

COMPOSICIONES Y MÉTODOS PARA TRATAR MATERIALES DE RELLENO EN LA FABRICACIÓN DE PAPEL

Esta solicitud reivindica el beneficio de prioridad de la Solicitud de Patente PCT Internacional No. PCT/CN2015/091314, presentada el 30 de septiembre de 2015, cuya divulgación se incorpora en la presente en su totalidad como referencia.

ANTECEDENTES

El aumento del contenido del material de relleno en los papeles para impresión y escritura es de gran interés para la mejora de la calidad del producto, así como la reducción de los costos de las materias primas y energía. Sin embargo, la sustitución de fibras de celulosa con materiales de relleno como carbonato de calcio y arcilla reduce la resistencia de la hoja acabada. Otro problema cuando se aumenta el contenido del material de relleno es un aumento de la dificultad para mantener una distribución uniforme de los materiales de relleno a través de la estructura de hoja tridimensional. Un enfoque para reducir estos efectos negativos del aumento del contenido del material de relleno es la prefloculación de los materiales de relleno antes de su adición al sistema de circulación de extremo húmedo de la máquina de papel.

El término "prefloculación" se refiere a la modificación de las partículas de materiales de relleno en aglomerados mediante el tratamiento con coagulantes y/o floculantes antes de su floculación y la adición a la pasta de papel. Las fuerzas de tratamiento de floculación y cizallamiento del proceso determinan la distribución del tamaño y la estabilidad de los flóculos antes de la adición a la pasta de papel. El ambiente químico y las altas velocidades de cizallamiento de fluido presentes en la moderna fabricación de papel de alta velocidad requieren que los flóculos de material de relleno sean estables y resistentes al cizallamiento. La distribución de tamaño de flóculo proporcionada por un tratamiento de prefloculación debe minimizar la reducción de la resistencia de la hoja con el aumento del contenido del material de relleno, minimizar la pérdida de eficiencia óptica de las partículas de materiales de relleno, y minimizar los impactos negativos sobre la uniformidad y capacidad de impresión de la hoja. Además, todo el sistema debe ser económicamente factible.

Por lo tanto, la combinación de estabilidad de alto cizallamiento y distribución estrecha de tamaño de partícula es

vital para el éxito de la tecnología prefloculación de materiales de relleno. Sin embargo, los flóculos de materiales de relleno formados solamente por un coagulante de peso molecular bajo, incluyendo almidón utilizado comúnmente, tienden a tener un tamaño de partícula relativamente pequeño que se quiebra bajo las altas fuerzas de cizallamiento de una máquina de papel. Los flóculos de materiales de relleno formados por un solo floculante de alto peso molecular tienden a tener una distribución de tamaño de partícula amplia que es difícil de controlar, y la distribución del tamaño de partícula empeora a niveles de sólidos de relleno más altos, debido principalmente a la mala mezcla de solución floculante viscosa en la suspensión. En consecuencia, existe una necesidad continua de tecnologías de prefloculación mejoradas.

SÍNTESIS

En una realización, la presente divulgación se refiere a un método para la fabricación de papel donde el material de relleno se trata con una combinación de un almidón y un floculante catiónico para formar un flóculo de material de relleno. El flóculo de material de relleno luego se combina con la pasta de fibra de celulosa para formar una estera de papel a partir de la combinación de flóculo de material de relleno y pasta de fibra de celulosa. En algunas realizaciones, el almidón y el floculante catiónico se premezclan en conjunto antes del tratamiento con el material de relleno. En algunas realizaciones, el almidón y el floculante catiónico se añaden al material de relleno de forma simultánea.

En otra realización, la presente divulgación se refiere a un método para la fabricación de papel donde el material de relleno se trata con otras combinaciones iónicas de un almidón y un floculante para formar un flóculo de material de relleno. Las combinaciones de ejemplo incluyen la combinación de un almidón no iónico con un floculante aniónico, o un almidón aniónico con un floculante aniónico. El flóculo de material de relleno luego se combina con la pasta de fibra de celulosa para formar una estera de papel a partir de la combinación de los flóculos de material de relleno y la pasta de fibra de celulosa. En algunas realizaciones, el almidón y el floculante se premezclan en conjunto antes del tratamiento con el material de relleno. En algunas realizaciones, el almidón y el floculante se añaden al material de relleno de forma simultánea.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La **Figura 1** es un gráfico del tamaño de partícula de los

diversos tratamientos de materiales de relleno a medida que aumenta la concentración de almidón catiónico.

La **Figura 2** es un gráfico que muestra la resistencia de la hoja de diversos tratamientos de materiales de relleno a medida que aumenta el contenido de los materiales de relleno.

La **Figura 3** es un gráfico del tamaño de partícula de los diversos tratamientos de materiales de relleno a medida que aumenta el tiempo de cizallamiento.

La **Figura 4** es un gráfico que muestra la resistencia de la hoja de diversos tratamientos de materiales de relleno a medida que aumenta el contenido de los materiales de relleno.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

En algunas realizaciones, la presente divulgación se refiere a un método de tratamiento de partículas de materiales de relleno en un proceso de fabricación de papel mediante la premezcla de un almidón con un floculante catiónico y luego la combinación de la mezcla de almidón/floculante premezclados con el material de relleno. Se ha descubierto que la premezcla del almidón y el floculante catiónico antes de la adición al material de relleno da lugar a un tamaño de partícula aumentado del material de relleno. Se cree que el aumento del tamaño de partícula del material de relleno tiene varios beneficios. En primer lugar, resulta en una mejor estabilidad al cizallamiento del material de relleno. En segundo lugar, disminuye el área superficial del material de relleno, que hace que el material de relleno interfiera menos con el enlace de hidrógeno celulosa-celulosa una vez que el material de relleno y la celulosa se combinan. En tercer lugar, la unión de celulosa mejorada da lugar a una mayor resistencia de hoja.

En algunas realizaciones, la presente divulgación se refiere a un método de tratamiento de partículas de materiales de relleno en un proceso de fabricación de papel donde el almidón y el floculante catiónico se añaden de forma simultánea al material de relleno. Este proceso también da lugar a un aumento del tamaño de partícula del material de relleno y una mejora del enlace de celulosa-celulosa y una mayor resistencia de la hoja, especialmente en comparación con la adición secuencial de almidón y el floculante.

