionic monomers, by copolymerization of one or more cationic monomers with one or more anionic monomers and optionally one or more nonionic monomers to produce an amphoteric polymer or by polymerization of one or more zwitterionic monomers and optionally one or more nonionic monomers to form a zwitterionic polymer. One or more zwitterionic monomers and optionally one or more nonionic monomers may also be copolymerized with one or more anionic or cationic monomers to impart cationic or anionic charge to the zwitterionic polymer. Suitable flocculants generally have a charge content of less than 80 mole percent and often less than 40 mole percent.

While cationic polymer flocculants may be formed using cationic monomers, it is also possible to react certain nonionic vinyl addition polymers to produce cationically charged polymers. Polymers of this type include those prepared through the reaction of polyacrylamide with dimethylamine and formaldehyde to produce a Mannich derivative.

Similarly, while anionic polymer flocculants may be formed using anionic monomers, it is also possible to modify certain nonionic vinyl addition polymers to form anionically charged polymers. Polymers of this type include, for example, those prepared by the hydrolysis of polyacrylamide.

The flocculant may be prepared in the solid form, as an aqueous solution, as a water-in-oil emulsion, or as a dispersion in water. Representative cationic polymers include copolymers and terpolymers of (meth)acrylamide with dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEM), dimethylaminoethyl acrylate (DMAEA), diethylaminoethyl acrylate (DEAEA), diethylaminoethyl methacrylate (DEAEM) or their quaternary ammonium forms made with dimethyl sulfate, methyl chloride or benzyl chloride. Representative anionic polymers include copolymers of acrylamide with sodium acrylate and/or 2-acrylamido 2-methylpropane sulfonic

acid (AMPS) or an acrylamide homopolymer that has been hydrolyzed to convert a portion of the acrylamide groups to acrylic acid.

In an embodiment, the flocculants have a RSV of at least 3 dL/g.

In an embodiment, the flocculants have a RSV of at least 10 dL/g.

5 In an embodiment, the flocculants have a RSV of at least 15 dL/g.

As used herein, "RSV" stands for reduced specific viscosity. Within a series of polymer homologs which are substantially linear and well solvated, "reduced specific viscosity (RSV)" measurements for dilute polymer solutions are an indication of polymer chain length and average molecular weight according to Paul J. Flory, in "Principles of Polymer Chemistry", Cornell
10 University Press, Ithaca, NY, 1953, Chapter VII, "Determination of Molecular Weights", pp. 266-316. The RSV is measured at a given polymer concentration and temperature and calculated as follows:

$RSV = [(\eta/\eta_0) - 1]/c$ where η = viscosity of polymer solution, η_0 = viscosity of solvent at the same temperature and c = concentration of polymer in solution.

15 The units of concentration "c" are (grams/100 ml or g/deciliter). Therefore, the units of RSV are dL/g. Unless otherwise specified, a 1.0 molar sodium nitrate solution is used for measuring RSV. The polymer concentration in this solvent is 0.045 g/dL. The RSV is measured at 30°C. The viscosities η and η_0 are measured using a Cannon Ubbelohde semi-micro dilution viscometer, size 75. The viscometer is mounted in a perfectly vertical position in a constant
20 temperature bath adjusted to $30 \pm 0.02^\circ\text{C}$. The typical error inherent in the calculation of RSV for the polymers described herein is about 0.2 dL/g. When two polymer homologs within a series have similar RSV's that is an indication that they have similar molecular weights.

As discussed above, the first flocculating agent is added in an amount sufficient to mix uniformly in the dispersion without causing significant flocculation of the filler particles. In an
25 embodiment, the first flocculating agent dose is between 0.2 and 6.0 lb/ton of filler treated. In an embodiment, the flocculant dose is between 0.4 and 3.0 lb/ton of filler treated. For purposes of this invention, "lb/ton" is a unit of dosage that means pounds of active polymer (coagulant or flocculant) per 2,000 pounds of filler.

The second flocculating agent can be any material that can initiate the flocculation of
30 filler in the presence of the first flocculating agent. In an embodiment, the second flocculating agent is selected from microparticles, coagulants, polymers having a lower molecular weight than the first flocculating agent and mixtures thereof.

Suitable microparticles include siliceous materials and polymeric microparticles. Representative siliceous materials include silica based particles, silica microgels, colloidal silica,

silica sols, silica gels, polysilicates, cationic silica, aluminosilicates, polyaluminosilicates, borosilicates, polyborosilicates, zeolites, and synthetic or naturally occurring swelling clays. The swelling clays may be bentonite, hectorite, smectite, montmorillonite, nontronite, saponite, saucanite, mormite, attapulgite, and sepiolite.

5 Polymeric microparticles useful in this invention include anionic, cationic, or amphoteric organic microparticles. These microparticles typically have limited solubility in water, may be crosslinked, and have an unswollen particle size of less than 750 nm.

 Anionic organic microparticles include those described in US 6,524,439 and made by hydrolyzing acrylamide polymer microparticles or by polymerizing anionic monomers as
10 (meth)acrylic acid and its salts, 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonate, sulfoethyl-(meth)acrylate, vinylsulfonic acid, styrene sulfonic acid, maleic or other dibasic acids or their salts or mixtures thereof. These anionic monomers may also be copolymerized with nonionic monomers such as (meth)acrylamide, N-alkylacrylamides, N,N-dialkylacrylamides, methyl (meth)acrylate, acrylonitrile, N-vinyl methylacetamide, N-vinyl methyl formamide, vinyl acetate,
15 N-vinyl pyrrolidone, and mixtures thereof.

 Cationic organic microparticles include those described in US 6,524,439 and made by polymerizing such monomers as diallyldialkylammonium halides, acyloxyalkyltrimethylammonium chloride, (meth)acrylates of dialkylaminoalkyl compounds, and salts and quaternaries thereof and, monomers of N,N-dialkylaminoalkyl(meth)acrylamides,
20 (meth)acrylamidopropyltrimethylammonium chloride and the acid or quaternary salts of N,N-dimethylaminoethylacrylate and the like. These cationic monomers may also be copolymerized with nonionic monomers such as (meth)acrylamide, N-alkylacrylamides, N,N-dialkylacrylamides, methyl (meth)acrylate, acrylonitrile, N-vinyl methylacetamide, N-vinyl methyl formamide, vinyl acetate, N-vinyl pyrrolidone, and mixtures thereof.

25 Amphoteric organic microparticles are made by polymerizing combinations of at least one of the anionic monomers listed above, at least one of the cationic monomers listed above, and, optionally, at least one of the nonionic monomers listed above.

 Polymerization of the monomers in an organic microparticle typically is done in the presence of a polyfunctional crosslinking agent. These crosslinking agents are described in US
30 6,524,439 as having at least two double bonds, a double bond and a reactive group, or two reactive groups. Examples of these agents are N,N-methylenebis(meth)acrylamide, polyethyleneglycol di(meth)acrylate, N-vinyl acrylamide, divinylbenzene, triallylammonium salts, N-methylallylacrylamide glycidyl (meth)acrylate, acrolein, methylolacrylamide, dialdehydes like glyoxal, diepoxy compounds, and epichlorohydrin.

In an embodiment, the microparticle dose is between 0.5 and 8 lb/ton of filler treated. In an embodiment, the microparticle dose is between 1.0 and 4.0 lb/ton of filler treated.

Suitable coagulants generally have lower molecular weight than flocculants and have a high density of cationic charge groups. The coagulants useful in this invention are well known and commercially available. They may be inorganic or organic. Representative inorganic coagulants include alum, sodium aluminate, polyaluminum chlorides or PACs (which also may be under the names aluminum chlorohydroxide, aluminum hydroxide chloride, and polyaluminum hydroxychloride), sulfated polyaluminum chlorides, polyaluminum silica sulfate, ferric sulfate, ferric chloride, and the like and blends thereof.

Many organic coagulants are formed by condensation polymerization. Examples of polymers of this type include epichlorohydrin-dimethylamine (EPI-DMA) copolymers, and EPI-DMA copolymers crosslinked with ammonia.

Additional coagulants include polymers of ethylene dichloride and ammonia, or ethylene dichloride and dimethylamine, with or without the addition of ammonia, condensation polymers of multifunctional amines such as diethylenetriamine, tetraethylenepentamine, hexamethylenediamine and the like with ethylenedichloride or polyfunctional acids like adipic acid and polymers made by condensation reactions such as melamine formaldehyde resins.

Additional coagulants include cationically charged vinyl addition polymers such as polymers, copolymers, and terpolymers of (meth)acrylamide, diallyl-N,N-disubstituted ammonium halide, dimethylaminoethyl methacrylate and its quaternary ammonium salts, dimethylaminoethyl acrylate and its quaternary ammonium salts, methacrylamidopropyltrimethylammonium chloride, diallylmethyl(beta-propionamido)ammonium chloride, (beta-methacryloyloxyethyl)trimethyl ammonium methylsulfate, quaternized polyvinyl lactam, vinylamine, and acrylamide or methacrylamide that has been reacted to produce the Mannich or quaternary Mannich derivatives. Suitable quaternary ammonium salts may be produced using methyl chloride, dimethyl sulfate, or benzyl chloride. The terpolymers may include anionic monomers such as acrylic acid or 2-acrylamido 2-methylpropane sulfonic acid as long as the overall charge on the polymer is cationic. The molecular weights of these polymers, both vinyl addition and condensation, range from as low as several hundred to as high as several million. Preferably, the molecular weight range should be from 20,000 to 1,000,000.

Other polymers useful as the second flocculating agent include cationic, anionic, or amphoteric polymers whose chemistry is described above as a flocculant. The distinction between these polymers and flocculants is primarily molecular weight. The second flocculating

agent must be of low molecular weight so that its solution can be mixed readily into a high solids filler slurry. In an embodiment, the second flocculating agent has an RSV of less than 5 dL/g.

The second flocculating agent may be used alone or in combination with one or more additional second flocculating agents. In an embodiment, one or more microparticles are added
5 to the flocculated filler slurry subsequent to addition of the second flocculating agent.

The second flocculating agent is added to the dispersion in an amount sufficient to initiate flocculation of the filler particles in the presence of the first flocculating agent. In an embodiment, the second flocculating agent dose is between 0.2 and 3.0 lb/ton of filler treated. In an embodiment, the second component dose is between 0.5 and 6.0 lb/ton of filler treated.

10 In an embodiment, one or more microparticles may be added to the flocculated dispersion prior to shearing to provide additional flocculation and/or narrow the particle size distribution.

In an embodiment, the second flocculating agent and first flocculating agent are oppositely charged.

In an embodiment, the first flocculating agent is cationic and the second flocculating
15 agent is anionic.

In an embodiment, the first flocculating agent is selected from copolymers of acrylamide with dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEM) or dimethylaminoethyl acrylate (DMAEA) and mixtures thereof.

In an embodiment, the first flocculating agent is an acrylamide and dimethylaminoethyl
20 acrylate (DMAEA) copolymer with a cationic charge content of 10-50 mole % and an RSV of > 15 dL/g.

In an embodiment, the second flocculating agent is selected from the group consisting of partially hydrolyzed acrylamide and copolymers of acrylamide and sodium acrylate.

In an embodiment, the second flocculating agent is acrylamide-sodium acrylate
25 copolymer having an anionic charge of 5-40 mole percent and a RSV of 0.3-5 dL/g.

In an embodiment, the first flocculating agent is anionic and the second flocculating agent is cationic.

In an embodiment, the first flocculating agent is selected from the group consisting of partially hydrolyzed acrylamide and copolymers of acrylamide and sodium acrylate.

30 In an embodiment, the first flocculating agent is a copolymer of acrylamide and sodium acrylate having an anionic charge of 5-75 mole percent and an RSV of at least 15 dL/g.

In an embodiment, the second flocculating agent is selected from the group consisting of epichlorohydrin-dimethylamine (EPI-DMA) copolymers, EPI-DMA copolymers crosslinked with ammonia, and homopolymers of diallyl-N,N-disubstituted ammonium halides.

In an embodiment, the second flocculating agent is a homopolymer of diallyl dimethyl ammonium chloride having an RSV of 0.1-2 dL/g.

Dispersions of filler flocs according to this invention are prepared prior to their addition to the papermaking furnish. This can be done in a batch-wise or continuous fashion. The filler
5 concentration in these slurries is typically less than 80% by mass. It is more typically between 5 and 65% by mass.

