

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 232**

51 Int. Cl.:
C01B 33/14 (2006.01)
D21H 17/69 (2006.01)
D21H 21/10 (2006.01)
D21H 17/42 (2006.01)
D21H 17/47 (2006.01)
D21H 17/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04014887 .6**
96 Fecha de presentación: **17.06.1999**
97 Número de publicación de la solicitud: **1460041**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.09.2004**

54 Título: **Un nanocompuesto aniónico para usar como una ayuda de retención y drenaje en la fabricación de papel**

30 Prioridad:
28.07.1998 US 123877

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.04.2012

73 Titular/es:
**NALCO CHEMICAL COMPANY
ONE NALCO CENTER
NAPERVILLE ILLINOIS 60563-1198, US**

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

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 378 232 T3

DESCRIPCIÓN

Un nanocompuesto aniónico para usar como una ayuda de retención y drenaje en la fabricación de papel

Campo de la invención

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

Antecedentes de la invención

10 En la fabricación de papel una suspensión acuosa celulósica o pasta, se configura en una hoja de papel. La suspensión se diluye generalmente hasta una consistencia (tanto por ciento de peso seco de los sólidos de la pasta) menor que 1% y, frecuentemente, menor que 0,5%, delante de la máquina papelera, al tiempo que la hoja terminada debe tener menos del 6 por ciento en peso de agua. Por tanto, los aspectos de deshidratación de la fabricación de papel son sumamente importantes para la eficacia y el coste de fabricación.

15 El método de deshidratación menos costoso es el de drenaje, y después de éste se han utilizado métodos más costosos, que incluyen compresión en vacío, secado y compresión en capas de fieltro, evaporación, y métodos semejantes, así como una combinación de tales métodos. Debido a que el drenaje es tanto el primer método de deshidratación empleado como el menos costoso, la mejora de la eficacia del drenaje hará disminuir la cantidad de agua que se necesita separar por otros métodos, y aumentar la eficacia global de la deshidratación reduciendo con ello su costo.

20 Otro aspecto de la fabricación de papel, que es sumamente importante para la eficacia y coste de fabricación, es la retención de componentes de la pasta papelera (pasta celulósica) sobre la esterilla de fibras y dentro de la misma que se está formando. La suspensión de fabricación de papel representa un sistema que contiene cantidades importantes de pequeñas partículas estabilizadas por fuerzas coloidales. La pasta celulósica de fabricación de papel contiene generalmente, además de las fibras celulósicas, partículas que varían de tamaño desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 1000 nanómetros, que consisten, por ejemplo, en finos celulósicos, materiales de carga minerales (empleados para aumentar la opacidad, el brillo y otras características del papel) y otras partículas pequeñas que, en general, sin la inclusión de una o más ayudas de retención podrían atravesar los espacios (poros) existentes entre las fibras celulósicas de la esterilla de fibras que está siendo formada.

30 Una mayor retención de los finos, materiales de carga y otros componentes de la pasta permite, para una calidad dada del papel, una disminución del contenido de fibra celulósica de tal papel. Dado que se emplean pulpas de calidad inferior para reducir los costes de la fabricación de papel, el aspecto de retención del proceso de fabricación del papel se hace aún más importante debido a que el contenido de finos de tales pulpas de calidad inferior es, generalmente, mayor que el de las pulpas de calidad superior. Una mayor retención hace disminuir también la cantidad de tales sustancias que se pierden en el agua pura y, por tanto, disminuye la cantidad de materiales de desecho, el coste de su eliminación y los efectos adversos para el medio ambiente. En general, es deseable reducir la cantidad de material empleado en un proceso de fabricación de papel para una finalidad dada, sin disminuir el resultado buscado. Tales reducciones adicionales pueden realizar tanto economías del costo de materiales como beneficios en lo referente a la manipulación y el procesamiento.

40 Otra característica importante de un proceso dado de fabricación de papel, es la formación de la hoja de papel producida. La formación puede estar determinada por la variación de la transmisión de luz dentro de una hoja de papel, y una variación alta es indicativa de mala formación. A medida que la retención aumenta hasta un nivel alto, por ejemplo un nivel de retención de 80 a 90%, el parámetro de formación generalmente declina.

45 Diversos aditivos químicos han sido utilizados con el intento de aumentar el grado en que el agua drena desde la hoja formada, e incrementar la cantidad de finos y materiales de carga retenidos en la hoja. El empleo de polímeros hidrosolubles de peso molecular alto constituyó una mejora importante en la fabricación de papel. Estos polímeros de peso molecular alto actúan como floculantes, formando flóculos grandes que se depositan sobre la hoja, También ayudan en la deshidratación de la hoja. Con objeto de ser eficaces los programas convencionales de retención y drenaje por polímeros, sencillos y dobles, requieren la incorporación de un componente de peso molecular más alto como parte del programa. En esos programas convencionales, el componente de peso molecular alto se añade después de un punto de alta cizalladura en el sistema de circulación del "stock" que conduce a la caja de cabeza de la máquina de papel. Esto es necesario debido a que los flóculos se forman principalmente mediante un mecanismo puente y su rotura es en gran medida irreversible y no vuelven a formarse en una extensión importante.. Por esta razón, la mayor parte del comportamiento de retención y drenaje de un floculante se pierde al alimentarle antes de un punto de cizalladura alta. Por otra parte, la adición de polímeros de peso molecular alto después del punto de cizalladura alta da lugar frecuentemente a problemas de formación. Por tanto, los requisitos de adición de polímeros y copolímeros de peso molecular alto que proporcionen una retención mejorada conduce, frecuentemente, a un compromiso entre retención y formación. Por consiguiente han sido desarrolladas "micropartículas" inorgánicas y añadidas a programas de floculantes de peso molecular alto para mejorar el comportamiento.

Los programas de polímeros/micropartículas han obtenido éxito comercial reemplazando el uso en muchas fábricas de programas de retención y drenaje con polímeros solamente. Los programas que contienen micropartículas están definidos no solamente por el uso de un componente en micropartículas, sino también, a menudo, por los puntos de adición de compuestos químicos con respecto a la cizalladura. En la mayoría de los programas de retención que
 5 contienen micropartículas, se añaden polímeros de peso molecular alto o bien antes o bien después de al menos un punto de alta cizalladura. El material inorgánico en micropartículas se añade habitualmente luego a la composición de fabricación después de que el "stock" ha sido floculado con el componente de peso molecular alto y sometido a cizalladura para romper estos flóculos. La adición de micropartículas vuelve a flocular la pasta papelera, dando un
 10 resultado de retención y drenaje que es, por lo menos, tan bueno como el alcanzado usando el componentes de peso molecular alto del modo convencional (después de cizalladura) sin impacto perjudicial sobre la formación.