En algunas realizaciones, la presente divulgación se refiere a un método de tratamiento de partículas de materiales de relleno en un proceso de fabricación de papel mediante la premezcla de un almidón con un floculante y luego la combinación de la mezcla de

almidón/floculante premezclados con el material de relleno. Las combinaciones de ejemplo de almidón y floculante incluyen almidón catiónico con un floculante catiónico; almidón catiónico con un floculante no iónico; almidón no iónico con un floculante catiónico; almidón no iónico con un floculante no iónico; almidón no iónico con un floculante aniónico; o un almidón aniónico con un floculante aniónico. También pueden utilizarse almidones zwitteriónicos o anfóteros con un floculante catiónico, no iónico o aniónico.

Materiales de Relleno

Los materiales de relleno de ejemplo incluyen cualquier partícula o pigmento inorgánico u orgánico utilizado para aumentar la opacidad o el brillo, aumentar la suavidad, o reducir el costo de la hoja de papel o cartón. Los materiales de relleno de ejemplo incluyen carbonato de calcio, arcilla de caolín, talco, dióxido de titanio, sílice, silicato, hidróxido de aluminio, sulfato de calcio, trihidrato de alúmina, sulfato de bario, hidróxido de magnesio, y similares. El carbonato de calcio incluye carbonato de calcio molido (o GCC) en una forma de suspensión seca o dispersada, tiza, carbonato de calcio precipitado (o PCC) de cualquier morfología y carbonato de calcio precipitado en una forma de suspensión dispersada. Las formas de suspensión dispersada 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 significativa a las partículas de carbonato de calcio. Las suspensiones de arcilla de caolín también pueden dispersarse utilizando polímeros de ácido poliacrílico o polifosfato de sodio.

En algunas realizaciones, el material de relleno se selecciona de carbonato de calcio, arcilla de caolín y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el material de relleno se selecciona de carbonato de calcio precipitado, carbonato de calcio molido, arcilla de caolín y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones el material de relleno es de 100% de carbonato de calcio molido, 100% de carbonato de calcio precipitado, una mezcla de carbonato de calcio molido y otros materiales de relleno, una mezcla de carbonato de calcio precipitado y otros materiales de relleno, o una mezcla de carbonato de calcio molido y carbonato de calcio precipitado, opcionalmente con otros materiales de relleno.

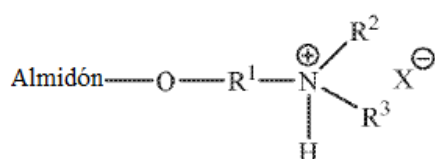
Almidón

El almidón es preferiblemente un almidón bruto, almidón no iónico, almidón catiónico, almidón aniónico, almidón zwitteriónico o anfótero, o una mezcla de los mismos. En algunas realizaciones, el almidón es preferiblemente un almidón bruto, un almidón no iónico o un almidón catiónico. En algunas realizaciones, el almidón es un almidón catiónico.

Los almidones brutos incluyen, pero no se limitan a, almidones de maíz, patata, arroz, maíz ceroso, trigo, sagú y tapioca que no se han modificado químicamente.

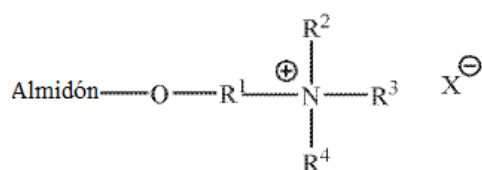
Los almidones no iónicos incluyen, pero no se limitan a, almidones de maíz, patata, arroz, maíz ceroso, trigo, sagú y tapioca que se han modificado de tal manera que lleven una carga neutra. Las modificaciones no iónicas de ejemplo incluyen almidón modificado con ácido, almidón oxidado (por ejemplo, con peróxido de hidrógeno, ácido peracético, permanganato, persulfato), almidón modificado con halógeno (por ejemplo, cloro, hipoclorito, bromo, hipobromito), almidones de dialdehído, dextrinas, almidón acetilado, almidones hidroxietilados (por ejemplo, almidón reaccionado con óxido de etileno), almidones hidroxipropilados (por ejemplo, almidón reaccionado con óxido de propileno), almidones fosforilados (por ejemplo, almidones reaccionados con orto, piro, meta, o tripolifosfatos), diésteres de fosfato de almidón, fosfatos de almidón, sulfatos de almidón, nitratos de almidón, y xantato de almidón, almidón de alilo, almidón de bencilo, almidón de carbamoiletilo, almidón de carboximetilo, almidón de cianometilo y almidones de metilo y etilo.

Los almidones catiónicos incluyen, pero no se limitan a, almidones de maíz, patata, arroz, maíz ceroso, trigo, sagú y tapioca que se han modificado de tal manera que lleven una carga positiva. Los reactivos principales para la preparación de almidones catiónicos incluyen aquellos con grupos amino, imino, amonio, sulfonio o fosfonio. En consecuencia, una clase de almidones catiónicos de ejemplo incluye éteres de almidón de aminoalquilo terciarios que tienen la estructura general:

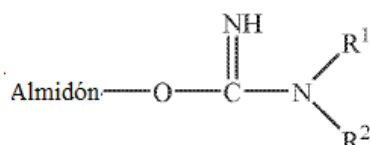


donde R^1 , R^2 y R^3 son grupos alquilo o bien sustituidos o no sustituidos y X^- es un contraión. Otra clase de almidones catiónicos incluye éteres de almidón de amonio cuaternario que tienen la

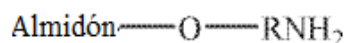
estructura general:



donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son grupos alquilo o bien sustituidos o no sustituidos y X^- es un contraión. Otra clase de almidones catiónicos incluye almidones iminoalquilo que tienen la estructura general:



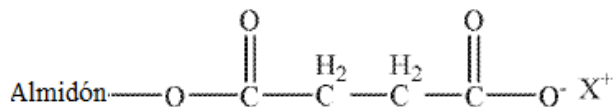
donde R^1 y R^2 son grupos alquilo o bien sustituidos o no sustituidos. Estos almidones iminoalquilo muestran actividad catiónica después de la acidificación con ácidos. Otra clase de almidones catiónicos incluye almidones aminoalquilo que tienen la estructura general:



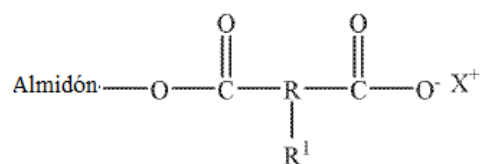
donde R es un grupo alquilo sustituido o no sustituido. Estos almidones aminoalquilo muestran actividad catiónica después de la acidificación con ácidos.