A batch process can consist of a large mixing tank with an overhead, propeller mixer. The filler slurry is charged to the mix tank, and the desired amount of first flocculating agent is fed to the slurry under continuous mixing. The slurry and flocculant are mixed for an amount of
10 time sufficient to distribute the first flocculating agent uniformly throughout the system, typically for about 10 to 60 seconds, depending on the mixing energy used. The desired amount of second flocculating agent is then added while stirring at a mixing speed sufficient to break down the filler flocs with increasing mixing time typically from several seconds to several minutes, depending on the mixing energy used. Optionally, a microparticle is added as a third component
15 to cause reflocculation and narrow the floc size distribution. When the appropriate size distribution of the filler flocs is obtained, the mixing speed is lowered to a level at which the flocs are stable. This batch of flocculated filler is then transferred to a larger mixing tank with sufficient mixing to keep the filler flocs uniformly suspended in the dispersion. The flocculated filler is pumped from this mixing tank into the papermaking furnish.

20 In a continuous process the desired amount of first flocculating agent is pumped into the pipe containing the filler and mixed with an in-line static mixer, if necessary. A length of pipe or a mixing vessel sufficient to permit adequate mixing of filler and flocculant may be included prior to the injection of the appropriate amount of second flocculating agent. The second flocculating agent is then pumped into the pipe containing the filler. Optionally, a microparticle
25 is added as a third component to cause reflocculation and narrow the floc size distribution. High speed mixing is then required to obtain the desired size distribution of the filler flocs. Adjusting either the shear rate of the mixing device or the mixing time can control the floc size distribution. A continuous process would lend itself to the use of an adjustable shear rate in a fixed volume device. One such device is described in US Patent 4,799,964. This device is an adjustable speed
30 centrifugal pump that, when operated at a back pressure exceeding its shut off pressure, works as a mechanical shearing device with no pumping capacity. Other suitable shearing devices include a nozzle with an adjustable pressure drop, a turbine-type emulsification device, or an adjustable speed, high intensity mixer in a fixed volume vessel. After shearing, the flocculated filler slurry is fed directly into the papermaking furnish.

In both the batch and continuous processes described above, the use of a filter or screen to remove oversize filler flocs can be used. This eliminates potential machine runnability and paper quality problems resulting from the inclusion of large filler flocs in the paper or board.

In an embodiment, the median particle size of the filler flocs is at least 10 μm . In an
5 embodiment, the median particle size of the filler flocs is between 10 and 100 μm . In an embodiment, the median particle size of the filler flocs is between 10 and 70 μm .

The foregoing may be better understood by reference to the following Examples, which are presented for purposes of illustration and are not intended to limit the scope of the invention.

10 Examples 1-7

The filler used for each example is either undispersed or dispersed, scalenohedral precipitated calcium carbonate (PCC) (available as Albacar HO from Specialty Minerals Inc., Bethlehem, PA USA). When undispersed PCC is used, the dry product is diluted to 10% solids using tap water. When dispersed PCC is used, it is obtained as a 40% solids slurry and is diluted
15 to 10% solids using tap water. The size distribution of the PCC is measured at three second intervals during flocculation using a Lasentec® S400 FBRM (Focused Beam Reflectance Measurement) probe, manufactured by Lasentec, Redmond, WA. A description of the theory behind the operation of the FBRM can be found in Preikachat, F. K. and Preikachat, E., "Apparatus and method for particle analysis," U. S. Patent 4,371,251. The mean chord length
20 (MCL) of the PCC flocs is used as an overall measure of the extent of flocculation. The laser probe is inserted in a 600 mL beaker containing 300 mL of the 10% PCC slurry. The solution is stirred using an IKA RE16 stirring motor at 800 rpm for at least 30 seconds prior to the addition of flocculating agents.

The first flocculating agent is added slowly over the course of 30 seconds to 60 seconds
25 using a syringe. When a second flocculating agent is used, it is added in a similar manner to the first flocculating agent after waiting 10 seconds for the first flocculating agent to mix. Finally, when a microparticle is added, it is in a similar manner to the flocculating agents after waiting 10 seconds for the second flocculating agent to mix. Flocculants are diluted to a concentration of 0.3% based on solids, coagulants are diluted to a concentration of 0.7% based on solids, starch is
30 diluted to a concentration of 5% based on solids, and microparticles are diluted to a concentration of 0.5% based on solids prior to use. A typical MCL time resolution profile is shown in Fig. 1.

For every filler flocculation experiment, the maximum MCL after addition of the flocculating agent is recorded and listed in Table II. The maximum MCL indicates the extent of flocculation. The slurry is then stirred at 1500 rpm for 8 minutes to test the stability of the filler

15

flocs under high shear conditions. The MCL values at 4 minutes and 8 minutes are recorded and listed in Tables III and IV, respectively.

The particle size distribution of the filler flocs is also characterized by laser light scattering using the Mastersizer Micro from Malvern Instruments Ltd., Southborough, MA USA.

- 5 The analysis is conducted using a polydisperse model and presentation 4PAD. This presentation assumes a 1.60 refractive index of the filler and a refractive index of 1.33 for water as the continuous phase. The quality of the distribution is indicated by the volume-weighted median floc size, $D(V,0.5)$, the span of the distribution, and the uniformity of the distribution. The span and uniformity are defined as:

$$10 \quad \text{span} = \frac{D(V,0.9) - D(V,0.1)}{D(V,0.5)}$$

$$\text{uniformity} = \frac{\sum V_i |D(V,0.5) - D_i|}{D(V,0.5) \sum V_i}$$

Here $D(v, 0.1)$, $D(v,0.5)$ and $D(v, 0.9)$ are defined as the diameters that are equal or larger than 10%, 50% and 90% by volume of filler particles, respectively. V_i and D_i are the volume fraction and diameter of particles in size group i . Smaller span and uniformity values indicate a more

15 uniform particle size distribution that is generally believed to have better performance in papermaking. These characteristics of filler flocs at maximum MCL, 4 minutes and 8 minutes under 1500 rpm shear are listed in Tables II, III and IV for each example. The PCC type, flocculating agents, and doses of flocculating agents used in each example are listed in Table I.

20 Example 8

This experiment demonstrates the feasibility of using a continuous process to flocculate the PCC slurry. A batch of 13 liters of 10% solids undispersed PCC (available as Albacar HO from Specialty Minerals Inc., Bethlehem, PA USA) in tap water is pumped using a centrifugal pump at 7.6 L/min into a five gallon bucket. A 1.0 lb/ton active dose of 1% flocculant A solution

25 is fed into the PCC slurry at the centrifugal pump inlet using a progressive cavity pump. The PCC is then fed into a static mixer together with 1.0 lb/ton active dose of a 2% solids solution of coagulant A. The size distribution of the filler flocs is measured using the Mastersizer Micro and reported in Table II. 300 mL of the resultant slurry is stirred in a beaker at 1500 rpm for 8 minutes in the same manner as in Examples 1-7. The characteristics of the filler flocs at 4

30 minutes and 8 minutes are listed in Tables III and IV, respectively.

Example 9

The filler slurry and experimental procedure are the same as in Example 8, except that coagulant A is fed into the centrifugal pump and flocculant A is fed into the static mixer. The size characteristics of the filler flocs are listed in Tables II, III and IV.

Table I. PCC type, flocculating agent descriptions, and flocculating agent doses for examples 1 through 9.

Ex	PCC Type	Polymer 1		Polymer 2		Microparticle	
		Name	Dose (lb/ton)	Name	Dose (lb/ton)	Name	Dose (lb/ton)
1	Undispersed	Stalok 400	20	None		None	
2	Undispersed	Flocculant A	1	Coagulant A	1	None	
3	Undispersed	Coagulant A	1	Flocculant A	1	None	
4	Undispersed	Flocculant B	1	Coagulant B	3	B	2
5	Undispersed	Coagulant B	3	Flocculant B	1	B	2
6	Dispersed	Flocculant A	1.5	Coagulant A	4	None	
7	Dispersed	Coagulant A	1	Flocculant A	1.5	None	
8	Undispersed	Flocculant A	1	Coagulant A	1	None	
9	Undispersed	Coagulant A	1	Flocculant A	1	None	
Stalok 400		Cationic starch available from Tate & Lyle, Decatur, IL USA					
Flocculant A		Anionic sodium acrylate-acrylamide copolymer flocculant with an RSV of about 32 dL/g and a charge content of 29 mole % available from Nalco Co., Naperville, IL USA.					
Flocculant B		Cationic acrylamide-dimethylaminoethyl methacrylate-methyl chloride quaternary salt copolymer flocculant with an RSV of about 25 dL/g and a charge content of 20 mole % available from Nalco Co., Naperville, IL USA.					
Coagulant A		Cationic poly(diallyldimethylammonium chloride) coagulant with an RSV of about 0.7 dL/g available from Nalco Co., Naperville, IL USA.					
Coagulant B		Anionic sodium acrylate-acrylamide copolymer with an RSV of about 1.8 dL/g and a charge content of 6 mole % available from Nalco Co., Naperville, IL USA.					
Microparticle B		Anionic colloidal borosilicate microparticle available from Nalco Co., Naperville, IL USA.					

Table II. Characteristics of filler flocs at maximum MCL or 0 min under 1500 rpm shear.

Example	MCL (μm)	D(v,0.1) (μm)	D(v,0.5) (μm)	D(v,0.9) (μm)	Span	Uniformity
1	12.52	10.42	23.07	46.43	1.56	0.49
2	16.31	13.48	32.08	98.92	2.66	0.33
3	30.13	53.94	130.68	228.93	1.34	0.41
4	18.52	19.46	43.91	90.36	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	55.17	125.47	1.74	0.52
9	NA	29.62	132.79	234.62	1.54	0.46

Table III. Characteristics of filler flocs after 4 minutes under 1500 rpm shear.

Example	MCL (μm)	D(v,0.1) (μm)	D(v,0.5) (μm)	D(v,0.9) (μm)	Span	Uniformity
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	145.31	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	35.83	76.29	1.71	0.53
9	NA	8.08	48.64	152.89	2.98	0.93

Table IV. Characteristics of filler flocs after 8 minutes under 1500 rpm shear.

Example	MCL (μm)	D(v,0.1) (μm)	D(v,0.5) (μm)	D(v,0.9) (μm)	Span	Uniformity
1	7.62	4.61	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	23.93	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	23.85	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

As shown in Tables II-IV, filler flocs formed in Example 1, where only cationic starch is used, are not shear stable. On the other hand, filler flocs formed by multiple polymers exhibit enhanced shear stability, as demonstrated in Examples 2 to 9. Examples 2, 4, 6 and 8 show filler flocs prepared according to this invention and Examples 3, 5, 7 and 9 show filler flocs prepared using existing methods. The filler flocs prepared according to the invention generally have narrower particle size distributions after being sheared down (as shown by the smaller values of span and uniformity in Tables III and IV) compared with those formed by existing methods.

Example 10

The purpose of this example is to evaluate the effects of different sizes of PCC flocs on the physical properties of handsheets. The PCC samples are obtained using the procedure described in Example 2, except that the PCC solids level is 2%. Four samples of preflocculated filler flocs (10-A, 10-B, 10-C and 10-D) are prepared with different particle sizes by shearing at 1500 rpm for different times. The shear times and resulting particle size characteristics are listed in Table V.

Thick stock with a consistency of 2.5% is prepared from 80% hardwood dry lap pulp and 20% recycled fibers obtained from American Fiber Resources (AFR) LLC, Fairmont, WV. The hardwood is refined to a freeness of 300 mL Canadian Standard Freeness (TAPPI Test Method T 227 om-94) in a Valley Beater (from Voith Sulzer, Appleton, WI). The thick stock is diluted with tap water to 0.5% consistency.

Handsheets are prepared by mixing 650 mL of 0.5% consistency furnish at 800 rpm in a Dynamic Drainage Jar with the bottom screen covered by a solid sheet of plastic to prevent drainage. The Dynamic Drainage Jar and mixer are available from Paper Chemistry Consulting Laboratory, Inc., Carmel, NY. Mixing is started and 1 g of one of the PCC samples is added
5 after 15 seconds, followed by 6 lb/ton (product based) of GC7503 polyaluminum chloride solution (available from Gulbrandsen Technologies, Clinton, NJ, USA) at 30 seconds, 1 lb/ton (product based) of a sodium acrylate-acrylamide copolymer flocculant with an RSV of about 32 dL/g and a charge content of 29 mole % (available from Nalco Company, Naperville, IL USA) at 45 seconds, and 3.5 lb/ton (active) of a borosilicate microparticle (available from Nalco
10 Company, Naperville, IL USA) at 60 seconds.

Mixing is stopped at 75 seconds and the furnish is transferred into the deckle box of a Noble & Wood handsheet mold. The 8"x 8" handsheet is formed by drainage through a 100 mesh forming wire. The handsheet is couched from the sheet mold wire by placing two blotters and a metal plate on the wet handsheet and roll-pressing with six passes of a 25 lb metal roller.
15 The forming wire and one blotter are removed and the handsheet is placed between two new blotters and the press felt and pressed at 50 psig using a roll press. All of the blotters are removed and the handsheet is dried for 60 seconds (top side facing the dryer surface) using a rotary drum drier set at 220°F. The average basis weight of a handsheet is 84 g/m². The handsheet mold, roll press, and rotary drum dryer are available from Adirondack Machine
20 Company, Queensbury, NY. Five replicate handsheets are produced for each PCC sample tested.