Uno de tales programas empleado para proporcionar una combinación mejorada de retención y deshidratación está descrito en las patentes de EE.UU. Nos. 4.753.710 y 4.913.775. Según estas patentes, se añade un polímero catiónico lineal de peso molecular alto a la suspensión acuosa celulósica de fabricación de papel antes de someter a cizalladura a la suspensión, seguido de la adición de bentonita después de aplicar la cizalladura. La cizalladura se
 15 proporciona, generalmente, por una o más de las etapas de limpieza, mezcla y bombeo del proceso de fabricación del papel, y la cizalladura rompe los flóculos grandes formados por el polímero de peso molecular alto originando microfloculos. Una aglomeración posterior tiene lugar después con la adición de las partículas de bentonita.

Otros programas de micropartículas tales están basados en el uso de sílice coloidal como una micropartícula en combinación con almidón catiónico tal como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 4.388.150 y 4.385.961, ó
 20 en el uso de una mezcla en estado de sol de un almidón catiónico, floculante, y sílice, tal como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 5.098.520 y 5.185.082. La patente de EE.UU. No. 4.643.801 describe un método de preparación de papel usando un polímero aniónico, hidrosoluble, de peso molecular alto, una sílice dispersa y un almidón catiónico.

Aun cuando, como se describe, la micropartícula se añade, típicamente, a la pasta celulósica después del floculante y después de al menos una zona de cizalladura, el efecto de la micropartícula puede observarse también si las micropartículas se añaden antes del floculante y de la zona de cizalladura (por ejemplo, cuando las micropartículas se añaden antes del tamiz de la fabricación del papel y el floculante después de la zona de cizalladura).
 25

En un programa sencillo de ayuda de retención y drenaje con micropartículas/polímero, un floculante, típicamente un polímero catiónico, es el único material polimérico añadido junto con las micropartículas. Otro método de mejorar la floculación de finos celulósicos, cargas minerales y otros componentes de la pasta celulósica sobre la esterilla de fibras usando micropartículas, consiste en una combinación con un programa polimérico doble que usa, además de las micropartículas, un sistema coagulante y floculante. En tal sistema se añade primeramente un coagulante, por ejemplo, un polímero catiónico sintético de peso molecular alto o almidón catiónico. El coagulante puede ser también un coagulante inorgánico tal como un alumbre o poli(cloruros de aluminio). La adición puede tener lugar en uno o
 30 varios puntos dentro del sistema de preparación de la pasta celulósica, que incluyen, aunque no se limita a ellos, el "stock" grueso, el sistema de agua pura, o el "stock" delgado de una máquina. Este coagulante reduce generalmente las cargas negativas superficiales presentes sobre las partículas de la pasta papelera, en particular finos celulósicos y cargas minerales, y consigue con ello un grado de aglomeración de tales partículas. El tratamiento con coagulante va seguido de la adición de un floculante. Tal floculante es, generalmente, un polímero sintético de peso molecular alto que establece puentes de unión entre las partículas, y/o las aglomera, desde una superficie a otra, uniendo las partículas en aglomerados mayores. La presencia de tales aglomerados grandes en la pasta celulósica a medida que la esterilla de fibras de la hoja de papel está siendo formada, aumenta la retención. Los aglomerados se filtran del agua sobre la banda de fibras, mientras que las partículas sin aglomerar podrían, en gran medida, atravesar la banda de papel. En un programa tal, el orden de adición de las micropartículas y el floculante puede ser invertido
 40 con éxito.
 45

La presente invención se aparta de las descripciones de estas patentes en que se utiliza un nanocompuesto aniónico como la micropartícula. Tal como se usa en esta memoria, nanocompuesto significa la incorporación de un polielectrolito aniónico en la síntesis de una sílice coloidal. Nanocompuestos son conocidos en otros campos y han sido utilizados en otras aplicaciones, tales como materiales cerámicos, semiconductores y plásticos reforzados.

50 Los presentes inventores han descubierto, sorprendentemente, que los nanocompuestos aniónicos proporcionan un comportamiento mejorado sobre otros programas de micropartículas, y en especial aquellos que utilizan como la micropartícula sílice coloidal en estado de sol. Los nanocompuestos aniónicos de la invención ponen de manifiesto un comportamiento mejorado de retención y drenaje en sistemas de fabricación de papel.

Sumario de la invención

55 Los nanocompuestos aniónicos de la presente invención se preparan añadiendo un polielectrolito aniónico a una solución de silicato sódico y mezclando después la solución de silicato sódico y polielectrolito con ácido silícico.

Los nanocompuestos aniónicos que resultan ponen de manifiesto un comportamiento mejorado de retención y drenaje en sistemas de fabricación de papel.

Descripción detallada de la invención

La presente invención está dirigida a nanocompuestos aniónicos para usar como ayudas de retención y drenaje en la fabricación de papel. Según esta invención, se añade un polielectrolito aniónico a una solución de silicato sódico y la solución de silicato sódico y polielectrolito se combina luego con ácido silícico.

- 5 Los polielectrolitos aniónicos que pueden usarse en la práctica de esta invención son polisulfonatos, poliacrilatos y polifosfonatos. El polielectrolito aniónico preferido es un condensado de un naftalenosulfonato y formaldehído (NSF). Se prefiere que el polielectrolito aniónico tenga un peso molecular en el intervalo de 500 a 1.000.000. Más preferiblemente, el peso molecular del polielectrolito aniónico debe ser desde 500 a 300.000, siendo lo mas preferido desde 500 a 120.000. También se prefiere que el polielectrolito aniónico tenga una densidad de carga en el intervalo de 1a 13 miliequivalentes/gramo y más preferiblemente, en el intervalo de 1a 6 miliequivalentes/gramo. El polielectrolito aniónico se añade a una solución de silicato sódico en una cantidad desde 0,5 a 15% en peso, basada en la concentración total final de sílice,

- 15 La solución de silicato sódico que contiene el polielectrolito aniónico se combina luego con ácido silícico. Esto puede hacerse bombeando el ácido silícico en la solución de silicato sódico/polielectrolito durante aproximadamente 0,5 a 2 horas y manteniendo la temperatura de la reacción en 30°C, aproximadamente. Preferiblemente, la razón de polielectrolito aniónico a sílice total es 0,5 a 15%. El ácido silícico se prepara, preferiblemente, poniendo en contacto una solución diluida de un silicato de un metal alcalino con una resina comercial de intercambio catiónico, preferiblemente una de las denominadas "resina fuertemente ácida" en forma hidrógeno, y recuperando una solución diluida de ácido silícico.