En algunas realizaciones, el almidón catiónico se selecciona para que tenga una densidad de carga de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 % en mol, aproximadamente 2 a aproximadamente 8 % en mol o aproximadamente 3 a aproximadamente 5 % en mol.

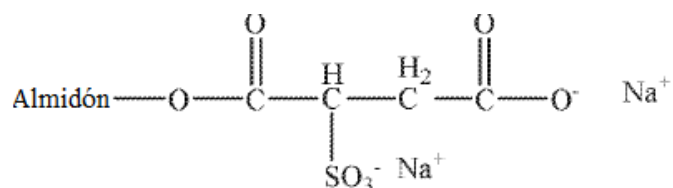
Los almidones aniónicos incluyen, pero no se limitan a, almidones de maíz, patata, arroz, maíz ceroso, trigo, sagú y tapioca que se han modificado de tal manera que lleven una carga negativa. Los almidones aniónicos de ejemplo incluyen succinatos de almidón donde el almidón se ha hecho reaccionar con anhídrido succínico para formar la siguiente estructura:



donde X^+ es un contraión tal como sodio. Otro ejemplo es un almidón que se ha hecho reaccionar con un anhídrido de ácido dicarboxílico cíclico sustituido tal como un alquenilsuccinato. Una estructura de ejemplo incluye lo siguiente:



donde X^+ es un contraión tal como sodio, R es un radical dimetileno o trimetileno y R^1 es un grupo alquilo. Otro ejemplo de un almidón aniónico es un sulfosuccinato de almidón donde el almidón se ha modificado con un éster de maleato y luego se ha hecho reaccionar con bisulfato de sodio para formar un derivado de sulfosuccinato con la siguiente estructura:



Los almidones zwitteriónicos incluyen, pero no se limitan a, almidones de maíz, patata, arroz, maíz ceroso, trigo, sagú y tapioca que se han modificado de tal manera que lleven a la vez una carga positiva y una negativa. Un ejemplo de un almidón zwitteriónico es un almidón que se ha modificado con ácido *N*-(2-haloetil)iminobis-(metilen)difosfónico o ácido *N*-(alquil)-*N*-(2-haloetil)aminometilfosfónico. Esta modificación produce grupos de ácido metileno-fosfónico aniónicos y un nitrógeno catiónico.

Los almidones anfóteros incluyen, pero no se limitan a, almidones de maíz, patata, arroz, maíz ceroso, trigo, sagú y tapioca que se han modificado de tal manera que lleven a la vez una carga positiva y una negativa. Los almidones anfóteros de ejemplo incluyen éteres de almidón de amonio terciario o cuaternario que se han tratados con una especie de cloruro de amonio y adicionalmente sustituidos con grupos fosfato, fosfonato, sulfato, sulfonato o carboxilo.

En algunas realizaciones, la dosis de almidón es de al menos aproximadamente 0,5, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 o 100 kg/tonelada de material de relleno tratado. En algunas realizaciones, la dosis de almidón es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 500 kg/tonelada de material de relleno tratado, de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 kg/tonelada de material de relleno tratado, o de aproximadamente 50 a aproximadamente 100 kg/tonelada de material de relleno tratado, donde kg/tonelada se refiere a los kilogramos de almidón activo por 1 tonelada de material de relleno seco.

Floculante

El floculante es preferiblemente un floculante catiónico o

una mezcla de un floculante catiónico con un floculante aniónico, no iónico, zwitteriónico o anfótero. Sin deseos de suscribir a teoría alguna, se cree que los materiales de relleno generalmente tienen una carga aniónica asociado con ellos y que la adición de un floculante catiónico proporciona un equilibrio de carga deseable entre el floculante y el material de relleno. También se cree que la premezcla del almidón y el floculante ayuda con este equilibrio de carga y mejora la capacidad del floculante de mezcla con el material de relleno. Se comprende que la selección de un floculante catiónico es una realización preferida. Otras combinaciones de almidón y floculante se pueden utilizar incluyendo floculantes aniónicos, no iónicos, anfóteros y zwitteriónicos (o una combinación de los mismos) con un almidón catiónico, aniónico, no iónico, zwitteriónico o anfótero (o una combinación de los mismos). Las combinaciones de ejemplo de almidón y floculante incluyen almidón catiónico con un floculante catiónico; almidón catiónico con un floculante no iónico; almidón no iónico con un floculante catiónico; almidón no iónico con un floculante no iónico; almidón no iónico con un floculante aniónico; un almidón aniónico con un floculante aniónico; o almidón aniónico con un floculante no iónico. También pueden utilizarse almidones zwitteriónicos o anfóteros con un floculante catiónico, no iónico, aniónico, zwitteriónico, o anfótero. Del mismo modo, pueden utilizarse floculantes zwitteriónico o anfóteros con un almidón catiónico, no iónico, aniónico, zwitteriónico o anfótero.

En algunas realizaciones, el floculante tiene un peso molecular en exceso de 200.000 Da, 500.000 Da, 1.000.000 Da, 3.000.000 Da, 5.000.000 Da, o 20.000.000 Da. En algunas realizaciones, el peso molecular es de aproximadamente 200.000 a aproximadamente 20.000.000 Da, de aproximadamente 500.000 a aproximadamente 5.000.000 Da, de aproximadamente 1.000.000 a aproximadamente 5.000.000 Da, de aproximadamente 1.000.000 a aproximadamente 3.000.000 Da o de aproximadamente 3.000.000 a aproximadamente 5.000.000 Da.