The finished handsheets are stored overnight at TAPPI standard conditions of 50% relative humidity and 23 °C. For each sheet, the basis weight is determined using TAPPI Test Method T 410 om-98, the ash content is determined using TAPPI Test Method T 211 om-93, brightness is determined using ISO Test Method 2470:1999, and opacity is determined using ISO
25 Test Method 2471:1998. Sheet formation, a measure of basis weight uniformity, is determined using a Kajaani[®] Formation Analyzer from Matsuo Automation, Helsinki, FI. The results from these measurements are listed in Table VI. The tensile strength of the sheets is measured using TAPPI Test Method T 494 om-01, Scott Bond is measured using TAPPI Test Method T 569 pm-00, and z-directional tensile strength (ZDT) is measured using TAPPI Test Method T 541 om-89.
30 These results are listed in Table VII.

Table V. Filler floc size characteristics for samples 10-A through 10-E. The 10-E sample is an untreated PCC slurry.

Example	Shear Time (s)	MCL (μm)	D(v, 0.1) (μm)	D(v, 0.5) (μm)	D(v, 0.9) (μm)	Span	Uniformity
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

5 Table VI. The optical properties of sheets with different size filler flocs.

PCC from Ex. No.	Basis weight (g/m^2)	Ash content (%)	Opacity at $60\text{g}/\text{m}^2$ (% ISO)	Brightness (% ISO)	Formation Index
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	89.2	87.8	102.6
10-E	83.0	14.5	92.8	87.6	101.2

Table VII. Mechanical strength properties of sheets with different size filler flocs.

PCC from Ex. No.	Mechanical Strength				Improvement (%)			
	ZDT (kPa)	Scott Bond (psi)	Tensile Index (N·m/g)	TEA (N·cm/cm ²)	ZDT	Scott Bond	Tensile Index	TEA
10-A	753.2	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

As shown in Table V, the size of the filler flocs decreases as the time under 1500 rpm shear increases, demonstrating the feasibility of controlling the size of filler flocs by the time under high shear. Handsheets prepared from each of the four preflocculated fillers (10-A through 10-D) and the untreated filler (10-E) have roughly equivalent ash contents and basis weight, as listed in Table VI. Increasing the floc size does not hurt brightness, but decreases the formation and opacity of the sheets slightly. The mechanical strength of the sheets, as measured by z-directional tensile strength, Scott Bond, tensile index, and tensile energy absorption (TEA) increases significantly with increasing filler floc size. This is shown in Table VII. In general, higher median PCC floc size leads to increased sheet strength. In practice, the slight loss of opacity could be compensated for by increasing the PCC content of the sheet at constant to improved sheet strength.

It should be understood that various changes and modifications to the presently preferred embodiments described herein will be apparent to those skilled in the art. Such changes and modifications can be made without departing from the spirit and scope of the present subject matter and without diminishing its intended advantages. It is therefore intended that such changes and modifications be covered by the appended claims.

CLAIMS

1. A method of preparing a stable dispersion of flocculated filler particles having a specific particle size distribution for use in papermaking processes comprising
- 5 a) providing an aqueous dispersion of filler particles;
- b) adding a first flocculating agent to the dispersion in an amount sufficient to mix uniformly in the dispersion without causing significant flocculation of the filler particles;
- c) adding a second flocculating agent to the dispersion in an amount sufficient to
- 10 initiate flocculation of the filler particles in the presence of the first flocculating agent; and
- d) optionally, shearing the flocculated dispersion to provide a dispersion of filler flocs having the desired particle size.
- 15 2. The method of claim 1 wherein the first flocculating agent is selected from the list consisting of: cationic polymers, anionic polymers, nonionic polymers, zwitterionic polymers, amphoteric polymers, an agent with an RSV of at least 3 dL/g, an agent with an RSV of at least 10 dL/g, an agent with the same ionic charge as the filler particles, calcium carbonate, kaolin, copolymers of acrylamide with dimethylaminoethyl acrylate, copolymers of dimethylaminoethyl
- 20 methacrylate, acrylamide-dimethylaminoethyl acrylate copolymer having a cationic charge of 10-50 mole percent and a RSV of at least 15 dL/g, and mixtures thereof.
3. The method of claim 1 wherein the second flocculating agent is selected from the group consisting of microparticles, coagulants and cationic, anionic, nonionic, zwitterionic and
- 25 amphoteric polymers having a lower molecular weight than the first flocculating agent, an agent having an opposite charge of the first flocculating agent, and mixtures thereof.
4. The method of claim 1 wherein the first flocculating agent is cationic and the second flocculating agent is anionic.
- 30 5. The method of claim 1 wherein the second flocculating agent is selected from the group consisting of partially hydrolyzed acrylamide, copolymers of acrylamide and sodium acrylate, and acrylamide-sodium acrylate copolymer having an anionic charge of 5-40 mole percent and a RSV of 0.3-5 dL/g.

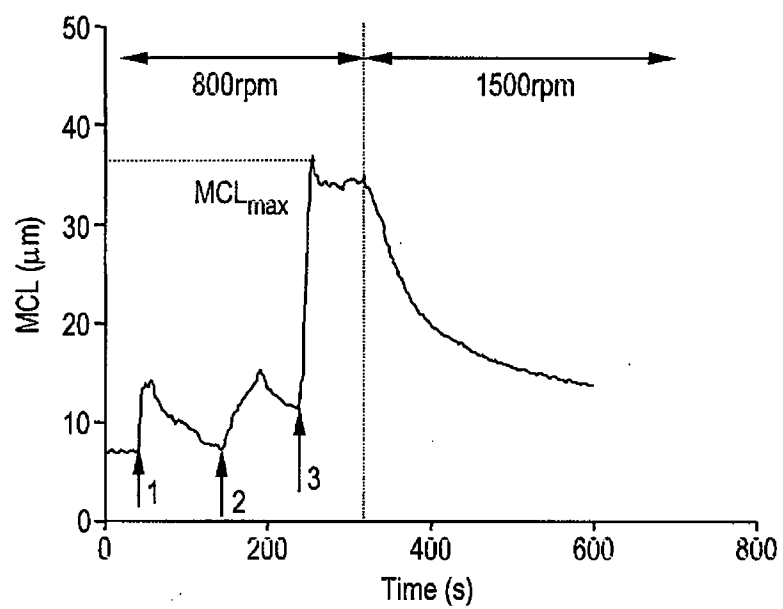
6. The method of claim 1 wherein the second flocculating agent is selected from the group consisting of microparticles, coagulants and cationic, anionic, nonionic, zwitterionic and amphoteric polymers having a lower molecular weight than the first flocculating agent, and mixtures thereof, and wherein the second flocculating agent and the first flocculating agent are oppositely charged, and wherein the first flocculating agent has a RSV of at least 10 dL/g, and wherein the filler is selected from calcium carbonate and kaolin clay and wherein the first flocculating agent is anionic and the second flocculating agent is cationic.
7. The method of claim 6 wherein the first flocculating agent is selected from the group consisting of partially hydrolyzed acrylamide and copolymers of acrylamide and sodium acrylate.
8. The method of claim 7 wherein the first flocculating agent is a copolymer of acrylamide and sodium acrylate having an anionic charge of 5-75 mole percent and an RSV of at least 15 dL/g.
9. The method of claim 7 wherein the second flocculating agent is selected from the group consisting of epichlorohydrin-dimethylamine (EPI-DMA) copolymers, EPI-DMA copolymers crosslinked with ammonia, and homopolymers of diallyl-N,N-disubstituted ammonium halides.
10. The method of claim 9 wherein the second flocculating agent is a homopolymer of diallyl dimethyl ammonium chloride having an RSV of 0.1-2 dL/g.
11. The method of claim 9 wherein the filler is selected from the group consisting of precipitated calcium carbonate, ground calcium carbonate, kaolin clay, an item having the same ionic charge as the first flocculating agent, and mixtures thereof.
12. The method of claim 11 wherein the filler flocs have a median particle size of 10-70 μm .
13. The method of claim 1 further comprising adding one or more microparticles to the flocculated dispersion after addition of the second flocculating agent.

14. A method of making paper products from pulp comprising forming an aqueous cellulosic papermaking furnish, adding an aqueous dispersion of filler floes prepared according to the method of claim 1 to the furnish, draining the furnish to form a sheet and drying the sheet.

5 **15.** A paper product prepared according to the method of claim 14.

1/1

FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2008/076167

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. D21H17/69 D21H17/67 D21H17/68 D21H21/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data bases consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 524 489 B2 (CHEN GORDON CHENG I [US] ET AL) 25 February 2003 (2003-02-25) cited in the application claim 1	1,14,15
Y	claims 1,7,21 example 3	1-15
Y	US 4 943 349 A (GOMEZ DANIEL [FR]) 24 July 1990 (1990-07-24) abstract	1,14,15
Y	CA 1 306 084 C (GRAIN PROCESSING CORP [US]) 11 August 1992 (1992-08-11) claims 1,4	1-15
Y	& US 4 799 964 A (HARVEY RICHARD D [US] ET AL) 24 January 1989 (1989-01-24) cited in the application	1-15
	----- -/-	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principles or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 January 2009

Date of mailing of the international search report

03/02/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5318 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Naeslund, Per

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2008/076167

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 227 853 A (CONGOLEUM CORP [US]) 8 July 1987 (1987-07-08) the whole document	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2008/076167

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6524439	E2	25-02-2003	AR 030995 A1	03-09-2003
			AT 312237 T	15-12-2005
			AU 2164602 A	29-04-2002
			AU 2002221646 E2	28-10-2004
			BR 0114676 A	06-01-2004
			CA 2425197 A1	25-04-2002
			CN 1476505 A	18-02-2004
			CZ 20031059 A3	15-12-2004
			DE 60115692 T2	20-07-2006
			DK 1328683 T3	18-04-2006
			WO 0233171 A1	25-04-2002
			EP 1328683 A1	23-07-2003
			ES 2253445 T3	01-06-2006
			HU 0301435 A2	29-09-2003
			JP 3713018 E2	02-11-2005
			JP 2004511679 T	15-04-2004
			JP 3987075 E2	03-10-2007
			JP 2006009239 A	12-01-2006
			KR 20030042470 A	28-05-2003
			MX PA03003380 A	25-01-2005
			NO 20031518 A	28-05-2003
			NZ 525113 A	26-03-2004
			PL 363690 A1	29-11-2004
			SK 4592003 A3	07-10-2003
			TW 284166 E	21-07-2007
			US 2002066540 A1	06-06-2002
			ZA 200302614 A	15-04-2004
US 4943349	A	24-07-1990	DE 3171717 D1	12-09-1985
			DE 50316 T1	14-04-1983
			EP 0050316 A1	28-04-1982
			ES 3302822 A1	16-04-1983
			FI 813268 A	22-04-1982
			FR 2492425 A1	23-04-1982
CA 1306084	C	11-08-1992	NONE	
US 4799964	A	24-01-1989	NONE	
EP 0227853	A	08-07-1987	PT 81784 A	17-07-1986
			US 4609431 A	02-09-1986

**PREFLOCULACION DE RELLENO CONTROLABLE AL USAR UN SISTEMA DE
POLIMERO DUAL**

CAMPO DE LA INVENCION

5 Esta invención se refiere a la prefloculación de
rellenos usados en la fabricación de papel, particularmente,
se describe la producción de flóculos de relleno resistentes
al corte con una distribución de tamaño definida y
controlable en los sólidos de relleno superiores.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El incremento del contenido de relleno en los papeles de
impresión y escritura es de mayor interés para mejorar la
calidad del producto así como para reducir los costos de
15 material puro y de energía. Sin embargo, la sustitución de
las fibras de celulosa con rellenos tipo carbonato de calcio
y arcilla reduce la fuerza de la hoja terminada. Otro
problema cuando el contenido del relleno se incrementa es una
dificultad incrementada de mantener aún la distribución de
20 rellenos a través de la estructura de la hoja tridimensional.
Un enfoque para reducir estos efectos negativos del
incremento del contenido de relleno es preflocular los
rellenos antes de su adición al sistema de enfoque de extremo
húmedo de la máquina de papel.

El término prefloculación significa 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 corte del proceso determinan la distribución del tamaño y estabilidad de los flóculos previo a la adición a la reserva de papel. El ambiente químico y las relaciones de corte de fluido altas presentes en la fabricación de papel de alta velocidad moderna requieren flóculos de relleno para ser estables y resistentes al corte.