- 20 En lugar de añadir ácido silícico a una solución de silicato sódico que contiene un polielectrolito para producir un nanocompuesto, puede usarse también un procedimiento operatorio alternativo. Este procedimiento operatorio alternativo implica añadir una solución de silicato sódico que contiene también un polielectrolito aniónico (o los dos pueden añadirse por separado), a una resina de intercambio iónico débilmente ácida en forma hidrógeno (o parcialmente neutralizada con hidróxido sódico), para generar directamente el nanocompuesto sin necesidad de una etapa adicional de concentración o bien por ultrafiltración o bien por evaporación. En este caso, el ácido silícico es generado in situ en vez de haber sido formado previamente como en las síntesis anteriores. El pH inicial, después de añadir a la resina la solución de silicato sódico/polielectrolito, está en el intervalo de 10,8 a 11,3 y disminuye con el tiempo. Productos con 12% de sólidos y buenas características de comportamiento pueden recogerse en un intervalo de pH de 9,5 a 10,0. En este caso, la razón de polielectrolito aniónico a sílice total es, preferiblemente, 0,5 a 10%.

Los nanocompuestos aniónicos que resultan pueden tener un tamaño de partícula situado en un intervalo amplio; es decir, desde 1 nanómetro (nm) a un micrómetro (1000 nm) y, preferiblemente, desde 1 nm a 500 nm. La superficie específica del nanocompuesto aniónico puede variar, asimismo, a lo largo de un intervalo amplio. La superficie específica debe estar en el intervalo de 15 a 3000 m²/g y, preferiblemente, desde 50 a 3000 m²/g.

- 35 Para la fabricación de papel se forma primeramente una suspensión acuosa celulósica papelera por cualesquiera medios convencionales, conocidos en general por los expertos en la técnica. Seguidamente se añade un polímero a la suspensión.

- 40 Los polímeros que pueden añadirse a la suspensión incluyen floculantes catiónicos, aniónicos, no iónicos y anfóteros. Estos floculantes de peso molecular alto o bien pueden ser completamente solubles en la suspensión de fabricación de papel o pueden dispersarse fácilmente. Los floculantes pueden tener una estructura ramificada o reticulada, con tal que no formen "ojos de pez" indeseables, es decir, glóbulos de polímero sin disolver, sobre el papel terminado. Los floculantes pueden adquirirse fácilmente de diversas fuentes comerciales en forma de sólidos secos, soluciones acuosas, emulsiones de agua en aceite y dispersiones en soluciones acuosas de salmuera del polímero hidrosoluble o dispersable. La forma del floculante de peso molecular alto utilizado en esta invención no se considera crítica, con tal que el polímero sea soluble o dispersable en la suspensión. La dosificación del floculante debe estar en el intervalo de 0,005 a 0,2 por ciento en peso, basado en el peso seco de fibra existente en la suspensión.

- 50 También se añade a la suspensión de fabricación de papel un nanocompuesto aniónico. El nanocompuesto aniónico puede añadirse antes, al mismo tiempo o después de la adición del floculante. El punto de adición depende del tipo de pasta celulósica, por ejemplo, pasta celulósica kraft, mecánica, etc., así como también de la cantidad de otros aditivos químicos existentes en el sistema, tales como almidón, alumbre, coagulantes, etc. El nanocompuesto aniónico se prepara según el procedimiento operatorio antes descrito. La cantidad de nanocompuesto aniónico que se añade a la suspensión es, preferiblemente, desde 0,0025% a 1% en peso, basada en el peso de fibra seca de la suspensión y, lo más preferible, desde 0,0025% a 0,1%.

- 55 Seguidamente la suspensión celulósica de fabricación de papel se drena para formar la hoja y luego se seca. Las etapas de drenaje y desecación pueden llevarse a cabo de cualquier modo convencional conocido, en general, por los expertos en la técnica.

Otros aditivos pueden incorporarse a la suspensión como adjuntos a los nanocompuestos aniónicos, aun cuando ha de hacerse hincapié en que el nanocompuesto aniónico no requiere adjunto alguno para ejercer una actividad eficaz de retención y drenaje. Tales otros aditivos incluyen, por ejemplo, almidones catiónicos o anfóteros, coagulantes convencionales tales como alumbre, poli(cloruro de aluminio) y polímeros orgánicos catiónicos de peso molecular bajo, agentes de apresto tales como resina de trementina, dímero de una alquil cetena y anhídrido alquencil succínico., agentes de control de brea y biocidas. La suspensión celulósica de fabricación de papel puede contener también pigmentos y/o materiales de carga, tales como dióxido de titanio, carbonato cálcico precipitado y/o pulverulento u otros materiales de carga, minerales u orgánicos.

5 La presente invención puede aplicarse a todas las calidades y todos los tipos de productos de papel que incluyen papel de escritura, cartón y papel de periódicos, así como también a todos los tipos de pulpas con inclusión de pulpas químicas, pulpas termomecánicas, pulpas mecánicas y pulpas de madera desfibrada.

Los presentes inventores han descubierto que los nanocompuestos aniónicos de esta invención ponen de manifiesto un comportamiento mejorado de retención y drenaje, y que intensifican el comportamiento de los floculantes poliméricos en sistemas de fabricación de papel.

15 Ejemplos

Los ejemplos que siguen están destinados a ser ilustrativos de la presente invención y a enseñar a personas de habilidad ordinaria cómo hacer y usar la invención. Estos ejemplos no están destinados a limitar en modo alguno la invención o su protección.

20 Los nanocompuestos aniónicos de los Ejemplos 1 – 14 expuestos en la Tabla 1 que figura a continuación, fueron preparados utilizando el procedimiento operatorio general que sigue y variando las cantidades relativas de reactivos.

25 El ácido silícico se preparó siguiendo la enseñanza general de la patente de EE.UU. No. 2.574.902. Un silicato sódico comercial, obtenible de OxyChem, Dallas, Texas, con un contenido de dióxido de silicio de 29% en peso, aproximadamente, y un contenido de óxido de sodio de 9% en peso, aproximadamente, fue diluido con agua desionizada hasta una concentración de dióxido de silicio de 8-9% en peso. Una resina de intercambio catiónico tal como la Dowex HGR-W2H o Monosphere 650C, ambas obtenibles de Dow Chemical Company, Midland, Michigan, fue regenerada a la forma H mediante tratamiento con un ácido mineral siguiendo procedimientos operatorios bien establecidos. La resina se lavó con agua desionizada después de la regeneración para asegurar la separación completa del exceso de regenerante. La solución diluida de silicato se hizo atravesar después una columna de la resina regenerada lavada. Se recogió el ácido silícico resultante.