Un floculante polimérico se prepara típicamente mediante la polimerización de adición de vinilo de uno o más tensioactivos catiónicos, monómeros aniónicos o no iónicos, por copolimerización de uno o más monómeros catiónicos con uno o más monómeros no iónicos, por copolimerización de uno o más monómeros aniónicos con uno o más monómeros no iónicos, por 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 anfótero o mediante 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 también se pueden copolimerizar con uno o más monómeros aniónicos o catiónicos para impartir carga catiónica o aniónica al polímero zwitteriónico.

En una realización de la presente invención, el contenido de la carga catiónica en el floculante se puede obtener dividiendo el número de moles del monómero catiónico en el floculante por el número de moles total del monómero y luego multiplicando por 100%. En algunas realizaciones, los floculantes tienen una densidad de carga de menos que aproximadamente 80 % en mol, menos que aproximadamente 60 % en mol, o menos que aproximadamente 40 % en mol, o menos que aproximadamente 20 % en mol, o menos que aproximadamente 10 % en mol, o menos que aproximadamente 5 % en mol. En algunas realizaciones, los floculantes tienen una densidad de carga de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 % en mol, aproximadamente 5 a aproximadamente 40 % en mol, o aproximadamente 10 a aproximadamente 30 % en mol.

Si bien pueden formarse floculantes de polímeros catiónicos utilizando monómeros catiónicos, también es posible hacer reaccionar ciertos polímeros de adición de vinilo no iónicos para producir polímeros catiónicamente cargados. Los polímeros de este tipo incluyen aquellos preparados mediante la reacción de poliacrilamida con dimetilamina y formaldehído para producir un derivado de Mannich.

De manera similar, pueden formarse floculantes de polímeros aniónicos utilizando monómeros aniónicos, también es posible modificar ciertos polímeros de adición de vinilo no iónicos para formar polímeros aniónicamente cargados. Los polímeros de este tipo incluyen, por ejemplo, los preparados por la hidrólisis de poliacrilamida.

El floculante se puede preparar en forma sólida, como una solución acuosa, como una emulsión de agua en aceite, o como una dispersión en agua. Los polímeros catiónicos de ejemplo incluyen copolímeros y terpolímeros de (met)acrilamida con metacrilato de dimetilaminoetilo (DMAEM), acrilato de dimetilaminoetilo (DMAEA), acrilato de dietilaminoetilo (DEAEA), metacrilato de dietilaminoetilo (DEAEM) o sus formas de amonio cuaternario

preparadas con sulfato de dimetilo, cloruro de metilo o cloruro de bencilo. Los polímeros aniónicos de ejemplo incluyen copolímeros de acrilamida con acrilato de sodio y/o ácido 2-acrilamido 2-metilpropano sulfónico (AMPS) o un homopolímero de acrilamida que se ha hidrolizado para convertir una porción de los grupos de acrilamida a ácido acrílico.

Los floculantes adicionales incluyen polímeros de adición de vinilo catiónicamente cargados tales como homopolímeros, copolímeros, y terpolímeros de (met)acrilamida, haluro de amonio dialil-N,N-disustituido, metacrilato de dimetilaminoetilo y sus sales de amonio cuaternario, acrilato de dimetilaminoetilo y sus sales de amonio cuaternario, cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, cloruro de dialilmetil(beta-propionamido)amonio, metilsulfato de (beta-metacrililoiloxietil)trimetil amonio, polivinilactama cuaternizado, vinilamina, y acrilamida o metacrilamida que se ha hecho reaccionar para producir los derivados de Mannich o de Mannich cuaternarios. Pueden producirse sales de amonio cuaternario adecuadas utilizando cloruro de metilo, sulfato de dimetilo o cloruro de bencilo. Los terpolímeros pueden incluir monómeros aniónicos tales como ácido acrílico o ácido 2-acrilamido 2-metilpropano sulfónico con la condición de que la carga total en el polímero sea catiónica.

Otros floculantes adecuados incluyen alumbre, aluminato de sodio, cloruros de polialuminio, hidroxiclорuro de aluminio, cloruro de hidróxido de aluminio, hidroxiclорuro de polialuminio, cloruros de polialuminio sulfatado, sulfato de sílice de polialuminio, sulfato férrico, cloruro férrico, epiclorhidrina-dimetilamina (EPI-DMA), polímeros reticulados de amoníaco EPI-DMA, polímeros de dicloruro de etileno y amoníaco, polímeros de dicloruro de etileno, polímeros de dimetilamina, polímeros de condensación de dietilentriamina multifuncional, polímeros de condensación de tetraetilenpentamina multifuncional, polímeros de condensación de hexametilendiamina multifuncional, polímeros de dicloruro de etileno multifuncional, polímeros de melamina, polímeros de resina de formaldehído, polímeros de adición de vinilo catiónicamente cargados, y cualquier combinación de los mismos.

En algunas realizaciones, el agente floculante catiónico es un copolímero de un N,N-dialquilaminoetilo (met)acrilato cuaternizado (DMAEA.MCQ) y acrilamida tal como DEV210 (Nalco Company, Naperville, IL) o un copolímero de cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC) y acrilamida tal como N-7527 (Nalco

Company, Naperville, IL).

En una realización, los floculantes tienen una RSV de al menos 0,5 dL/g, al menos 1 dL/g, al menos 3 dL/g, al menos 10 dL/g, o al menos 15 dL/g donde "RSV" significa viscosidad específica reducida. Dentro de una serie de homólogos poliméricos que son sustancialmente lineales y bien solvatados, las mediciones de "viscosidad específica reducida" o RSV para soluciones poliméricas diluidas son una indicación de longitud de la cadena de polímero y el peso molecular promedio de acuerdo con *Determination of Molecular Weights*, de Paul J. Flory, páginas 266-316, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., Chapter VII (1953). La RSV se mide a una concentración de polímero y temperatura dadas y se calcula como sigue:

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

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

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

En algunas realizaciones, la dosis de floculante es de al menos aproximadamente 0,1, 0,2, 0,5, 1, 1,5, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 o 100 kg/tonelada de material de relleno tratado. En algunas realizaciones, la dosis de floculante es de aproximadamente 0,1 a 100 kg/tonelada de material de relleno tratado, de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 50 kg/tonelada de material de relleno tratado, de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 20 kg/tonelada de material de relleno tratado, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 kg/tonelada de material de relleno tratado, o de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 kg/tonelada de material

de relleno tratado donde kg/tonelada se refiere a los kilogramos de polímero activo por 1 tonelada de material de relleno seco. En algunas realizaciones, la dosis de floculante es de aproximadamente 2 kg/tonelada de material de relleno tratado.