La distribución de tamaño del flóculo proporcionada por un tratamiento de prefloculación deberá minimizar la reducción de la fuerza de la hoja con el incremento del contenido del relleno, minimizando la pérdida de la eficiencia óptica de las partículas de relleno y minimizar los impactos negativos en la uniformidad e impresión de la hoja. Adicionalmente, el sistema completo deberá ser económicamente posible.

Por lo tanto, la combinación de estabilidad de corte alta y distribución del tamaño de la partícula exacto es vital para el éxito de la tecnología de prefloculación de relleno. Sin embargo, los flóculos de relleno formados por un coagulante de peso molecular bajo solo, incluyendo el almidón comúnmente usado, tienden a tener un tamaño de partícula relativamente pequeño que se rompe bajo las fuerzas de corte altas de una máquina de papel. Los flóculos de relleno formados por un floculante de peso molecular alto sencillo

tienden a tener una distribución de tamaño de partícula amplia que es difícil para controlar, y la distribución del tamaño de la partícula empeora en niveles de sólidos de relleno más altos, primeramente debido a la pobre mezcla de la solución de floculante viscosa en la mezcla espesa. En consecuencia, hay una necesidad en curso para mejorar las tecnologías de prefloculación.

COMPENDIO DE LA INVENCION

Esta invención es un método para preparar una dispersión estable de partículas de relleno floculadas que tienen una distribución de tamaño de partícula específica para uso en los procesos para la fabricación de papel que comprende: a) proporcionar una dispersión acuosa de las partículas de relleno; b) agregar un primer agente floculante a la dispersión en una cantidad suficiente para mezclarse uniformemente en la dispersión sin causar floculación importante de las partículas de relleno; c) agregar un segundo agente floculante a la dispersión en una cantidad suficiente para iniciar la floculación de las partículas de relleno en la presencia del primer agente floculante; y d) opcionalmente cortar la dispersión floculada para proporcionar una dispersión de los flóculos de relleno que tienen el tamaño de partícula deseado.

Esta invención es también un método para hacer productos de papel de la pulpa que comprende formar un suministro de fabricación de papel celulósico acuoso, agregar una dispersión acuosa de los flóculos de relleno preparados como se describe en la presente al suministro, drenar el suministro para formar una hoja y secar la hoja. Las etapas de formar el suministro de fabricación de papel, drenar y secar pueden llevarse a cabo en cualquier manera convencional generalmente conocida por aquellos de experiencia en la técnica.

Esta invención es también un producto de papel que incorpora los flóculos de relleno preparados como se describe en la presente.

El proceso de prefloculación de esta invención introduce una solución de floculante viscoso en una mezcla espesa de relleno acuosa que tiene un contenido de sólidos alto sin causar floculación importante al controlar la carga de la superficie de las partículas de relleno. Esto permite que la solución del floculante viscoso se distribuya uniformemente a través de la mezcla espesa de sólidos superiores. El segundo componente, que es mucho menos viscoso que la solución floculante, se introduce al sistema para formar flóculos de relleno estables. Este segundo componente es un polímero con peso molecular inferior y carga opuesta en comparación con el floculante. Opcionalmente, una micropartícula puede agregarse

como un tercer componente para proporcionar floculación adicional y restringir la distribución de tamaño del flóculo. La distribución de tamaño del flóculo se controla al aplicar cortes extremadamente altos por una cantidad suficiente de tiempo para degradar el tamaño del flóculo al valor deseado. Después de este tiempo, la relación de corte se reduce y el tamaño del flóculo se mantiene. No se presenta refloculación importante.

10

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

La Figura 1 muestra un perfil de resolución de tiempo MCL típico registrado por Lasentec® S400 FERM. En el primer punto, el primer agente floculante se introduce en la mezcla espesa y el MCL incrementado se disminuye rápidamente bajo velocidad de mezclado de 800 rpm, lo que indica que los flóculos de relleno no son estables bajo el corte. En el segundo punto, el segundo agente floculante se introduce, y el MCL también incrementado se disminuye entonces ligeramente bajo mezclado de 800 rpm. En el tercer punto, una micropartícula se introduce y el MCL incrementado bruscamente alcanza entonces un plano, lo que indica que los flóculos de relleno son estables bajo mezclado de 800 rpm. Una vez que el corte se eleva a 1500 rpm, el MCL comienza a disminuir.

25

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Los rellenos útiles en esta invención son bien conocidos y están comercialmente disponibles. Típicamente incluirán cualquier partícula o pigmento inorgánico u orgánico usado
5 para incrementar la opacidad o brillantez, reducir la porosidad, o reducir el costo del papel o la hoja de cartón. Los rellenos representativos incluyen carbonato de calcio, arcilla de caolín, talco, dióxido de titanio, trihidrato de alúmina, sulfato de bario, hidróxido de magnesio, y
10 similares. El carbonato de calcio incluye carbonato de calcio molido (GCC, por sus siglas en inglés) en una forma de mezcla espesa seca o dispersada, yeso, carbonato de calcio precipitado (PCC, por sus siglas en inglés) de cualquier morfología, y carbonato de calcio precipitado en una forma de
15 mezcla espesa dispersada. Las formas de mezcla espesa dispersadas de GCC o PCC se producen típicamente usando dispersantes de polímero de ácido poliacrílico o dispersantes de polifosfato de sodio. Cada uno de estos dispersantes imparte una carga aniónica importante a las partículas de
20 carbonato de calcio. Las mezclas espesas de arcilla de caolín pueden también dispersarse usando los polímeros de ácido poliacrílico o polifosfato de sodio.

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

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

El primer agente floculante es preferiblemente un
5 floculante polimérico catiónico cuando se usa con rellenos catiónicamente cargados y aniónicos cuando se usa con rellenos aniónicamente cargados. Sin embargo, puede ser aniónico, no aniónico, zwitteriónico, o anfotérico en la medida en que se mezcle uniformemente en la mezcla espesa de
10 los sólidos superiores sin causa floculación importante.

Como se usa en la presente, "sin causar floculación importante" significa sin floculación del relleno en la presencia del primer agente floculante o la formación de los flóculos que son menores que aquellos producidos durante la
15 adición del segundo agente floculante y no son estables bajo las condiciones de corte moderado. El corte moderado se define como el corte proporcionado al mezclar 300 ml de la muestra en un vaso de precipitados de 600 ml usando un motor agitador IKA RE 16 a 800 rpm con un diámetro de 5 cm, de
20 cuatro navajas, impulsado por turbina. Este corte debería ser similar a aquel presente en el sistema de enfoque de una máquina de papel moderna.

Los floculantes adecuados generalmente tienen pesos moleculares de más de 1,000,000 y frecuentemente de más de
25 5,000,000.

El floculante polimérico se prepara típicamente por la polimerización por adición de vinilo de uno o más monómeros catiónicos, aniónicos o no aniónicos, por la copolimerización de uno o más monómeros catiónicos con uno o más monómeros no iónicos, por la copolimerización de uno o más monómeros aniónicos con uno o más monómeros no iónicos, por la 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 por la polimerización de uno o más monómeros zwitteriónicos y opcionalmente uno o más monómeros no iónicos para formar un polímero zwitteriónico. Uno o más monómeros zwitteriónicos y opcionalmente uno o más monómeros no iónicos pueden también copolimerizarse con uno o más monómeros aniónicos o catiónicos para impartir carga catiónica o aniónica al polímero zwitteriónico. Los floculantes adecuados generalmente tienen un contenido de carga de menos de 80 por ciento mol y frecuentemente menos de 40 por ciento mol.

Aunque los floculantes del polímero catiónico pueden formarse usando los monómeros catiónicos, es también posible hacer reaccionar ciertos polímeros de adición de vinilo no iónicos para producir polímeros catiónicamente cargados. Los polímeros de este tipo incluyen aquellos preparados a través de la reacción de la poliacrilamida con dimetilamina y formaldehído para producir un derivado de Mannich.

Similarmente, mientras que los floculantes del polímero aniónico pueden formarse usando los monómeros aniónicos, también es posible modificar ciertos polímeros de adición de vinilo no aniónicos para formar los polímeros aniónicamente cargados. Los polímeros de este tipo incluyen, por ejemplo, aquellos preparados por la hidrólisis de poliacrilamida.

El floculante puede prepararse en la forma sólida, como una solución acuosa, como una emulsión de agua en aceite, o como una dispersión en agua. Los polímeros catiónicos representativos incluyen los 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 los copolímeros de acrilamida con acrilato de sodio y/o ácido 2-acrilamido 2-metilpropano sulfónico (AMPS) o un homopolímero de acrilamida que se hidroliza para convertir una porción de los grupos de acrilamida al ácido acrílico.

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

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

En una modalidad, los flocculantes tienen un RSV de al menos 15 dL/g.

Como se usa en la presente, el "RSV" se mantiene para reducir la viscosidad específica. Dentro de una serie de
5 homólogos de polímeros que son sustancialmente lineales y bien solvatados, las mediciones de "viscosidad específica reducida (RSV)" para soluciones de polímero diluidas son una indicación de la longitud de la cadena del polímero y peso molecular promedio de acuerdo a Paul J. Flory, en "Principles
10 of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953, Capítulo VII, "Determination of Molecular Weights", pp. 266-316. El RSV se mide en a una concentración de polímero y temperatura dada y se calculan como sigue:

$$RSV = [(\eta/\eta_0) - 1]/c$$
 donde η = viscosidad de la solución
15 del polímero, η_0 = viscosidad del solvente en la misma temperatura y c = concentración del polímero en la solución.

Las unidades de concentración "c" son (gramos/100 ml o g/decilitro). Por lo tanto, las unidades de RSV son dL/g. A menos de que se especifique de otra manera, una solución de
20 nitrato de sodio de 1.0 molar se usa para medir el RSV. La concentración del polímero en este solvente es 0.045 g/dL. El RSV se mide a 30°C. Las viscosidades η y η_0 se miden usando un viscosímetro de dilución semi-micro Cannon Ubbelohde, de tamaño 75. El viscosímetro se monta en una posición
25 perfectamente vertical en un baño de temperatura constante

ajustada a $30 \pm 0.02^{\circ}\text{C}$. El error típico inherente en el cálculo del RSV para los polímeros descritos en la presente es alrededor de 0.2 dL/g. Cuando dos polímeros homólogos dentro de una serie tienen un RSV similar es una indicación
5 que tienen pesos moleculares similares.

Como se discute arriba, el primer agente floculante se agrega en una cantidad suficiente para mezclar uniformemente en la dispersión sin causar floculación importante de las partículas de relleno. En una modalidad, la primera dosis del
10 agente floculante está entre 0.09 y 2.72 kg/ton (0.2 y 6.0 lb/ton) del relleno tratado. En una modalidad, la dosis del floculante está entre 0.18 y 1.36 kg/ton (0.4 y 3.0 lb/ton) del relleno tratado. Para los propósitos de esta invención, "lb/ton" es una unidad de dosis que significa las libras en
15 peso del polímero activo (coagulante o floculante) por 2,000 libras del relleno.

El segundo agente floculante puede ser cualquier material que puede iniciar la floculación del relleno en la presencia del primer agente floculante. En una modalidad, el
20 segundo agente floculante se selecciona de micropartículas, coagulantes, polímeros que tienen un peso molecular inferior a aquel del primer agente floculante y las mezclas de los mismos.

Las micropartículas adecuadas incluyen materiales de
25 sílice y micropartículas poliméricas. Los materiales silíceos

representativos incluyen partículas basadas en sílice, microgeles de sílice, sílice coloidal, soles de sílice, geles de sílice, polisilicatos, sílice catiónico, silicatos de aluminio, polialuminosilicatos, borosilicatos, poliborosilicatos, zeolitas, y arcillas de expansión que se presentan naturalmente o sintéticas. Las arcillas de expansión pueden ser bentonita, hectorita, esmectita, montmorillonita, nontronita, saponita, sauconita, mormita, atapulgita, y sepiolita.

10 Las micropartículas poliméricas útiles en esta invención incluyen micropartículas aniónicas, catiónicas u orgánicas anfotéricas. Estas micropartículas típicamente tienen solubilidad limitada en el agua, pueden reticularse y tienen un tamaño de partícula no expandida de menos de 750 nm.

15 Las micropartículas orgánicas aniónicas incluyen aquellas descritas en la E.U.A. 6,524,439 y se hacen por hidrolizar las micropartículas del polímero de acrilamida o por polimerizar los monómeros aniónicos como el ácido (met)acrílico y sus sales, sulfonato de 2-acrilamido-2-
20 metilpropano, sulfoetil-(met)acrilato, ácido vinilsulfónico, ácido de estireno sulfónico, ácidos maleico u otros dibásicos o sus sales o mezclas de los mismos. Estos monómeros aniónicos pueden también copolimerizarse con los monómeros no aniónicos tales como (met)acrilamida, N-alquilacrilamidas,
25 N,N-dialquilacrilamidas, (met)acrilato de metilo,

acrilonitrilo, metilacetamida de N-vinilo, metil formamida de N-vinilo, acetato de vinilo, pirrolidona de N-vinilo, y mezclas de los mismos.