30 Al mismo tiempo, se combinó una cantidad apropiada de silicato sódico, agua desionizada y un polielectrolito aniónico para formar un "talón" (heel) para la reacción. Con fines de comparación, el polielectrolito fue omitido en algunos casos de este "talón".

los polielectrolitos siguientes fueron utilizados para preparar los nanocompuestos aniónicos:

35 1.- Condensado de ácido naftalenosulfónico (sal sódica) y formaldehído (NSF). Este polímero es suministrado comercialmente por varias compañías de compuestos químicos que incluyen Rohn and Haas, Hampshire Chemical Corp., y Borden and Remington Corp. El polímero posee una distribución amplia de pesos moleculares que incluye dímero, trímero, tetrámero, etc, oligómeros, y, dependiendo del origen, tiene un peso molecular medio ponderal de 8.000 – 35.000. Las viscosidades intrínsecas (IVs) medidas varían desde 0,036 a 0,057 dl/g y la carga aniónica es 4,1 meq/g.

40 2.- 8677Plus(B5S189B) – Copolímero poli(co-acrilamida-ácido acrílico) (AcAm/AA, 1/99 % en moles). La viscosidad intrínseca (IV) es 1,2 dl/g que corresponde a un peso molecular de 250.000 daltons. El polímero, cuando está totalmente neutralizado, posee una carga de 13,74 meq/g.

3.- Poli(ácido acrilamidometilpropanosulfónico, sal sódica), (polyAMPS) – Este homopolímero posee una IV de 0,51 dl/g y una carga aniónica de 4,35 meq/g.

45 4.- Copolímero poli(co-acrilamida/AMPS, sal sódica) 50/50 % en moles. Este copolímero posee una IV de 0,80 dl/g y una carga aniónica de 3,33 meq/g.

Después se añadió al "talón" ácido silícico recién preparado, con agitación, a 30°C. La agitación se continuó durante 60 minutos una vez completada la adición del ácido silícico. El nanocompuesto aniónico resultante puede ser utilizado inmediatamente o almacenarse para usarlo más tarde.

50 Después de preparar el nanocompuesto aniónico resulta ventajoso con frecuencia concentrar el producto hasta un nivel mayor de sílice. En la presente invención esto se hizo usando una membrana semipermeable de ultrafiltración que permitía que el agua y los electrolitos de peso molecular bajo atravesaran la membrana pero que retenía la sílice coloidal y el polímero de mayor peso molecular. Por consiguiente, los compuestos preparados en concentraciones de sílice de 5 –7 % en peso pudieron ser concentrados a 10 –14 % en peso (o más) de sílice.

En los Ejemplos 15 y 16, se empleó el procedimiento operatorio alternativo de síntesis y no fue necesaria una etapa adicional de concentración .

Tabla 1
Nanocompuestos aniónicos

Ejemplo	Poliectrolito (PE)	Sílice/Na ₂ O	Sílice % en peso	PE/sílice p/p	Superficie específica m ² /gramo	Valor "S" %	Tamaño medio mm
1	1	17,2	7,1	0,077			
2	1	17,2	7,1	0,0385			
3	nada	17,2	7,1	n.a			
4	1	17,2	10	0,065			
4a	1	17,2	12	0,06			
5	nada	17,2	14,1	n.a			
6	1	17,6	12	0,06	776		23,2
7	1	17,6	11	0,072	790	38,1	20,5
8	1	19,7	12	0,061		29,7	
9	1	22	12	0,066		18,1	
9a	1	22	11	0,066		26	
10	3	17,2	12	0,078			
11	4	17,2	12	0,078			
12	2	17,6	5,7	0,0264			
13	2	17,6	5,7	0,0519			
14	nada	17,6	5,7	n.a			
15	1	n.a	12,3	0,035	970	24,0	25,1
16	1	n.a	12,1	0,035	943	28,2	19,5

5 Preparación de pastas celulósicas sintéticas estándar

Pasta celulósica alcalina – La pasta celulósica alcalina tiene un pH de 8,1 y está compuesta de 70 por ciento en peso de fibra celulósica y 30 por ciento en peso de material de carga, diluida hasta una consistencia global de 0,5% en peso usando agua de formulación. sintética La fibra celulósica consiste en 60% en peso de pasta kraft de madera dura blanqueada y 40% en peso de pasta kraft de madera blanda blanqueada. Estas pastas se preparan partiendo de hojas plegadas de pastas secas, batidas hasta obtener un valor CSF (Canadian Standard Freeness) que varía desde 340 a 380 CSF. El material de carga era un carbonato cálcico comercial pulverulento proporcionado en forma anhidra. El agua de formulación contenía una dureza de calcio de 200 ppm (añadido en forma de CaCl₂), una dureza de magnesio de 152 ppm (añadido como MgSO₄) y una alcalinidad de bicarbonato de 110 ppm (añadido como NaHCO₃).

- 10 de hojas plegadas de pastas secas, batidas hasta obtener un valor CSF (Canadian Standard Freeness) que varía desde 340 a 380 CSF. El material de carga era un carbonato cálcico comercial pulverulento proporcionado en forma anhidra. El agua de formulación contenía una dureza de calcio de 200 ppm (añadido en forma de CaCl₂), una dureza de magnesio de 152 ppm (añadido como MgSO₄) y una alcalinidad de bicarbonato de 110 ppm (añadido como NaHCO₃).
- 15 Pasta celulósica ácida.- La pasta celulósica ácida consistía en madera dura/madera blanda de la misma razón en peso que la pasta celulósica kraft blanqueada, es decir, 60/40. El contenido total de sólidos de esta pasta comprendía 92,5% en peso de fibra celulósica y 7,5% en peso de material de carga. El material de carga era una mezcla de 2,5% en peso de dióxido de titanio y 5% en peso de arcilla caolín. Otros aditivos incluían alumbre dosificado a 10 kg de compuesto activo por tonelada de sólidos secos. El pH de la pasta se ajustó con ácido sulfúrico de 50% de modo que el pH de la pasta fue 4,8 después de la adición de alumbre.