En algunas realizaciones, el material de relleno puede ser carbonato de calcio precipitado 100% o PCC. En tales realizaciones, puede ser deseable tratar primero el material de relleno con un floculante aniónico y después tratarlo con el floculante catiónico y almidón de acuerdo con la presente divulgación.

Los floculantes aniónicos de ejemplo incluyen aquellos preparados por hidrólisis de polímero de acrilamida o mediante la polimerización de monómeros aniónicos tales como ácido (met)acrílico y sus sales, sulfonato de 2-acrilamido-2-metilpropano, sulfoetil-(met)acrilato, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido maleico u otros ácidos dibásicos o sus sales o mezclas de los mismos. Estos monómeros aniónicos también se pueden copolimerizar con monómeros no iónicos tales como (met)acrilamida, N-alquilacrilamida, N, N-dialquilacrilamidas, metil (met)acrilato, acrilonitrilo, N-vinilo metilacetamida, N-vinil metil formamida, acetato de vinilo, N-vinilo pirrolidona, y mezclas de los mismos.

Los floculantes no iónicos de ejemplo incluyen los preparados mediante la polimerización de monómeros no iónicos tales como (met)acrilamida, N-alquilacrilamida, N,N-dialquilacrilamidas, metil (met)acrilato, acrilonitrilo, N-vinilo metilacetamida, N-vinil metil formamida, acetato de vinilo, N-vinilo pirrolidona, y mezclas de los mismos.

Los floculantes anfóteros incluyen los preparados mediante la polimerización de combinaciones de al menos un monómero aniónico, al menos un monómero catiónico, y opcionalmente un monómero no iónico. Se han descrito anteriormente monómeros aniónicos, catiónicos y no iónicos.

Tratamiento del Material de Relleno

En algunas realizaciones, el almidón y el floculante se premezclan en conjunto antes de ponerse en contacto con el material de relleno. En esta realización, el almidón se disuelve completamente en la solución antes de la mezcla con el floculante. La disolución total del almidón en la solución se puede lograr mediante el uso de cocción por partidas o cocción continua. En la cocción por partidas, una suspensión de almidón se calienta a una temperatura deseada (por ejemplo, 95°C), preferiblemente con vapor

vivo, bajo agitación continua. El almidón tiene que mantenerse a esta temperatura durante al menos 5, 10, 20, o 30 minutos para asegurar la solubilización completa de los gránulos de almidón. En la cocción continua, el almidón seco se dosifica en primer lugar en el depósito de suspensión donde se mezcla con agua fría. La suspensión se bombea a través de un chorro venturi, similar en principio a una bomba de vacío de accionamiento hidráulico, donde se mezcla con vapor vivo antes de pasar a la bobina de cocción donde el almidón se mantiene a una temperatura (por ejemplo, 120-130°C) durante una cantidad de tiempo suficiente para garantizar la cocción completa de los gránulos. Después de salir de la bobina, la solución de almidón se diluye con agua fría para reducir la concentración final a aproximadamente 2%. Después de que el almidón se ha opcionalmente cocido, el floculante se puede añadir al almidón y mezclarse utilizando un dispositivo de mezcla adecuado tal como un mezclador estático. La mezcla final incluye preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 99 % en peso de almidón y aproximadamente 99 a aproximadamente 1 % en peso de floculante, o aproximadamente 10 a aproximadamente 90 % en peso de almidón y aproximadamente 90 a aproximadamente 10 % en peso de floculante, o aproximadamente 20 a aproximadamente 80 % en peso de almidón y aproximadamente 80 a aproximadamente 20 % en peso de floculante, o aproximadamente 40 a aproximadamente 60 % en peso de almidón y aproximadamente 60 a aproximadamente 40 % en peso de floculante, o aproximadamente 50 % en peso de almidón y aproximadamente 50 % en peso de floculante. El almidón y el floculante se pueden incluir en una relación en peso de almidón:floculante de aproximadamente 1:99 a aproximadamente 99:1, de aproximadamente 1:9 a aproximadamente 9:1, de aproximadamente 1:8 a aproximadamente 8:1, de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1, de aproximadamente 1: 4 a aproximadamente 4:1, o de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1, o aproximadamente 1:1.

Luego, el almidón y floculante premezclados se añaden al material de relleno antes de añadir el material de relleno a la pasta de fabricación de papel (por ejemplo, en ausencia de la pasta de fibra de celulosa). La premezcla de almidón/floculante puede dosificarse en el material de relleno a una concentración de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100 kg/tonelada de material de relleno, aproximadamente 1 a aproximadamente 10 kg/tonelada de material de relleno, o aproximadamente 2 a aproximadamente 5 kg/tonelada de material de relleno. Esto se puede hacer de un modo

discontinuo o continuo. La concentración de material de relleno en estas suspensiones es típicamente menor que aproximadamente 80% en masa y puede ser de entre aproximadamente 5 y aproximadamente 65% en masa, o entre aproximadamente 10 y aproximadamente 50% en masa, o entre aproximadamente 15 y aproximadamente 40% en masa.

Un proceso por partidas puede incluir un tanque de mezcla grande con un mezclador vertical con paleta. La suspensión de material de relleno se carga en el tanque de mezcla, y la cantidad deseada del almidón/floculante premezclados se alimenta a la suspensión bajo mezcla continua. La suspensión y el almidón/floculante premezclados se mezclan durante una cantidad de tiempo suficiente para distribuir la mezcla de almidón/floculante de manera uniforme en todo el sistema, típicamente durante aproximadamente 1 segundo a 5 minutos, 5 segundos a 3 minutos, o 10 segundos a 1 minuto, dependiendo de la energía de mezcla utilizada. Cuando se obtiene la distribución de tamaño apropiada del floculante de material de relleno, la velocidad de mezcla se reduce a un nivel donde los flóculos son estables. Luego, esta partida de material de relleno floculado se transfiere a un tanque de mezcla más grande con mezcla suficiente para mantener los flóculos de material de relleno uniformemente en suspensión en la dispersión. El material de relleno floculado se bombea desde este tanque de mezcla a la pasta de fabricación de papel.