Las micropartículas orgánicas catiónicas incluyen
5 aquellas descritas en la E.U.A. 6,524,439 y se hacen por
polimerizar monómeros tales como los haluros de
dialildialquilamoníaco, cloruro de
acriloxialquiltrimetilamoníaco, (met)acrilatos de compuestos
de dialquilaminoalquilo, y sales y cuaternarios de los mismos
10 y monómeros de N,N-dialquilaminoalquil(met)acrilamidas,
cloruro de (met)acrilamidopropiltrimetilamoníaco y el ácido o
sales cuaternarias de N,N-dimetilaminoetilacrilato y
similares. Estos monómeros catiónicos pueden también
copolimerizarse con monómeros no aniónicos tales como
15 (met)acrilamida, N-alquilacrilamidas, N,N-
dialquilacrilamidas, (met)acrilato de metilo, acrilonitrilo,
metilacetamida de N-vinilo, metil formamida de N-vinilo,
acetato de vinilo, pirrolidona de N-vinilo, y mezclas de los
mismos.

20 Las micropartículas orgánicas anfotéricas se hacen por
polimerizar combinaciones de al menos uno de los monómeros
aniónicos enlistados arriba, al menos uno de los monómeros
catiónicos enlistados arriba y opcionalmente al menos uno de
los monómeros no iónicos enlistados arriba.

La polimerización de los monómeros en una micropartícula orgánica típicamente se da en la presencia de un agente de reticulado polifuncional. Estos agentes de reticulado se describen en la E.U.A 6,524,439 teniendo al menos dos enlace
5 dobles, un enlace doble y un grupo reactivo, o dos grupos reactivos. Los ejemplos de estos agentes son N,N-metilenbis(met)acrilamida, polietilenglicol di(met)acrilato, acrilamida de N-vinilo, divinilbenceno, sales de trialilamoníaco, (met)acrilato de N-metilalilacrilamida
10 glicidilo, acroleína, metilolacrilamida, dialdehídos tipo glioxal, compuestos de diepoxi y epiclorohidrina.

En una modalidad, la dosis de la micropartícula está entre 0.22 y 3.62 kg/ton (0.5 y 3 lb/ton) del relleno tratado. En una modalidad, la dosis de la micropartícula está
15 entre 0.45 y 1.81 kg/ton (1.0 y 4.0 lb/ton) del relleno tratado.

Los coagulantes adecuados generalmente tienen un peso molecular más bajo que los floculantes y tienen una densidad alta de grupos de carga catiónica. Los coagulantes útiles en
20 esta invención son bien conocidos y están comercialmente disponibles. Estos pueden ser inorgánicos u orgánicos. Los coagulantes inorgánicos representativos incluyen alumbre, aluminato de sodio, cloruro de polialuminio o PACs (que también pueden estar bajo los nombres de clorohidróxido de
25 aluminio, cloruro de hidróxido de aluminio, y hidroxiclорuro

de polialuminio), cloruro de polialuminio sulfatado, sulfato de polialuminio de sílice, sulfato férrico, cloruro férrico, y similares y mezclas de los mismos.

Muchos coagulantes orgánicos se forman por la
5 polimerización de condensación. Los ejemplos de los polímeros de este tipo incluyen los copolímeros de epiclorohidrin-dimetilamina (EPI-DMA), y los copolímeros EPI-DMA reticulados con amoniaco.

Los coagulantes adicionales incluyen polímeros de
10 dicloruro de etileno y amoniaco, o dicloruro de etileno y dimetilamina, con o sin la adición de amoniaco, polímeros de condensación de las aminas multifuncionales tales como dietilenotriamina, tetraetilenopentamina, hexametilenodiamina y similares con dicloruro de etileno o ácido polifuncional
15 tipo ácido adípico y los polímeros hechos por las reacciones de condensación tales como las resinas de formaldehído de melamina.

Los coagulantes adicionales incluyen polímeros de adición de vinilo catiónicamente cargados tales como los
20 polímeros, copolímeros, y terpolímeros de (met)acrilamida, haluro de aminio dialil-N,N-disustituido, metacrilato de dimetilaminoetilo y sus sales de amoniaco cuaternarias, acrilato de dimetilaminoetilo y sus sales de amoniaco cuaternarias, cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamoniaco,
25 cloruro de dialilmetil(beta-propionamido)amoniaco,

45

metilsulfato de (beta-metacriloiloxietil)trimetil amoniaco, polivinillactama cuaternizada, vinilamina, y acrilamida o metacrilamida que se hacen reaccionar para producir el Mannich o los derivados de Mannich cuaternarios. Las sales de amoniaco cuaternarias adecuadas pueden producirse usando 5 cloruro de metilo, sulfato de dimetilo, o cloruro de bencilo. Los terpolímeros pueden incluir los monómeros aniónicos tales como ácido acrílico o ácido 2-acrilamido 2-metilpropano sulfónico a lo largo de la carga general en el polímero que 10 es catiónico. Los pesos moleculares de estos polímeros, tanto de adición como condensación de vinilo, están en el intervalo desde tan poco como varios cientos hasta tanto como varios millones. Preferiblemente, el intervalo del peso molecular deberá ser desde 20,000 hasta 1,000,000.

15 Otros polímeros útiles como el segundo agente floculante incluyen polímeros catiónicos, aniónicos o anfotéricos cuya química se describe arriba como un floculante. La distinción entre estos polímeros y los floculantes es primariamente el peso molecular. El segundo agente floculante deberá ser de 20 peso molecular bajo de manera que su solución puede mezclarse fácilmente en una mezcla espesa de relleno de sólido alta. En una modalidad, el segundo agente floculante tiene un RSV de menos de 5 dL/g.

El segundo agente floculante puede usarse solo o en 25 combinación con uno o más del segundo agente floculante

adicional. En una modalidad, una o más micropartículas se agregan mezcla espesa de relleno floculado posterior a la adición del segundo agente floculante.

El segundo agente floculante se agrega a la dispersión
5 en una cantidad suficiente para iniciar la floculación de las partículas de relleno en la presencia del primer agente floculante. En una modalidad, la dosis del segundo agente floculante está entre 0.09 y 3.62 kg/ton (0.2 y 8.0 lb/ton) del relleno tratado. En una modalidad, la dosis del segundo
10 componente está entre 0.22 y 2.72 kg/ton (0.5 y 6.0 lb/ton) del relleno tratado.

En una modalidad, una o más micropartículas pueden agregarse a la dispersión floculada previo al corte para proporcionar la floculación adicional y/o disminuir la
15 distribución del tamaño de la partícula.

En una modalidad, el segundo agente floculante y el primer agente floculante se cargan opuestamente.

En una modalidad, el primer agente floculante es catiónico y el segundo agente floculante es aniónico.

20 En una modalidad, el primer 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 modalidad, el primer agente floculante es un
25 copolímero de acrilamida y acrilato de dimetilaminoetilo

(DMAEA) con un contenido de carga catiónica de 10-50% de mol y un RSV de > 15 dL/g.

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

En una modalidad, el segundo agente floculante es el copolímero de acrilamida-acrilato de sodio que tiene una carga aniónica de 5-40 por ciento mol y un RSV de 0.3-5 dL/g.

En una modalidad, el primer agente floculante es
10 aniónico y el segundo agente floculante es catiónico.

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

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

En una modalidad, el segundo agente floculante se selecciona del grupo que consiste de copolímeros de
20 epiclorohidrin-dimetilamina (EPI-DMA), copolímeros EPI-DMA de ligadura cruzada con amoniaco, y homopolímeros de haluros de amoniaco dialil-N,N-disustituidos.

En una modalidad, el segundo agente floculante es un homopolímero de cloruro de dialquil dimetil amoniaco que
25 tiene un RSV de 0.1-2 dL/g.

Las dispersiones de flóculos de relleno de acuerdo a esta invención se preparan previo a su adición al suministro de fabricación de papel. Esto puede hacerse en una manera en lotes o continúa. La concentración del relleno en estas
5 mezclas espesas es típicamente menos de 80% por masa. Es más típicamente entre 5 y 65% por masa.

Un proceso en lotes puede consistir de un tanque de mezclado grande con un mezclador de hélice en la parte superior. La mezcla espesa de relleno se carga en el tanque
10 de mezclado y la cantidad deseada del primer agente floculante se alimenta a la mezcla espesa bajo mezclado continuo. La mezcla espesa y el floculante se mezclan por una cantidad de tiempo suficiente para distribuir el primer agente floculante uniformemente a través de todo el sistema,
15 típicamente durante alrededor de 10 hasta 60 segundos, dependiendo en la energía de mezclado usada. La cantidad deseada del segundo agente floculante luego se agrega mientras se agita en una velocidad de mezclado suficiente para romper los flóculos de relleno con tiempo de mezclado
20 incrementado típicamente desde varios segundos hasta varios minutos, dependiendo de la energía de mezclado usada. Opcionalmente, una micropartícula se agrega como un tercer componente para causar la refloculación y reducir la distribución del tamaño del flóculo. Cuando la distribución
25 del tamaño apropiado de los flóculos de relleno se obtiene,

la velocidad de mezclado es inferior a un nivel en el cual los flóculos son estables. Este lote de relleno floculado luego se transfiere a un tanque de mezclado grande con suficiente mezcla para mantener los flóculos de relleno
5 uniformemente suspendidos en la dispersión. El relleno floculado se bombea de este tanque de mezclado en el suministro de fabricación de papel.

En un proceso continuo la cantidad deseada del primer agente floculante se bombea en la tubería que contiene el
10 relleno y se mezcla con un mezclador estático en línea, si es necesario. Una longitud de la tubería o un recipiente de mezclado suficiente para permitir el mezclado adecuado del relleno y el floculante puede incluirse previo a la inyección de la cantidad apropiada del segundo agente floculante. El
15 segundo agente floculante luego se bombea en la tubería que contiene el relleno. Opcionalmente, una micropartícula se agrega como un tercer componente para causar la refloculación y restringir la distribución del tamaño del flóculo. Se requiere velocidad de mezclado alta entonces para obtener la
20 distribución del tamaño deseado de los flóculos de relleno. Al ajustar ya sea la velocidad de corte del dispositivo de mezclado o el tiempo de mezclado puede controlarse la distribución del tamaño del flóculo. Un proceso continuo debería prestarse por sí mismo al uso de una velocidad de
25 corte ajustable en un dispositivo de volumen fijo. Uno de

tales dispositivos se describe en la Patente de E.U.A. 4,799,964. Este dispositivo es una bomba centrífuga de velocidad ajustable que, cuando se opera en una presión de regreso que excede su presión de corte de suministro, trabaja como un dispositivo de corte mecánico sin capacidad de bombeo. Otros dispositivos de corte adecuados incluyen una boquilla con un dispositivo de emulsificación tipo turbina, de caída de presión ajustable, o un mezclador de alta intensidad, de velocidad ajustable, en un recipiente de volumen fijo. Después del corte, la mezcla espesa de relleno floculada se alimenta directamente en el suministro de fabricación de papel.

En los procesos tanto de lote como continuo descritos arriba, el uso de un filtro o tamiz para remover los flóculos de relleno demasiado grandes puede usarse. Esto elimina la capacidad de corrida potencial de la máquina y los problema de calidad del papel que resultan de la inclusión de los flóculos de relleno grandes en el papel o cartón.

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

Lo anterior puede entenderse mejor por la referencia a los siguientes Ejemplos, que se presentan para propósitos de

ilustración y no pretenden limitar el alcance de la invención.

Ejemplos 1-7

5 El relleno usado para cada ejemplo es carbonato de calcio precipitado escalenohedral (PCC, por sus siglas en inglés), ya sea dispersado o no dispersado, (disponible como Albacar HO de Specialty Minerals Inc., Bethlehem, PA EUA). Cuando el PCC no dispersado se usa, el producto seco se
10 diluye a 10% de sólidos usando agua del grifo. Cuando el PCC dispersado se usa, se obtiene como una mezcla espesa de 40% de sólidos y se diluye hasta 10% de sólidos usando agua del grifo. La distribución de tamaño del PCC se mide en intervalos de tres segundos durante la floculación usando una
15 sonda Lasentec® S400 FERM (Focused Beam Reflectance Measurement), fabricada por Lasentec, Redmond, WA. Una descripción de la teoría detrás de la operación del FBRM puede encontrarse en Preikschat, F. K. and Preikschat, E., "Apparatus and method for particle analysis", patente de
20 E.U.A 4,871,251. La longitud de la cuerda media (MCL) de los flóculos PCC se usa como una medición 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 mezcla espesa PCC al 10%. La solución se agita usando un motor de

agitación IKA RE16 a 800 rpm durante al menos 30 segundos previo a la adición de los agentes flocculantes.