Ensayo de Jarro de Britt

El Ensayo de Jarro de Britt (Britt Jar Test) usó un Jarro de Drenaje Dinámico Britt CF desarrollado por K. W. Britt de la Universidad de Nueva York, que consiste, en líneas generales, en una cámara superior de aproximadamente 1

litro de capacidad y una cámara de drenaje de fondo, separadas por un tamiz de soporte y un tamiz de drenaje. Por debajo de la cámara de drenaje existe un tubo flexible que se extiende hacia abajo provisto de una pinza de cierre.

La cámara superior está provista de un propulsor de 3 hojas de 5 cm para crear condiciones de cizalladura reguladas en la cámara superior. El ensayo se llevó a cabo siguiendo la secuencia que figura a continuación.

5

Tabla 2

Protocolo de ensayo de pasta celulósica alcalina		
Tiempo (segundos)	Velocidad del agitador (rpm)	Acción
0	750	Comienzo de la cizalladura por mezcla. Adición de almidón catiónico
10	1500	Adición de floculante
40	750	Reducción de la cizalladura por medio de la velocidad de mezcla
50	750	Adición de las micropartículas
60	750	Apertura de la pinza del tubo para comenzar el drenaje
90	750	Cese del drenaje

Tabla 3

Protocolo de ensayo de pasta celulósica ácida		
Tiempo (segundos)	Velocidad del agitador (rpm)	Acción
0	750	Comienzo de la cizalladura por mezcla. Adición de almidón catiónico y alumbre
10	1500	Adición de floculante
40	750	Reducción de la cizalladura por medio de la velocidad de mezcla
50	750	Adición de las micropartículas
60	750	Apertura de la pinza del tubo para comenzar el drenaje
90	750	Cese del drenaje

En todos los casos anteriores el almidón utilizado fue Solvitose N, un almidón de patata catiónico disponible en el comercio, procedente de Nalco Chemical Company. En el caso de la pasta celulósica alcalina, el almidón catiónico fue introducido a 5 kg/tonelada de peso seco de sólidos de la pasta ó 0,50 partes por cien partes de sólidos secos del stock, al tiempo que el floculante se añadió a 3 kg de producto/tonelada de peso seco de sólidos de la pasta ó 0,30 partes en peso por cien partes de sólidos secos del stock. En el caso de la pasta celulósica ácida, las dosificaciones de los aditivos fueron: 10 kg de alumbre activo por tonelada de peso seco de sólidos de la pasta (es decir, 1,00 parte en peso por 100 partes de sólidos secos), 5 kg/tonelada de peso seco de sólidos de la pasta ó 0,50 partes en peso por cien partes de sólidos secos, de almidón catiónico, y el floculante se añadió a 3 kg de producto/tonelada de peso seco de sólidos de la pasta ó 0,30 partes en peso por cien partes de sólidos secos.

El material drenado de este modo procedente del Jarro de Britt (el "filtrado") se recogió y se diluyó con agua para proporcionar una turbidez que pudiera ser medida convenientemente. La turbidez de tal filtrado diluido, medida en Unidades Nefelométricas de Turbidez o NFUs, se determinó luego. La turbidez de tal filtrado es inversamente proporcional al comportamiento de retención de la fabricación de papel, es decir, cuanto más bajo es el valor de la turbidez mayor es la retención del material de carga y/o de los finos. Los valores de la turbidez fueron determinados utilizando un Turbidímetro Hach. En algunos casos, en vez de medir la turbidez, se determinó el % de transmitancia (T%) de la muestra utilizando un fotómetro DigiDisc. La transmitancia es directamente proporcional al comportamiento de retención de la fabricación de papel, es decir, cuanto mayor es el valor de la transmitancia, mayor es el valor de la retención.

20

La retención de ceniza de primer pase (First Pass Ash retention) (FPAR) es una medida del grado de incorporación del material de carga en la hoja formada. Se calcula a partir de las consistencias del material de carga en la suspensión inicial de la fabricación del papel o Cfs de la pasta del Jarro de Britt y de la consistencia del material de carga en el agua pura o Cfw del filtrado del Jarro de Britt resultante durante la formación de la hoja:

5
$$FPAR = ((Cfs - Cfw) / Cfs) \times 100\%$$

Microscopía de barrido por láser

La microscopía de barrido por láser (Scanning Laser Microscopy) (SLM) empleada en los ejemplos que siguen, está descrita en la patente de EE.UU. No. 4.871.251 y consiste, en general, en una fuente de láser, instrumentos ópticos para hacer llegar la luz incidente y recuperar la luz dispersada desde la pasta celulósica, un fotodiodo y soporte físico para análisis de las señales. Pueden obtenerse instrumentos comerciales de Lasentec™, Redmond, Washington.

El experimento consiste en tomar 300 ml de la suspensión que contiene fibras celulósicas y colocarlos en un vaso de precipitados, de mezcla, apropiado. Se proporciona cizalladura mediante un motor de velocidad variable y un propulsor. El propulsor se coloca a una distancia fija desde la ventana de sonda para asegurar el movimiento de la suspensión a través de la ventana. Una secuencia típica de dosificación se muestra a continuación.

Tabla 4

Protocolo del ensayo de microscopía de barrido por láser	
Tiempo (minutos)	Acción
0	Comienzo de la mezcla. Registro del tamaño del flóculo de la línea de base
1	Adición de almidón catiónico. Registro del cambio de tamaño del flóculo
2	Adición de floculante. Registro del cambio de tamaño del flóculo
4	Adición de las micropartículas. Registro del cambio de tamaño del flóculo
7	Terminación del experimento

El cambio de la longitud media de la cuerda de los flóculos presentes en la pasta celulósica, está relacionado con el comportamiento de retención de la fabricación del papel, es decir, cuanto mayor es el cambio inducido por el tratamiento, mayor es el valor de la retención. La longitud media de la cuerda es proporcional al tamaño del flóculo que se ha formado y su velocidad de disgregación está relacionada con la resistencia del flóculo. En todos los casos discutidos en esta memoria, el floculante fue una poli(acrilamida) catiónica de 10% en moles, dosificada a una concentración de 0,78 kg/tonelada (pasta celulósica secada en estufa).

Medida de la superficie específica

La superficie específica a que se refiere esta memoria, se obtiene midiendo la adsorción de base sobre la superficie de partículas en estado de sol. El método ha sido descrito por Sears en Analytical Chemistry, 28(12), 1981-1983 (1956). Como está indicado por R. Iler en "The Chemistry of Silica", John Wiley and Sons, 1979, 353, es el "valor para comparar superficies específicas relativas de tamaños de partículas en un sistema dado que puede ser normalizado". Sencillamente, el método implica la titulación con una solución valorada de hidróxido sódico, de los grupos silanol de la superficie de una cantidad conocida de sílice (es decir, gramos) suspendida en el seno de una solución saturada de cloruro sódico. El volumen de la solución de hidróxido sódico que resulta se convierte en superficie específica.