En un proceso continuo, la cantidad deseada de almidón/floculante premezclados se bombea en el tubo que contiene el material de relleno y se mezcla con un mezclador estático en línea, de ser necesario. Puede incluirse una longitud de tubo o un recipiente de mezcla suficiente para permitir una mezcla adecuada de material de relleno y el almidón/floculante premezclados. Luego, se requiere mezcla a alta velocidad para obtener la distribución de tamaño deseada de los flóculos de material de relleno. El ajuste de la velocidad de cizallamiento del dispositivo de mezcla o el tiempo de mezcla puede controlar la distribución del tamaño de flóculo. Un proceso continuo se prestaría a la utilización de una velocidad de cizallamiento ajustable en un dispositivo de volumen fijo. Uno de tales dispositivos se describe en la patente de los Estados Unidos No. 4.799.964. Este dispositivo es una bomba centrífuga de velocidad ajustable que, cuando se opera a una retro-presión superior a su presión de cierre, funciona como un dispositivo de cizallamiento mecánico sin capacidad de bombeo. Otros dispositivos de cizallamiento adecuados incluyen una boquilla

con una caída de presión ajustable, un dispositivo de emulsificación de tipo turbina, o un mezclador de velocidad ajustable, de alta intensidad, en un recipiente de volumen fijo. Después del cizallamiento, la suspensión de material de relleno floculado se alimenta directamente a la pasta de fabricación de papel.

Cuando el almidón y el floculante se dosifican en el material de relleno de forma simultánea, también se pueden dosificar como parte de un proceso por partidas o continuo en una concentración, velocidad de dosificación, y forma similar como se discutió anteriormente. Sin embargo, en lugar de premezclarse juntos, el almidón y el floculante se dosifican en el material de relleno a la velocidad deseada y en la relación o concentración deseada al mismo tiempo en lugar de como parte de una composición premezclada.

En ambos procesos por partidas y continuos descritos anteriormente, puede utilizarse un filtro o tamiz para eliminar los flóculos de material de relleno que se excedan de tamaño. Esto elimina potenciales problemas de manejabilidad y calidad del papel problemas resultantes de la inclusión de flóculos de material de relleno más grandes en el papel o cartón.

En algunas realizaciones, el material de relleno tratado tiene un tamaño medio de partícula de al menos 5 μm , al menos 10 μm , o al menos 20 μm . En algunas realizaciones, el tamaño medio de partícula del material de relleno tratado es de aproximadamente 5 a aproximadamente 150 μm , de aproximadamente 10 a aproximadamente 75 μm , o de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 μm .

Proceso de Fabricación de Papel

Después del tratamiento, el material de relleno tratado se introduce y mezcla con la suspensión de fibras. Pueden estar presentes aditivos de papel adicionales en la suspensión de fibras o añadirse después de que el material de relleno tratado se combina con la suspensión de fibras. Luego, la mezcla de material de relleno y fibra (con otros aditivos opcionales) se bombea a un tamiz en movimiento para drenar el agua hacia fuera para crear una banda de papel húmedo. La banda de papel húmedo se alimenta a una prensa para exprimir más agua mecánicamente. La banda de papel después de la prensa se alimenta a un secador para eliminar el resto del agua a través de calentamiento. Las propiedades de resistencia de la hoja se miden utilizando el papel seco resultante.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

En el Ejemplo 1 se tratan 100% de material de relleno de carbonato de calcio molido, con el almidón solo, el floculante solo, o una combinación de almidón y floculante con relación de almidón/floculante entre 1:1 y 8:1. El almidón utilizado era C26, disponible comercialmente a través de General Starch Limited, Shanghai, China. El floculante era un floculante catiónico, N-7527, un copolímero de DADMAC/Acrilamida disponible comercialmente a través de Nalco, una compañía de Ecolab, Naperville, IL, EE.UU. El carbonato de calcio molido (GCC) estaba comercialmente disponible a través de Gold East, Asian Pulp and Paper, Zhenjiang, Provincia de Jiangsu, China.

La solución de almidón se preparó añadiendo 6 g de polvo de almidón en 294 g de agua corriente fría en agitación a 250 rpm. La solución se calentó hasta 95°C en 5 minutos. La velocidad de agitación se aumentó a 500 rpm y el almidón se coció durante otros 15 minutos. La solución de almidón 2% resultante se enfrió antes de su uso.

Se preparó una solución de N-7527 al 1% añadiendo 1 g de N-7527 en 99 g de agua corriente y después se agitó vigorosamente.

Se preparó una mezcla de N-7527 y almidón añadiendo una cantidad apropiada de N-7527 en solución de almidón 2% para obtener la relación de N-7527:almidón deseada. Esta mezcla se agitó vigorosamente.

Para tratar el material de relleno, una suspensión de relleno se diluyó con agua corriente a una concentración de 10%. Una solución de relleno diluida de 300 ml se agitó a 800 rpm. Una cantidad apropiada de almidón, N-7527 o la combinación premezclada de almidón y N-7527 se añadió a la suspensión utilizando una jeringa. Después de la adición de productos químicos, la velocidad de agitación se aumentó a 1500 rpm para cizallar la suspensión durante 2 minutos. La distribución del tamaño de partícula de la suspensión de material de relleno resultante se midió utilizando un Malvern Mastersizer, disponible comercialmente a través de Malvern Instruments Ltd, Worcestershire, RU. El tamaño medio de partícula o $D(v,0,5)$ se registró para cada solución.

Los resultados se muestran en la Figura 1 y muestran que cuando el almidón y el floculante se premezclan en conjunto y luego se combinan con material de relleno, el tamaño de partícula del material de relleno es mayor que cuando solamente el almidón o el floculante se mezclan con el material de relleno.