El primer agente flocculante se agrega lentamente durante el curso de 30 segundos hasta 60 segundos usando una jeringa.

5 Cuando un segundo agente flocculante se usa, se agrega en una manera similar al primer agente flocculante después de esperar 10 segundos para que el primer agente flocculante se mezcle. Finalmente, cuando una micropartícula se agrega, en una manera similar a los agentes flocculantes después de esperar
10 10 segundos para que el segundo agente flocculante se mezcle. Los flocculantes se diluyen a una concentración de 0.3% con base en los sólidos, los coagulantes se diluyen a una concentración de 0.7% con base en los sólidos, el almidón se diluye a una concentración de 5% con base en los sólidos y
15 las micropartículas se diluyen a una concentración de 0.5% con base en los sólidos previo al uso. Un perfil de resolución de tiempo MCL típico se muestra en la Figura 1.

Para cada experimento de floculación de relleno, el MCL máximo después de la adición del agente flocculante se
20 registra y enlista en la Tabla II. El MCL máximo indica la extensión de la floculación. La mezcla espesa luego se agita a 1500 rpm durante 8 minutos para probar la estabilidad de los flóculos de relleno bajo las condiciones de corte alto. Los valores MCL en 4 minutos y 8 minutos se registran y
25 enlistan en las Tablas III y IV, respectivamente.

La distribución de tamaño de la partícula de los flóculos de relleno también se caracteriza por la dispersión de luz láser usando el Mastersizer Micro de Malvern Instruments, Ltd., Southborough, MA EUA. El análisis se
 5 conduce usando un modelo polidisperso y la presentación 4PAD. Esta presentación asume un índice de refracción 1.60 del relleno y un índice de refracción de 1.33 para el agua como la fase continua. La calidad de la distribución se indica por el tamaño del flóculos medio pesados en volumen, $D(V, 0.5)$,
 10 la extensión de la distribución, y la uniformidad de la distribución. La extensión y uniformidad se definen como:

$$\text{Extensión} = \frac{D(V, 0.9) - D(V, 0.1)}{D(V, 0.5)}$$

15

$$\text{Uniformidad} = \frac{\sum V_i | D(V, 0.5) - D_i |}{D(V, 0.5) \sum V_i}$$

En la presente $D(v, 0.1)$, $D(v, 0.5)$ y $D(v, 0.9)$ se
 20 definen como los diámetros que son iguales o mayores que 10%, 50% y 90% en volumen de las partículas de relleno, respectivamente. V_i y D_i son la fracción de volumen y el diámetro de las partículas en el tamaño del grupo i . Valores de extensión y uniformidad más pequeños indican una

distribución de tamaño de partícula más uniforme que se cree generalmente que tiene mejor desempeño en la fabricación de papel. Estas características de los flóculos de relleno en el MCL máximo, 4 minutos y 8 minutos bajo 150 rpm de corte se enlistan en las Tablas II, II y IV para cada ejemplo, El tipo PCC, los agentes floculantes, y dosis de los agentes floculantes usados en cada ejemplo se enlistan en la Tabla I.

Ejemplo 8

10 Este experimento demuestra la posibilidad de usar un proceso continuo para flocular la mezcla espesa PCC. Un lote de 18 litros de PCC no dispersados sólidos al 10% (disponible como Albacar HO de Specialty Minerals Inc., Bethlehem, PA EUA) en agua del grifo se bombea usando una bomba centrífuga
15 a 7.6 L/min en una cubeta de 18.92 litros (cinco galones). Una dosis activa de 0.45 kg/ton (1.0 lb/ton) de la solución de floculante A al 1% se alimenta en la mezcla espesa PCC en una entrada de la bomba centrífuga usando una bomba de cavidad progresiva. El PCC luego se alimenta en un mezclador
20 estático junto con una dosis activa de 0.45 kg/ton (1.0 lb/ton) de una solución de sólidos al 2% del coagulante A. La distribución de tamaño de los flóculos de relleno se mide usando el Mastersizer Micro y se reporta en la Tabla II. Se agita 300 ml de la mezcla espesa resultante en un vaso de
25 precipitados a 1500 rpm durante 8 minutos en la misma manera

como en los Ejemplos 1-7. Las características de los flóculos de relleno en 4 minutos y 8 minutos se enlistan en las Tablas III y IV, respectivamente.

5 Ejemplo 9

La mezcla espesa de relleno y el procedimiento experimental son los mismos como en el Ejemplo 8, excepto que el coagulante A se alimenta en la bomba centrífuga y el floculante A se alimenta en el mezclador estático. Las características de tamaño de los flóculos de relleno se enlistan en las Tablas II, III y IV.

Tabla I. Descripciones del agente floculante, Tipo PCC, y las dosis de agente floculante para los ejemplos 1 hasta 9

Ej	Tipo PCC	Polímero 1		Polímero 2		Micro partícula	
		Nombre	Dosis (lb/ton)	Nombre	Dosis (lb/ton)	Nombre	Dosis (lb/ton)
1	No dispersado	Stalok 400	20	Ninguno		Ninguno	
2	No dispersado	Floculante A	1	Coagulante A	1	Ninguno	
3	No dispersado	Coagulante A	1	Floculante A	1	Ninguno	
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	Ninguno	
7	Dispersado	Coagulante A	1	Floculante A	1.5	Ninguno	
8	No dispersado	Floculante A	1	Coagulante A	1	Ninguno	
9	No dispersado	Coagulante A	1	Floculante A	1	Ninguno	

5

10

15

20

25

Stalok 400	Almidón catiónico disponible de Tate & Lyle, Dacetur, IL USA
Floculante A	Floculante de copolímero de acrilato-acrilamida de sodio aniónico con un RSV de alrededor de 32 dL/g y un contenido de carga de 29% de mol disponible de Nalco Co., Naperville, IL USA.
Floculante E	Floculante de copolímero de sal cuaternaria de cloruro de metacrilato-metilo de acrilamida-dimetilaminoetilo catiónico con un RSV de alrededor de 25 dL/g y un contenido de carga de 20% de mol disponible de Nalco Co., Naperville, IL USA.
Coagulante A	Coagulante de cloruro de poli(dialildimetilamonio) catiónico con un RSV de alrededor de 0.7 dL/g disponible de Nalco Co., Naperville, IL USA
Coagulante B	Copolímero de acrilato-acrilamida de sodio aniónico con un RSV de alrededor de 1.8 dL/g y un contenido de carga de 6% de mol disponible de Nalco Co., Naperville, IL USA
Micropartícula B	Micropartícula de borosilicato coloidal aniónico disponible de Nalco Co., Naperville, IL USA

Tabla II. Características de los flóculos de relleno en MCL máximo o bajo 1500 rpm de corte.

5

Ejemplo	MCL (μm)	D (v, 0.1) (μm)	D (v, 0.5) (μm)	D (v, 0.9) (μm)	Extensión	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

10

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

15

Ejemplo	MCL (μm)	D (v, 0.1) (μm)	D (v, 0.5) (μm)	D (v, 0.9) (μm)	Extensión	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

20

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

		Ejemplo	MCL (μm)	D (v, 0.1) (μm)	D (v, 0.5) (μm)	D (v, 0.9) (μm)	Extensión	Uniformidad
5	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
10	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 sólo se usa el almidón catiónico, no son estables al corte. Por otro lado, los flóculos de relleno formados por polímeros múltiples exhiben estabilidad de corte aumentada, como se demuestra en los Ejemplos 2 hasta 9. Los Ejemplos 2, 4, 6 y 8 muestran flóculos de relleno preparados de acuerdo a esta invención y los Ejemplos 3, 5, 7 y 9 muestra los flóculos de relleno preparados usando los métodos existentes. Los flóculos de relleno preparados de acuerdo a la invención generalmente tienen la distribución de tamaño de partícula reducida después de que se realiza el corte (como se muestra por los valores más pequeños de extensión y uniformidad en las Tablas

III y IV) comparados con aquellos formados por los métodos existentes.

Ejemplo 10

5 El propósito de este ejemplo es evaluar los efectos de diferentes tamaños de los flóculos PCC en las propiedades físicas de las hojas de mano. Las muestras PCC se obtienen usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 2, excepto que el nivel de los sólidos PCC es 2%. Cuatro muestras de los
10 flóculos de relleno prefloculados (10-A, 10-B, 10-C y 10-D) se prepararon con diferentes tamaños de partículas al cortar a 1500 rpm por diferentes tiempos. Los tiempos de corte y las características de tamaño de partícula resultante se enlistan en la Tabla V.

15 La pasta de papel con una consistencia de 2.5% se prepara de 80% de pulpa del revestimiento seca de madera dura y 20% de fibras recicladas de American Fiber Resources (AFR) LLC, Fairmont, WV. La madera dura se refina hasta una facilidad de desagüe de 300 ml de Facilidad de Desagüe de
20 Estándar Canadiense (Método de prueba TAPPI T 227 om-94) en una batidora valle (de Voith Sulzer, Appleton, WI). La pasta de papel se diluye con agua del grifo hasta 0.5% de consistencia.

Las hojas de mano se prepararon al mezclar 650 ml de
25 suministro al 0.5% de consistencia a 800 rpm en un jarra de

drenado dinámica con el tamiz de fondo cubierto por una lámina sólida de plástico para prevenir el drenado. La jarra de drenado dinámica y el mezclador están disponibles de Paper Chemistry Consulting Laboratory, Inc., Carmel, NY.

5 La mezcla se inicia y 1 g de una de las muestras PCC se agregan después de 15 segundos, seguido por 2.72 kg/ton (6 lb/ton) (con base en el producto) de la solución de cloruro de polialuminio GC7503 (disponible de Gulbrandsen Technologies, Clinton, NJ, EUA) a 30 segundos, 0.45 kg/ton
10 (1 lb/ton) (con base en el producto) de un floculante de copolímero de acrilato-acrilamida de sodio con un RSV de alrededor de 32 dL/g y un contenido de carga de 29% mol (disponible de Nalco Company, Naperville, IL EUA) en 45 segundos y 1.58 kg/ton (3.5 lb/ton) (activo) de una
15 micropartícula de borosilicato (disponible de Nalco Company, Naperville, IL EUA) a 60 segundos.

El mezclado se detuvo a 75 segundos y el suministro se transfiere en la caja cubierta de un molde de hojas de mano Noble & Wood. Se forma la hoja de mano de 20.32 cm x 20.32
20 cm (8" x 8") al drenar a través del alambre que forma la malla 100. La hoja de mano se coloca en el alambre de molde de la hoja al colocar dos papeles secantes y una placa de metal en la hoja de mano húmeda y presionar el rodillo con seis pasadas de un rodillo de metal de 11.33 kg (25 lb). El
25 alambre formado y un papel secante se removieron y la hoja

de mano se coloca entre dos nuevos papeles secantes y el fieltro de presión y se presiona a 3.515 kg/cm^2 (50 psig) usando una prensa de rodillo. Todos los papeles secantes se removieron y la hoja de mano se seca durante 60 segundos (colocando el lado superior en la superficie seca) usando un secador de tambor giratorio establecido a 104°C (220°F). El peso base promedio de una hoja de mano es 84 g/m^2 . El molde de la hoja de mano, prensa de rodillo y el secador de tambor giratorio están disponibles en Adirondack Machine Company, Queensbury, NY. Cinco replicas de la hoja de mano se produjeron para cada muestra de PCC probada.

Las hojas de mano terminadas se almacenaron durante la noche en condiciones estándar TAPPI de humedad relativa al 50% y 23°C . Para cada hoja, el peso base se determina usando el Método de Prueba TAPPI T 410 om-98, el contenido de ceniza se determina usando el Método de Prueba TAPPI T 211 om-93, el brillo se determina usando el Método de Prueba ISO 2470:1999 y la opacidad se determina usando el Método de Prueba ISO 2471:1998. La formación de la hoja, una medida de la uniformidad del peso base, se determina usando un Analizador de Formación Kajaani® de Metso Automation, Helsinki, FI. Los resultados de estas mediciones se enlistan en la Tabla IV. La fuerza de tensión de las hojas se mide usando el Método de Prueba TAPPI T 494 om-01, el Enlace Scott se mide usando el Método de Prueba

TAPPI T 569 pm-00 y la fuerza de tensión direccional z (ZDT se mide usando el método de prueba TAPPI T 541 om-89. Estos resultados se enlistan en la Tabla VII.

- 5 Tabla V. Características del tamaño de flóculo relleno para las muestras 10-A hasta 10-E- Las muestras 10-E es una mezcla espesa PCC no tratada.