Determinación del valor S

Otra característica de los coloides, en general, es la cantidad de espacio ocupado por la fase dispersa. Un método para determinar esto fue desarrollado primeramente por R. Iler y R. Dalton y publicado en J. Phys. Chem. 60 (1956). 955-957. En sistemas de sílice coloidal, estos autores expusieron que el valor S está relacionado con el grado de agregación formada dentro del producto. Un valor S inferior indica que un volumen mayor está ocupado por el mismo peso de sílice coloidal

Medida del tamaño de partícula por DLS

El esparcimiento dinámico de luz (Dynamic Light Scattering) (DLS) o la espectroscopía de correlación de fotones (Photon Correlation Spectroscopy), (PCS) han sido utilizados para medir el tamaño de partícula en escala submicrométrica desde tan pronto como 1984. Un tratamiento preliminar del asunto se encuentra en "Modern Methods of Particle Size Analysis" Wiley, Nueva York, 1984. El método consiste en filtrar un volumen pequeño de la

muestra a través de un filtro de membrana de 0,45 micrómetros para separar la contaminación parásita tal como polvo o suciedad. La muestra se introduce después en una cubeta que a su vez se coloca en el paso de luz de un rayo láser enfocado. La luz esparcida se recoge a 90° con respecto al rayo incidente y se analiza para obtener el tamaño medio de partícula. El presente trabajo utilizó una unidad Coulter® N4 de que se dispone en el comercio, de Coulter Corporation of Miami, FL.

Ejemplo 1

El ácido silícico, cuya preparación ha sido descrita antes, (6,55% de sílice), en la cantidad de 130,1 gramos, se añadió a un “talón” de 18,81 gramos de una solución acuosa que contenía silicato sódico, 10,90 % en peso como SiO₂, y un polímero procedente de un condensado de naftalenosulfonato sódico y formaldehído (NSF) a 4,35% en peso. La adición se llevó a cabo durante un período de media hora a 30 ± 0,5°C mientras se agitaba constantemente la mezcla de reacción. La solución final de producto contenía un material de sílice coloidal (7,1% en peso como SiO₂), y el polímero de NSF a 0,549% en peso. La razón de SiO₂/Na₂O fue 17,2 y la de NSF/SiO₂ 0,077.

Ejemplo 2

Se siguió el procedimiento operatorio del Ejemplo 1 excepto que, en este caso, el “talón” contenía 2,175% en peso del polímero de NSF. En este caso la razón de NSF/SiO₂ fue 0,0385.

Ejemplo 3

Se siguió el procedimiento operatorio del Ejemplo 1 excepto que, en este caso, el “talón” no contenía polímero de NSF. La muestra se usó como reacción en “blanco” para comparar el efecto del polímero de NSF.

Los nanocompuestos de los Ejemplos 1-3 fueron comparados con una sílice coloidal comercial estándar, Nalco® 8671, vendida por Nalco Chemical Company, midiendo las retenciones obtenidas por el Jarro de Drenaje Dinámico de Britt (DDJ). La actividad se determinó por el nivel de turbidez del filtrado procedente del DDJ y estos resultados se exponen en la Tabla 5 que figura seguidamente. Como ilustra la Tabla 5, a una dosificación de 0,25 kg/tonelada de sílice, los nanocompuestos eran más eficaces que la sílice comercial en 130, 68 y 0 por ciento, para los Ejemplos 1, 2 y 3, respectivamente.

De modo semejante, a 0,5 kg/tonelada de sílice las mejoras respectivas fueron 69, 54 y 22 por ciento. Asimismo, los nanocompuestos de los Ejemplos 1 y 2 fueron más eficaces a 0,5 kg/tonelada de lo que fue el producto comercial a 1 kg/tonelada. Por tanto, los productos preparados que contenían un polielectrolito (Ejemplos 1 y 2) demostraron mejoras mayores sobre el producto que no contenía un polielectrolito (Ejemplo 3). Además, puede apreciarse que el nanocompuesto del Ejemplo 1, que contenía mayor cantidad de polielectrolito, era más eficaz que el nanocompuesto del Ejemplo 2..

Tabla 5

Dosificación de producto activo kg/tonelada	Pasta celulósica alcalina, pH 7,8. Turbidez del filtrado de DDJ/ 3 NTU				Reducción de turbidez, %			
	Sílice comercial	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3 (Blanco)	Sílice comercial	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
0,0	353	353	353	353	0,0	0,0	0,0	0,0
0,125	340	225	290	315	3,7	36,3	17,8	10,8
0,25	280	185	230	280	20,7	47,6	34,8	20,7
0,5	195	85	110	160	44,8	75,9	68,8	54,7
1,0	130				63,2			

Ejemplo 4

Se siguió el procedimiento operatorio del Ejemplo 1 excepto que, en este caso, el producto de la reacción fue concentrado a 10 y 12,0% en peso de SiO₂ utilizando una membrana de ultrafiltración en un montaje de cubeta agitada. La membrana empleada tenía un corte de peso molecular de 100.000 (Amicon Y-100)- Como resultado de este intervalo de corte hubo un 23.1% en peso de pérdida del polímero de NSF a través de la membrana y la razón final de NSF/SiO₂ fue 0,065 al 10% en peso de sílice y 0,060 al 12% en peso de sílice.

Ejemplo 5

Se siguió el procedimiento operatorio del Ejemplo 3 excepto que, en este caso, el producto de la reacción se concentró a 14,1% en peso de SiO₂ utilizando una membrana de ultrafiltración en un montaje de cubeta agitada. La membrana empleada tenía un corte de peso molecular de 100.000 (Amicon Y-100).

- 5 Los productos de los Ejemplos 4 y 5 fueron comparados con una sílice coloidal comercial estándar, Nalco® 8671 midiendo las retenciones del DDJ. La actividad se determinó mediante el nivel de turbidez del filtrado procedente del DDJ y los resultados se exponen seguidamente en la Tabla 6. La determinación de cenizas de carbonato cálcico de la pasta celulósica y del filtrado de DDJ mostraron también el valor de la retención de ceniza de primer pase (FPAR) a calcular. Estos resultados son proporcionales a los valores de turbidez y se exponen en la Tabla 7.