Ejemplo 2

En este ejemplo, se trataron 100% de carbonato de calcio molido (GCC, de Gold East, Asian Pulp and Paper, Zhenjiang, Provincia de Jiangsu, China) con cualquiera de almidón, floculante, o una combinación de almidón + floculante en una relación de cualquiera de 1:1 o 4:1. El procedimiento de tratamiento fue igual que el Ejemplo 1. Se utilizó material de relleno sin tratar (GCC 100%) como control. El almidón era C26 de General Starch Limited y el floculante catiónico era N-7527 de Nalco.

Preparación de una hoja de prueba:

Se mezcló pasta fina con una consistencia de 0,5% en un vaso de precipitados a 800 rpm. La pasta se obtuvo de Gold East, Asian Pulp and Paper, Zhenjiang, Provincia de Jiangsu, China. Al comienzo de la mezcla, se añadió la cantidad apropiada de material de relleno no tratado o tratado a la pasta, seguido de los siguientes aditivos de fabricación de papel: 10 kg/tonelada de Stalok almidón 400 a los 15 segundos, 0,6 kg/tonelada de N-62101 a los 30 segundos, 2,5 kg/tonelada de Bentonita a los 45 segundos y 0,5 kg/tonelada de N7546 a los 60 segundos. N-62101 es un copolímero catiónico de MCQ.DMAEA/acrilamida y N-7546 es un copolímero aniónico de acrilamida/acrilato de sodio. N-62101 y N-7546 están disponibles comercialmente a través de Nalco, una compañía Ecolab (Naperville, IL, EE.UU.). La mezcla se detuvo a los 75 segundos y la pasta se transfirió a la caja de deckle de un molde de hoja de prueba FORMAX™. El molde de hoja de prueba se llenó hasta la línea designada con agua para cada hoja. Se formó una hoja de prueba cuadrada de 8" por el drenaje a través de un hilo de formación de malla 80. La hoja de prueba se comprimió en el molde de hoja colocando dos papeles secantes y una placa metálica en la hoja de prueba en húmedo y se sometió a rodillo de prensado con seis pasadas de un rodillo metálico 25 de lb. El hilo de formación y el papel secante superior se retiraron y la hoja de prueba y papel secante se colocaron arriba de dos nuevos secantes. Luego, una placa metálica se colocó en la parte superior de la hoja de prueba. Cinco hojas de prueba formadas se apilan una encima de la otra de esta manera (nuevo papel secante, hoja de prueba formada y secante, placa) y se colocan en la prensa de hoja de prueba L&W durante cinco minutos a un ajuste de presión de 0,565 MPa. La etiqueta de hoja de prueba se colocó en el lado inferior derecho de los hilos de la hoja y este lado estaba en contacto con la superficie del secador. Las hojas se secaron a 105°C durante 60 segundos en una pasada única utilizando un secador de tambor giratorio.

Pruebas Físicas de Hojas de Prueba:

Las hojas se almacenaron durante la noche a 50% de humedad y 23°C antes de la prueba. Las hojas se evaluaron para el peso de base, contenido de cenizas, calibre y Scott bond. Scott Bond se midió de acuerdo con el método de prueba TAPPI T 541 om-89, el peso de base se midió de acuerdo con el método de prueba TAPPI T 410 om-98, y el contenido de cenizas se midió de acuerdo con el método de prueba TAPPI T 211 om-93.

Los resultados se muestran en la Figura 2 y demuestran que las hojas con materiales de relleno tratados por la mezcla tenían significativamente mayor Scott bond o resistencia interna. Esto se observó para las relaciones de 1:1 y 4:1 de almidón:floculante.

Ejemplo 3

En el Ejemplo 3 se probó la estabilidad al cizallamiento de un flóculo de material de relleno. Este ejemplo fue igual al Ejemplo 1, excepto que el material de relleno fue una mezcla 1:1 de carbonato de calcio molido (GCC) y carbonato de calcio precipitado (PCC). El material de relleno GCC/CCP se trató con floculante catiónico, o almidón catiónico o mezcla de floculante catiónico y almidón catiónico. El almidón era C26, disponible comercialmente a través de General Starch Limited. El floculante catiónico fue DEV210, un copolímero DMAEA.MCQ/Acrilamida disponible comercialmente a través de Nalco, una compañía de Ecolab, Naperville, IL, EE.UU. Se utilizaron GCC y PCC no tratados como control.

En el Ejemplo 3, la suspensión de material de relleno floculado se sometió a cizallamiento bajo 1500 rpm durante diversos tiempos para investigar la estabilidad al cizallamiento de los flóculos de material de relleno.

Los resultados se muestran en la Figura 3 y muestran que cuando el almidón y el floculante se premezclan en conjunto y luego se combinan con el material de relleno, el tamaño de partícula del material de relleno es mayor que cuando solamente el almidón o el floculante se mezclan con el material de relleno. Además, la mezcla de almidón catiónico y floculante catiónico crea flóculos de material de relleno que son más resistentes al cizallamiento.

Ejemplo 4

El Ejemplo 4 fue igual que el Ejemplo 2, excepto que el material de relleno fue una mezcla 1:1 de carbonato de calcio molido (GCC) y carbonato de calcio precipitado (PCC). El material de relleno se trató como en el Ejemplo 3, es decir, el material de

relleno se trató por 2 kg/tonelada de DEV210 solo o se trató mediante la mezcla de 2 kg/tonelada de DEV210 y 2 kg/tonelada de almidón catiónico. Se utilizaron GCC y PCC no tratados como control.

Los resultados se muestran en la Figura 4, que muestra que las hojas con materiales de relleno tratados mediante la mezcla de floculante catiónico y almidón catiónico tenían significativamente mayor Scott Bond.

Ejemplo 5

En este Ejemplo, se trataron 100% de carbonato de calcio molido (de Jinhai, Asia Pulp and Paper, Haikou, Provincia de Hainan, China) se trató con la combinación de almidón+floculante en una relación de 0,25:1, 0,5:1, 1:1 y 4:1. La dosis de floculante fue de 2 kg/tonelada de material de relleno. El almidón era C26, un almidón catiónico comercialmente disponible a través de General Starch Limited. El floculante fue DEV210. disponible comercialmente a través de Nalco, una compañía de Ecolab, Naperville, IL, EE.UU. El proceso de material de relleno tratado fue igual que el Ejemplo 1 excepto que la velocidad de cizallamiento y el tiempo fueron de 1500 rpm durante 8 minutos. Los resultados se muestran en la Tabla 1 y demuestran que el aumento de la concentración del almidón en relación con el floculante resultó en un mayor tamaño de partícula del material de relleno tratado.