10

Ejemplo	Tiempo de corte (s)	MCL (μm)	D (v, 0.1) (μm)	D (v, 0.5) (μm)	D (v, 0.9) (μm)	Extensión	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

15

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

20

PCC de Ej. No.	Peso base (g/m^2)	Contenido de ceniza (%)	Opacidad en 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

25

Tabla VII. Propiedades de fuerza mecánica de las hojas con diferentes tamaños de los flóculos de relleno.

PCC de Ej. No.	Fuerza mecánica				(%) Mejora			
	ZDT (kPa)	Enlace Scott (psi)	Índice de tensión (n.m/g)	TEA (N.cm /cm ²)	ZDT	Enlace Scott	Índice de tensión	TEA
10-A	733.2	15.90 kg/cm ² (226.3)	82.9	2.6	14	26	3.8	44
10-B	709.7	17.91 kg/cm ² (254.8)	81.7	2.2	10	52	2.3	20
10-C	675.9	15.26 kg/cm ² (217.2)	83.0	2.5	4.8	29	3.9	36
10-D	681.4	15.43 kg/cm ² (219.6)	85.5	2.3	5.7	31	7.0	30
10-E	644.9	12.58 kg/cm ² (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 con el tiempo bajo el incremento de corte de 1500 rpm, lo que demuestra la posibilidad de controlar el tamaño de los flóculos de relleno por el tiempo bajo el corte alto. Las hojas de mano preparadas de cada uno de los cuatros rellenos prefloculados (10-A hasta 10-D) y el

relleno no tratado (10-E) tienen un contenido de ceniza y peso base aproximadamente equivalentes, como se enlista en la Tabla VI. El incremento del tamaño del flóculo no afecta el brillo, pero disminuye la formación y opacidad de la hoja ligeramente. La resistencia mecánica de las hojas, como se mide por la fuerza de tensión direccional Z, Enlace Scott, índice de tensión, y absorción de energía de tensión (TEA) se incrementan de forma importante con el incremento del tamaño del flóculo de relleno. Esto se muestra en la Tabla VII. En general, el tamaño de flóculo PCC medio más alto lleva a una resistencia de la hoja incrementada. En la práctica, la pérdida ligera de la opacidad podría compensarse por el incremento del contenido PCC de la hoja a resistencia de la hoja constante a mejorada.

Deberá entenderse que serán aparentes diversos cambios y modificaciones para las modalidades actualmente preferidas descritas en la presente para aquellos expertos en la técnica. Tales cambios y modificaciones pueden hacerse sin salirse del espíritu y alcance de la presente materia objeto y sin disminuir sus ventajas pretendidas. Por lo tanto se pretende que tales cambios y modificaciones se cubren por las reivindicaciones anexas.

65

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar una dispersión estable de partículas de relleno floculadas que tienen una distribución de tamaño de partícula específica para uso en el proceso para la fabricación de papel, que comprende:

a) proporcionar una dispersión acuosa de partículas de relleno;

b) agregar un primer agente floculante a la dispersión en una cantidad suficiente para mezclarse uniformemente en la dispersión sin causar floculación importante de las partículas de relleno;

c) agregar un segundo agente floculante a la dispersión en una cantidad suficiente para iniciar la floculación de las partículas de relleno en la presencia del primer agente floculante; y

d) opcionalmente, cortar la dispersión floculada para proporcionar una dispersión de los flóculos de relleno que tienen el tamaño de partícula deseado.

2. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el primer agente floculante se selecciona de la lista que consiste de: polímeros catiónicos, polímeros aniónicos, polímeros no aniónicos, polímeros zwitteriónicos, polímeros anfótericos, un agente con un RSV de al menos 3 dL/g, un agente con un RSV de al menos 10 dL/g, un agente con la misma carga iónica como las partículas de relleno, carbonato de

calcio, caolín, copolímeros de acrilamida con acrilato de dimetilaminoetilo, copolímeros de metacrilato de dimetilaminoetilo, copolímero de acrilamida-acrilato de dimetilaminoetilo que tienen una carga catiónica de 10-50% de mol y un RSV de al menos 15 dL/g, y mezclas de los mismos.

3. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el segundo agente floculante se selecciona del grupo que consiste de micropartículas, coagulantes y polímeros catiónicos, aniónicos, no aniónicos, zwitterionicos y anfótericos que tienen un peso molecular inferior a aquel del primer agente floculante, un agente que tiene una carga opuesta del primer agente floculante, y mezclas de los mismos.

4. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el primer agente floculante es catiónico y el segundo agente floculante es aniónico.

5. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el segundo agente floculante se selecciona del grupo que consiste de acrilamida parcialmente hidrolizada, copolímeros de acrilamida y acrilato de sodio, y copolímero de acrilamida-acrilato de sodio que tienen una carga aniónica de 5-40% de mol y un RSV de 0.3-5 dL/g.

6. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el segundo agente floculante se selecciona del grupo que consiste de micropartículas, coagulantes y polímeros

catiónicos, aniónicos, no aniónicos, zwitteriónicos y anfótericos que tienen un peso molecular inferior menor que el primer agente floculante, y mezclas de los mismos, y en donde el segundo agente floculante y el primer agente floculante se cargan opuestamente, y en donde el primer agente floculante tiene un RSV de al menos 10 dL/g, y en donde el relleno se selecciona de carbonato de calcio y arcilla de caolín y en donde el primer agente floculante es aniónico y el segundo agente floculante es catiónico.

10 7. El método de conformidad con la reivindicación 6, en donde el primer agente floculante se selecciona del grupo que consiste de acrilamida parcialmente hidrolizada y copolímeros de acrilamida y acrilato de sodio.

15 8. El método de conformidad con la reivindicación 7, en donde el primer agente floculante es un copolímero de acrilamida y acrilato de sodio teniendo una carga aniónica de 5-75% de mol y un RSV de al menos 15 dL/g.

20 9. El método de conformidad con la reivindicación 7, en donde el segundo agente floculante se selecciona del grupo que consiste de copolímeros de epiclorohidrina-dimetilamina (EPI-DMA), copolímeros EPI-DMA reticulados con amoníaco, y homopolímeros de haluros de amoníaco dialil-N,N-disustituidos.

25 10. El método de conformidad con la reivindicación 9, en donde el segundo agente floculante es un homopolímero de

cloruro de dialquil dimetil amoniaco que tiene un RSV de 0.1-2 dL/g.

11. El método de conformidad con la reivindicación 9, en donde el relleno se selecciona del grupo que consiste de
5 carbonato de calcio precipitado, carbonato de calcio molido, arcilla de caolín, un artículo que tiene la misma carga iónica como el primer agente floculante, y mezclas de los mismos.

12. El método de conformidad con la reivindicación 11,
10 en donde los flóculos de relleno tienen un tamaño de partícula medio de 10-70 μm .

13. El método de conformidad con la reivindicación 1, que comprende además agregar una o más micropartículas a la dispersión floculada después de la adición del segundo agente
15 floculante.

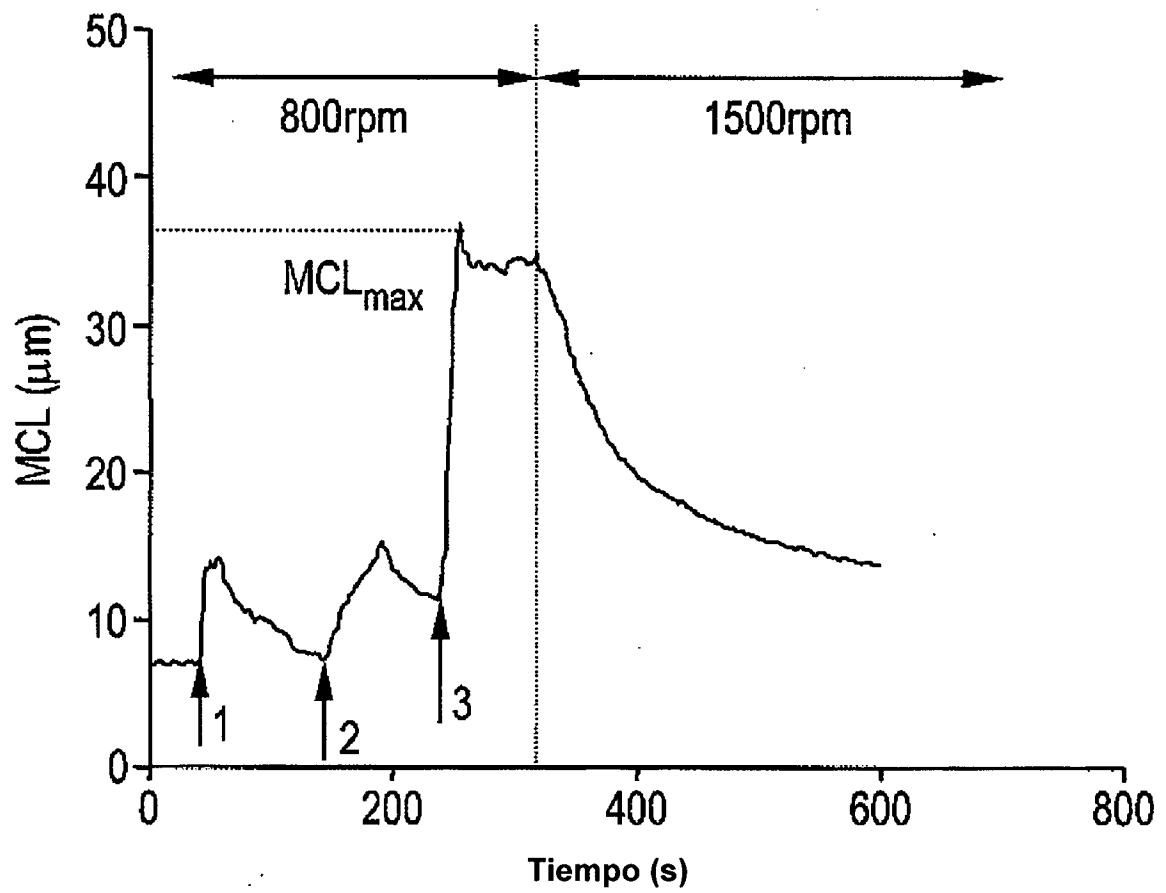
14. Un método para hacer productos de papel de una pulpa que comprende formar un suministro para la fabricación de papel celulósico acuoso, agregando una dispersión acuosa de los flóculos de relleno preparados de acuerdo al método de la
20 reivindicación 1 para el suministro, drenar el suministro para formar una hoja y secar la hoja.

15. Un producto de papel preparado de conformidad al método del Ejemplo 14.

RESUMEN DE LA INVENCION

Se describe un método para preparar una dispersión estable de partículas de relleno floculadas para uso en los procesos para la fabricación de papel que comprende la
5 adición secuencial de agentes floculantes de peso molecular alto y bajo a una dispersión acuosa de partículas de relleno seguido por el corte de los flóculos de relleno resultantes al tamaño de la partícula deseada lo que resulta en flóculos de relleno resistentes al corte con una distribución de
10 tamaño definida y controlable.