10

Tabla 6

Dosificación de producto activo kg/tonelada	Pasta celulósica alcalina, pH 7,8. Turbidez del filtrado de DDJ/ 3 NTU				Reducción de turbidez, %			
	Sílice comercial	Ejemplo 4 10% de sílice	Ejemplo 4a 12% de sílice	Ejemplo 5 (Blanco)	Sílice comercial	Ejemplo 4 10% de sílice	Ejemplo 4a 12% de sílice	Ejemplo 5
0,0	345	345	345	345	0,0	0,0	0,0	0,0
0,125	330	268	260	330	4,3	22,3	24,6	4,3
0,25	295	223	210	260	14,5	35,4	39,1	24,6
0,5	204	155	165	215	40,9	55,1	52,2	37,7
1,0	170				50,7			

Tabla 7

Dosificación de producto activo kg/tonelada	Pasta celulósica alcalina, pH 7,8 % de retención de cenizas de primer pase			
	Sílice comercial	Ejemplo 4 10% de sílice	Ejemplo 4a 12% de sílice	Ejemplo 5 Blanco
0,0	44,3	44,3	44,3	44,3
0,125	46,8	56,7	58,0	46,8
0,25	52,4	64,0	66,1	58,0
0,5	67,1	74,9	73,3	65,3
1,0	72,5			

Ejemplo 6

- 15 Se siguió el procedimiento operatorio del Ejemplo 1 con ácido silícico en la cantidad de 1621 gramos añadidos a 220 gramos de una solución acuosa que contenía silicato sódico, 10,89% en peso de SiO₂, y un polímero de un condensado de naftalenosulfonato sódico y formaldehído (NSF) a 4,46% en peso. Esta adición se llevó a cabo durante un período de una hora, a 30 ± 0,5°C mientras se agitaba constantemente la mezcla de reacción. La solución final de producto contenía un material de sílice coloidal (7,1% en peso como SiO₂), y el polímero de NSF a 0,557% en peso. La razón de SiO₂/Na₂O fue 17,6 y la de NSF/SiO₂ 0,0785.

- 20 El producto de la reacción anterior se concentró luego a 12,0% en peso de SiO₂ usando una membrana de ultrafiltración en un montaje de cubeta agitada. La membrana empleada tenía un corte de peso molecular de 100.000 (Amicon Y-100). Como resultado del intervalo de corte hubo una pérdida de 23,1% del polímero de NSF a través de la membrana y la razón final de NSF/SiO₂ era 0,06

El producto tanto de antes como de después de la ultrafiltración fue caracterizado con respecto a la superficie específica empleando el procedimiento de titulación de G.W. Sears, Analytical Chemistry, 28, /1956), página 1981. Las superficies obtenidas fueron 822 y 776 m²/g, .respectivamente.

- 5 El producto del Ejemplo 8 fue comparado con una sílice coloidal comercial estándar, Nalco® 8671 midiendo las retenciones de DDJ. La actividad se determinó mediante el nivel de turbidez del filtrado procedente del ensayo DDJ y los resultados se exponen en la Tabla 8

Tabla 8

Dosificación de producto activo kg/tonelada	Pasta celulósica alcalina, pH 7,8 Turbidez del filtrado de DDJ/ 3 NTU			Reducción de turbidez %		
	Sílice comercial	Ejemplo 6 12 %	Ejemplo 4a 12,00 %	Sílice comercial	Ejemplo 6 12 %	Ejemplo 4a 12,00 %
0,0	351	351	351	0,0	0,0	0,0
0,125	340	292	308	3,1	16,8	12,3
0,25	285	220	260	18,8	37,3	25,9
0,5	220	150	145	37,3	57,3	58,7
1,0	155			55,8		
	Pasta celulósica ácida, pH 4,8 Turbidez del filtrado de DDJ/ 3 NTU					
0,0	394	394	394	0,0	0,0	0,0
0,25	330			16,2		
0,5	355	315	255	9,9	20,0	35,3
1,0	295	255	215	25,1	35,3	45,4
1,5	280	193	150	28,9	51,0	49,0
2,0	230	200	170	41,6	49,2	56,8

Ejemplo 7

- 10 En una preparación a mayor escala, similar a la del Ejemplo 6 anterior, 1491 kg de ácido silícico (5,91%) se añadieron a 190,5 kg de una solución acuosa que contenía silicato sódico, 10,89% como SiO₂, y un polímero de NSF a 4,49% en peso. La solución final de producto contenía un material de sílice coloidal (6,47% en peso como SiO₂) y el polímero de NSF a 0,508% en peso. La razón de SiO₂/Na₂O fue 17,6 y la de NSF/SiO₂ 0,0785.

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

Ejemplo 8

- 20 En este caso, la razón de ácido silícico respecto a silicato sódico fue aumentada para proporcionar una razón de SiO₂/Na₂O de 19,7. El ácido silícico (6,59% en peso como SiO₂) en la cantidad de 1509 gramos se añadió a 169,4 gramos de una solución acuosa que contenía silicato sódico, 12,04% en peso como SiO₂ y un polímero de NSF a 4,60% en peso. Esta adición se llevó a cabo durante un período de una hora, a 30 ± 0,5°C mientras se agitaba constantemente la mezcla de reacción. La solución final del producto contenía un material de sílice coloidal (7,14% en peso como SiO₂) y el polímero de NSF a 0,465% en peso. La razón de SiO₂/Na₂O era 19,7 y la de NSF/SiO₂ 0,065.

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

5 Ejemplo 9

En este caso se realizó un aumento adicional de la razón de SiO₂/Na₂O a 22,0. Se añadió ácido silícico (6,55% en peso como SiO₂) en la cantidad de 1546 gramos, a 135,7 gramos de una solución acuosa que contenía silicato sódico, 13,4% en peso como SiO₂, y un polímero de NSF a 5,77% en peso. La adición se llevó a cabo durante un período de una hora a 30 ± 0,5°C mientras se agitaba constantemente la mezcla de reacción. La solución final del producto contenía un material de sílice coloidal (7,10% en peso como SiO₂) y el polímero de NSF a 0,465% en peso. La razón de SiO₂/Na₂O era 22,0 y la de NSF/SiO₂ 0,0655.

10

El producto de reacción anterior fue concentrado luego a 11,0 y 12,0% en peso de SiO₂ usando una membrana de ultrafiltración en un montaje de cubeta agitada. La membrana empleada tenía un corte de peso molecular de 10.000. Como resultado del intervalo de corte hubo una pérdida de 7,2% en peso del polímero de NSF a través de la membrana y la razón final de NSF/SiO₂ fue 0,066 en ambos casos.