Ejemplo 6

El Ejemplo 6 fue igual que el Ejemplo 5, excepto que el almidón y floculante se añadieron simultáneamente (no premezclados) y la relación era de 1:1. La dosis de floculante era de 2 kg/tonelada de material de relleno. Los resultados se muestran en la Tabla 1 y demuestran que la adición simultánea del almidón y el floculante resultó en la mejora de tamaño (más grande) de partícula de material de relleno que las concentraciones comparables de floculante y almidón añadidas secuencialmente.

Ejemplo 7

El Ejemplo 7 fue igual que el Ejemplo 5, excepto que el almidón se añadió primero y después se añadió el agente floculante en una relación de 1:1. La dosis de floculante fue de 2 kg/tonelada de material de relleno. Los resultados se muestran en la Tabla 1 y demuestran que la adición secuencial del floculante y almidón produce un material de relleno tratado con tamaños de partícula más pequeños cuando se compara con el almidón y floculante premezclados o la adición simultánea del almidón y floculante.

Ejemplo 8

El Ejemplo 8 fue igual que el Ejemplo 5 excepto que el floculante se añadió primero y después se añadió el almidón en una relación de 1:1. La dosis de floculante fue de 2 kg/tonelada de material de relleno. Los resultados se muestran en la Tabla 1 y demuestran que la adición secuencial del floculante y almidón produce un material de relleno tratado con tamaños de partícula más pequeños cuando se compara con el almidón y floculante premezclados o la adición simultánea del almidón y floculante.

Ejemplo 9

El Ejemplo 9 fue igual que el Ejemplo 5, excepto que el almidón era almidón de patata natural, (disponible comercialmente a través de Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd, China, número de producción 69023736) y la relación de almidón+floculante era de 1:1. La dosis de floculante era de 2 kg/tonelada de material de relleno. Los resultados se muestran en la Tabla 1. Los datos demuestran que la premezcla de almidón catiónico y almidón bruto también puede aumentar el rendimiento en comparación con almidón catiónico solo.

Tabla 1

Ejemplo	método tratado	Lapso	d (v, 0,1)	d (v, 0,5)	d (v, 0,9)
			m		
	GCC no tratado	1,85	1,2	2,8	6,4
	2 kg/tonelada de DEV210	1,93	21,7	54,4	126,9
5	2/0,5kg/tonelada de DEV210/almidón c	1,89	23,1	58,0	132,7
5	2/1kg/tonelada de DEV210/almidón c	1,77	25,6	64,1	138,8
5	2/2kg/tonelada de DEV210/almidón c	1,68	34,1	84,7	176,3
5	2/4kg/tonelada de DEV210/almidón c	1,54	47,9	112,5	221,1
6	2kg/tonelada de DEV210 2kg/tonelada de Almidón C alimentados en simultáneo	1,80	25,9	68,7	149,7
7	2kg/tonelada de DEV210 luego 2kg/tonelada de Almidón c	2,02	22,2	59,7	142,7
8	2kg/tonelada de Almidón c luego 2kg/tonelada de DEV210	1,69	25,5	63,4	132,4
9	2/2 kg/tonelada de DEV210/Almidón N	1,80	28,0	69,4	152,9

Ejemplo 10

Para este ejemplo, 100% de carbonato de calcio precipitado (PCC, Gold East, Asian Pulp and Paper, Zhenjiang, Provincia de Jiangsu, China) se trató primero con un floculante aniónico, DEV117, que es un copolímero de acrilamida y acrilato de amonio

disponible a través de Nalco , una compañía de Ecolab, Naperville, IL, EE.UU. y después con floculante catiónico, o una combinación de almidón y floculante catiónico en una relación de 1:1 o 4:1. La dosis de floculante era de 2 kg/tonelada de material de relleno. Se utilizó material de relleno no tratado (PCC 100%) como control. El almidón era un almidón catiónico de General Starch Limited C26. El floculante catiónico fue DEV210. disponible comercialmente a través de Nalco, una compañía de Ecolab, Naperville, IL, EE.UU. Los resultados se muestran en la Tabla 2 y demuestran que la premezcla de floculante catiónico y almidón aumenta el tamaño de partícula del material de relleno de dispersado (PCC) cuando se añade primero un floculante aniónico.

Tabla 2

método tratado	Lapso	d (v, 0,1)	d (v, 0,5)	d (v, 0,9)
		m		
PCC no tratado	1,10	2,41	4,09	6,92
2 kg/tonelada de DEV117 2 kg/tonelada de DEV210	1,43	22,44	47,13	89,81
2 kg/tonelada de DEV117 2/2 kg/tonelada de DEV210/Almidón	1,44	28,92	61,69	117,56
2 kg/tonelada DEV117 2/8 kg/tonelada de DEV210/Almidón	1,59	30,03	68,57	138,71

Ejemplo 11

El Ejemplo 11 fue igual al Ejemplo 10 excepto que el material de relleno era tiza (de Asian Pulp and Paper, Qinzhou, Provincia de Guangxi, China). Los resultados se muestran en la Tabla 3 y demuestran que la premezcla de floculante catiónico y almidón pueden mejorar el tamaño de partícula del material de relleno no dispersado (tiza) cuando se añade primero un floculante aniónico.

Tabla 3

método tratado	Lapso	d (v, 0,1)	d (v, 0,5)	d (v, 0,9)
		m		
tiza no tratada	2,04	3,98	12,5	29,42
2 kg/tonelada de DEV117, 1 kg/tonelada de DEV210	1,62	36,37	89,30	180,85
2 kg/tonelada de DEV117, 1/4 kg/tonelada de DEV210/Almidón	1,49	45,58	103,12	199,28

La memoria, ejemplos y datos anteriores proporcionan una descripción completa de la fabricación y uso de la composición de la divulgación. Dado que muchas realizaciones de la divulgación se

pueden realizar sin apartarse del espíritu y alcance de la misma,
la invención reside en las reivindicaciones.