FIG. 1



Nalco
2091

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 15,055
FECHA : FEBRERO 24 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-041901- -00000-0000

Fecha: 2010-04-12 16:31:27 Dep: 2020 DIR.NULVASCR
Tra: 11 PATENTILYII Lve: 378 FASENACIONALI
Act: 411 PRESENTACION Folios: 73

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
GOMEZ PINZON ASEMARCA	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	46333453	23/02/2010	7,707,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	554,000.00
TOTAL :			\$ 554,000.00

SON: QUINIENTOS CINCUENTA Y CUATRO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

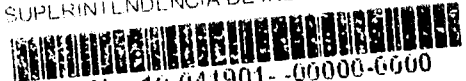
Nalco
2091

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 10 - 15,057
FECHA : FEBRERO 24 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-041901-00000-0000

Fecha: 2010-04-12 16:31:27
Ira. 11 PATENTE IYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR NULVASCH
Lve. 378 FASL NACIONAL I
Folios: 73

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
GOMEZ PINZON ASEMARCA	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	46333453	23/02/2010	7,707,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	
		99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	130,000.00
		TOTAL :	\$ 130,000.00

SON: CIENTO TREINTA MIL PESOS

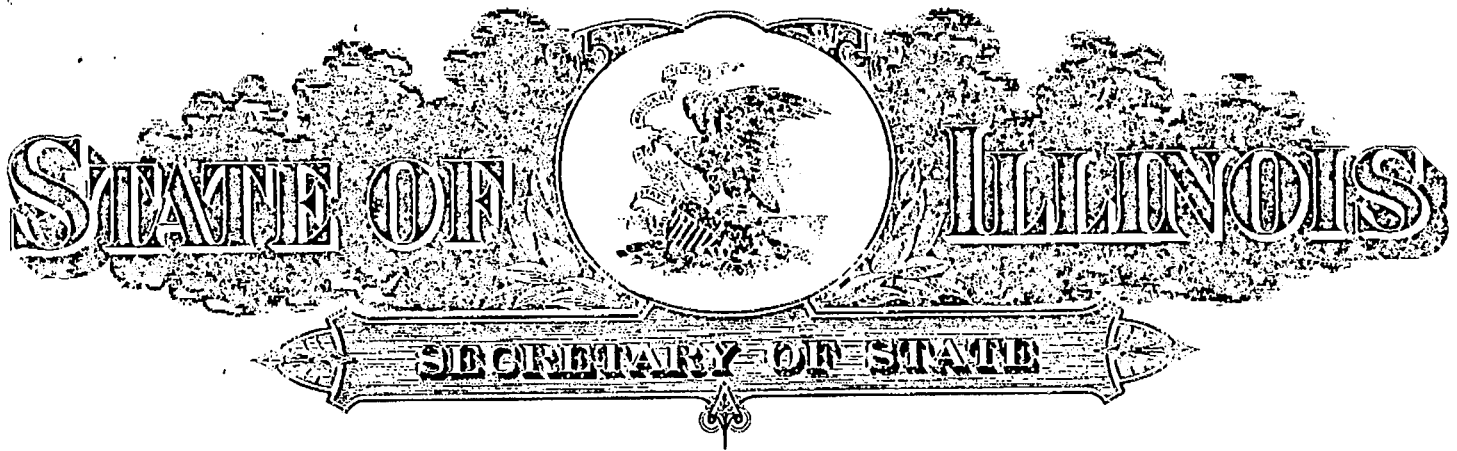
RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

PODER POWER OF ATTORNEY	
Yo(nosotros), abajo firmado (s)/ I (we), the undersigned <u>Melco Company</u> Domiciliado (s) en / of <u>Naperville, Illinois USA</u>	
Por el presente nombro a: Mauricio Jaramillo Campuzano T.P. 74.555 and/or Paula Samper Salazar T.P. 56.190 and / or Patricia Arrazola Bustillo and/or José Luis Suarez Parra domiciliados en Bogotá, Colombia para que en obediencia a lo dispuesto por el parágrafo 1º del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, actúen en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales y extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. Además, confiero (conferimos) poder a los abogados para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo(amos) a los dichos apoderados para que me (os) representen ante cualesquiera entidades o personas ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, denominaciones de origen, nombres de dominio, registros sanitarios, variedades vegetales y registros de todo tipo ante el ICA (Instituto Colombiano Agropecuario); su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria, y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, acciones de infracciones, protección del consumidor, oposiciones, cancelación administrativa o judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, acciones administrativas o contencioso-administrativas relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar y ratificar los actos de agentes oficiosos.	In due compliance with the terms of paragraph 1st of article 543 of the Comercial Code, do hereby appoint Mauricio Jaramillo Campuzano T.P. 74.555 and/or Paula Samper Salazar T.P. 56.190 and / or Patricia Arrazola Bustillo and/or José Luis Suarez Parra domiciled at Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of the court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or temporal or definitive impediment. In addition, we grant a Power of Attorney to obtain protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, especially those administrative, administrative contentious and judicial, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, denominations of origin, domain names, public health registrations, vegetal varieties and all kind of registrations before the ICA (Instituto Colombiano Agropecuario); its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation, and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition protection, to the consumer, oppositions, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, custom procedures, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, ratify acts done by representatives without a power of attorney.
Dado y firmado hoy / Given and signed this <u>October 29, 2008</u> En/in <u>Naperville, Illinois USA</u> Por/by <u>Melco Company</u> <u>BC</u>	

25



SPRINGFIELD, ILLINOIS

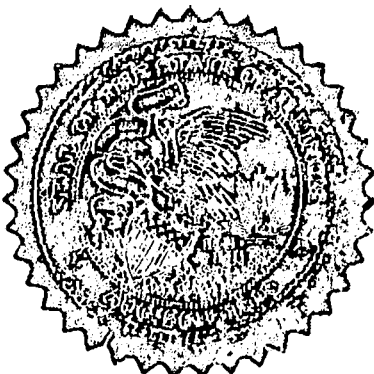
APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America
This public document
2. has been signed by LIANA PODMAN
3. acting in the capacity of NOTARY PUBLIC, WILL COUNTY
4. bears the seal/stamp of STATE OF ILLINOIS

Certified

5. Springfield, Illinois
6. NOVEMBER 7, 2008
7. by the Secretary of State, State of Illinois
8. No. S08KL17115
9. Seal/Stamp:
10. Signature:



Jesse White

JESSE WHITE
SECRETARY OF STATE
STATE OF ILLINOIS



NOTARIAL CERTIFICATION (CORPORATION)	CERTIFICACION NOTARIAL (PERSONAS JURIDICAS)
On <u>this</u> day <u>appeared</u> before me <u>Michael B. Martin</u>, who I know personally and who signed this document as representative of the corporation <u>or</u> company named <u>Nalco Company</u>, and certify that I have seen the documents that legally prove the following: 1. That the corporation or company was constituted and exist in accordance with the laws of <u>Delaware, USA</u> 2. That the domicile of said corporation or company is <u>Naperville, Illinois USA</u> 3. That the corporation is developing its corporate or company activities. 4. That <u>Mr.</u> <u>Michael B. Martin</u> (Mrs.) is authorized to grant the present power of attorney <u>Lana Podman</u> Signed/firmado Dated : day/día <u>29</u> moth/mes <u>October</u> year/año <u>2008</u>. City/ciudad: <u>Naperville, Illinois</u> Country/ País <u>USA</u>	En el día de hoy se presentó ante mí el Señor (a) _____ a quien conozco personalmente y que firma éste documento en representación de la compañía denominada _____, y certifico que he revisado los documentos que legalmente prueban lo siguiente: 1. Que la compañía fue constituida y existe de acuerdo con las leyes de: _____ 2. Que el domicilio de esta compañía es: _____ 3. Que la compañía desarrolla actualmente su objeto social. 4. Que el Señor(a) _____ está autorizado para otorgar este poder



TRADUCCIÓN OFICIAL DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN INGLÉS. PARA SU IDENTIFICACIÓN SE SELLA CON EL SELLO DE MARIANA LONDOÑO MEJÍA, TRADUCTORA E INTÉRPRETE OFICIAL SEGÚN CERTIFICADO DE IDONEIDAD PROFESIONAL NO. 0264 DE AGOSTO 18 DE 2008.

**ESTADO DE ILLINOIS
SECRETARIO DE ESTADO**

SPRINGFIELD, ILLINOIS

APOSTILLA

(Convención de La Haya del 5 de Octubre de 1961)

1. País: Estados Unidos de América

Este documento publico

2. ha sido firmado por LIANA PODMAN

3. actuando en su condición de NOTARIO PÚBLICO, CONDADO DE W

4. porta el sello/estampilla del ESTADO DE ILLINOIS

Certificado

5. en Springfield, Illinois

6. el 7 DE NOVIEMBRE DE 2008

7. por el Secretario de Estado, Estado de Illinois

8. No. S08KL17115

9. Sello/Estampilla:
Sello del Estado de Illinois

10. Firma:
(firmado)
JESSE WHITE
SECRETARIO DE ESTADO
ESTADO DE ILLINOIS

2008 NOV 25 8:24
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

846088
CUALQUIER FOLIO EN EL
DOCUMENTO DESEMPENA
AS FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO

HASTA AQUÍ LA TRADUCCIÓN

ESTA ES UNA TRADUCCIÓN FIEL Y COMPLETA DE UN DOCUMENTO DENOMINADO "APOSTILLA", ORIGINALMENTE EN INGLÉS, REALIZADA EN BOGOTÁ EL 24 DE NOVIEMBRE DE 2008 POR MARIANA LONDOÑO MEJÍA, TRADUCTORA E INTÉRPRETE OFICIAL SEGÚN CERTIFICADO DE IDONEIDAD PROFESIONAL NO. 0264 DEL 18 DE AGOSTO DE 2008.

MARIANA LONDOÑO MEJÍA
TRADUCTORA E INTÉRPRETE OFICIAL
CERT. DE IDONEIDAD PROFESIONAL
No. 0264 DE AGOSTO 18 DE 2008

27

TRADUCCIÓN OFICIAL DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN INGLÉS. PARA SU IDENTIFICACIÓN SE SELLA CON EL SELLO DE MARIANA LONDOÑO MEJÍA, TRADUCTORA E INTÉRPRETE OFICIAL SEGÚN CERTIFICADO DE IDONEIDAD PROFESIONAL No. 0264 DE AGOSTO 18 DE 2008.

GÓMEZ – PINZÓN
ASEMARCAS

NOTARIAL CERTIFICATION (CORPORATION)	CERTIFICACIÓN NOTARIAL (PERSONAS JURÍDICAS)
On this day appeared before me <u>Michael B. Martin</u>, who I know personally and who signed this document as representative of the corporation or company named <u>Nalco Company</u>, and certify that I have seen the documents that legally prove the following: 1. That the corporation or company was constituted and exists in accordance with the laws of <u>Delaware, USA</u>. 2. That the domicile of said corporation or company is <u>Naperville, Illinois USA</u>. 3. That the corporation is developing its corporate or company activities. 4. That Mr. (Mrs.) <u>Michael B. Martin</u> is authorized to grant the present power of attorney. (Firma: Liana Podman)	En el día de hoy se presentó ante mí el Señor(a) <u>Michael B. Martin</u> a quien conozco personalmente y que firma éste documento en representación de la compañía denominada <u>Nalco Company</u>, y certifico que he revisado los documentos que legalmente prueban lo siguiente: 1. Que la compañía fue constituida y existe de acuerdo con las leyes de <u>Delaware, EEUU</u>. 2. Que el domicilio de esta compañía es <u>Naperville, Illinois EEUU</u>. 3. Que la compañía desarrolla actualmente su objeto social. 4. Que el Señor(a) <u>Michael B. Martin</u> está autorizado para otorgar este poder.
Signed/firmado Dated/Fecha: day/día <u>29</u> month/mes <u>October/Octubre</u> year/año <u>2008</u>. City/ciudad: <u>Napperville, Illinois</u>. Country/Pais: <u>USA / EEUU</u>	

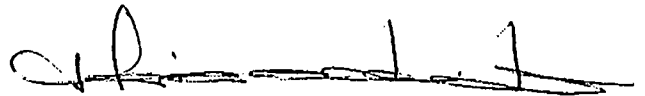

MARIANA LONDOÑO MEJÍA
 TRADUCTORA E INTÉRPRETE OFICIAL
 CERT. DE IDONEIDAD PROFESIONAL
 No. 0264 DE AGOSTO 18 DE 2008

28

Sellado: Liana Podman
Mi Comisión Expira
Septiembre 19 de 2009
Notario Público
Sello Oficial
Estado de Illinois

HASTA AQUÍ LA TRADUCCIÓN

ESTA ES UNA TRADUCCIÓN FIEL Y COMPLETA DE UN DOCUMENTO DENOMINADO "CERTIFICACIÓN NOTARIAL", ORIGINALMENTE EN INGLÉS, REALIZADA EN BOGOTÁ, EL 24 DE NOVIEMBRE DE 2008 POR MARIANA LONDOÑO MEJÍA, TRADUCTORA E INTÉRPRETE OFICIAL SEGÚN CERTIFICADO DE IDONEIDAD PROFESIONAL No. 0264 DEL 18 DE AGOSTO DE 2008.



MARIANA LONDOÑO MEJÍA
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
CERT. DE IDONEIDAD PROFESIONAL
No. 0264 DE AGOSTO 18 DE 2008



No. 10-041901-00000-0000

Fecha: 2010-04-12 16:31:27

Tra. 11: PATENTE/II

Act. 411: PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NULVASCR

Lve: 378 FASENACIONALI

Folios: 73

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decision 486/00

☐	Indicación que se solicita una patente.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☒	Indicación que se solicita una PCT
☒	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☒	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐



Bogotá D.C.,
2020

Doctor(a)
JARAMILLO CAMPUZANO MAURICIO
Apoderado(a) y/o Representante de
NALCO COMPANY

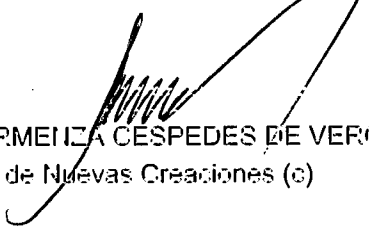
REFERENCIA	Radicación No.	10 041901
	Solicitud internacional	PCT/US2008/076167
	Fecha inicio fase nacional	12/04/2010
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	06153

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal f) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título I de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.


ALEX CARMEN CESPEDES DE VERGEL
Directora de Nuevas Creaciones (c)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 07 MAYO 2010
adpa11