15

Tabla 9

Resultados de SLM		
Pasta celulósica ácida		
Compuesto	Delta @ Máximo (micrómetros) a 0,91 kg de producto activo	% de mejora frente a Nalco® 8671
Sílice comercial (8671)	13,7	
Ejemplo 7	32,2	136
Ejemplo 8	44,9	228
Ejemplo 9 (12%)	50,9	272
Ejemplo 9a (11%)	41,6	204
Bentonita	29,9	118

Los resultados de la Tabla 9 fueron obtenidos midiendo el aumento del tamaño relativo del flóculo (longitud media de la cuerda, MCL) debido a la adición de los nanocompuestos de cada uno de los Ejemplos después de la adición de un floculante catiónico. En el experimento se permitió un período de tiempo suficiente (45 segundos a dos minutos) para que el flóculo formado por el polímero catiónico pudiera degradarse debido a la acción de cizalladura del propulsor de mezcla. En tal momento, se añadió el nanocompuesto del Ejemplo a la pasta celulósica observándose un aumento adicional del tamaño del flóculo. Se midió el cambio máximo de tamaño del flóculo, antes de la degradación de la estructura del flóculo inducida por la micropartícula, debida a la agitación (indicado como Delta@ Máximo), en función de la concentración de la sílice comercial y de la bentonita, así como también para los nanocompuestos de los Ejemplos. Cuanto mayor fue el aumento de longitud media de la cuerda, más eficaz era la micropartícula para retener los componentes de la pasta celulósica en el proceso de fabricación de papel.

20

25

El tanto por ciento de mejora frente a Nalco® 8671 se calculó como sigue:

$$\text{Cambio de MCL (Producto)} - \text{Cambio de MCL (Nalco® 8671)} / \text{Cambio de MCL (Nalco® 8671)}$$

Como ilustra la tabla 9, las muestras de nanocompuestos eran en todos los casos desde 136 a 272% más eficaces que la sílice comercial en esas condiciones de pasta celulósica ácida, También eran más activos que la muestra de bentonita, que también se usó como micropartícula.

30

Ejemplo 10

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

35

Se preparó una solución de ácido silícico al 6,55% en peso según se ha descrito antes. Esta solución se añadió en la cantidad de 130 gramos a 16,56 gramos de una solución acuosa que contenía silicato sódico, 12,41% en peso como SiO₂, y el polímero de AMPS a 4,98% en peso. La adición se llevó a cabo durante un periodo de media hora, a 30 ± 0,5°C al tiempo que se agitaba constantemente la mezcla de reacción. La solución final de producto contenía

un material de sílice coloidal, 7,2% en peso como SiO₂ y el polímero de AMPS a 0,563% en peso. La razón de PoliAMPS/SiO₂ fue 0,0780.

El producto de la reacción anterior se concentró después a 12,09% en peso de SiO₂ usando una membrana de ultrafiltración YM-100 en un montaje de cubeta agitada.

5 Ejemplo 11

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

Los productos de los Ejemplos 10 y 11 fueron ensayados en una pasta celulósica alcalina estándar midiendo las retenciones de DDJ. La actividad se determinó por el nivel de turbidez del filtrado procedente del ensayo DDJ y los resultados se exponen en la Tabla 10.

10

Tabla 10

Dosificación de producto activo kg/tonelada	Pasta celulósica alcalina, pH 7,8 Filtrado de DDJ Turbidez/ 3 NTU			Reducción de la turbidez, %		
	Sílice comercial	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Sílice comercial	Ejemplo 10	Ejemplo 11
		12%	12%		12%	12%
0,0	298	298	298	0,0	0,0	0,0
0,125	285	275	225	4,3	7,7	24,5
0,25	238	220	195	20,1	26,2	34,6
0,5	205	145	135	31,2	51,3	54,7
1,0	163			45,3		

Ejemplo 12

Ácido silícico, cuya preparación se ha descrito antes (4,90% de sílice), en la cantidad de 122,4 gramos, se añadió a un "talón" de 7,25 gramos de una solución acuosa que contenía silicato sódico, 19,25% en peso como SiO₂, y un copolímero [poli(co-acrilamida/ácido acrílico, sal sódica)] (1/99% en moles)(polielectrolito 2) a 2,7% en peso. La adición se llevó a cabo durante un período de media hora a 30 ± 0,5°C al tiempo que se agitaba constantemente la mezcla de reacción. La solución final del producto contenía un material de sílice coloidal (5,7% en peso como SiO₂) y el polielectrolito 2 a 0,151% en peso. La razón de SiO₂/Na₂O fue 17,6 y la de polielectrolito 2/SiO₂, 0,0264.

15

Ejemplo 13

Se siguió el procedimiento operatorio del Ejemplo 12 excepto que, en este caso, el "talón" contenía 3,67% en peso de polielectrolito 2. La razón de polielectrolito 2/SiO₂ fue 0,0519

20

Ejemplo 14

Se siguió el procedimiento operatorio del Ejemplo 12 excepto que, en este caso, el "talón" no contenía polielectrolito 2. Esta muestra se usó como reacción en "blanco" para comparar el efecto del polielectrolito 2.

25

Los productos de los Ejemplos 12-14 fueron comparados con una sílice coloidal comercial, estándar, Nalco® 8671, midiendo las retenciones del ensayo DDJ. Esta actividad se determinó mediante el nivel de turbidez del filtrado procedente del ensayo DDJ y estos resultados se exponen en la Tabla 11

Tabla 11

Dosificación de producto activo kg/tonelada	Pasta celulósica alcalina, pH 7,8 Filtrado de DDJ Turbidez / 3 NTU				Reducción de turbidez, %			
	Sílice comercial	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14 Blanco	Sílice comercial	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14 Blanco
0,0	344	344	344	344	0,0	0,0	0,0	0,0
0,125		305	330	300		11,3	4,1	12,8
0,25	325	230	250	290	5,5	33,1	27,3	15,7
0,5	220	170	145	225	36,0	50,6	57,8	34,6
1,0	170	120		160	50,6	65,1		53,5

Se describen a continuación ejemplos de un procedimiento operatorio alternativo de síntesis que emplea una resina de intercambio iónico débilmente ácida, junto con los resultados del comportamiento de los productos finales.

Ejemplo 15

- 5 Una resina de intercambio iónico débilmente ácida, IRC 84 (Rohm and Haas) en forma hidrógeno, fue convertida primeramente en la forma sódica y después se añadió una solución de HCl al 5% para convertir el 75% de la resina en la forma hidrógeno (quedando el 25% restante en la forma sódica). Un volumen dado de la resina húmeda, 470 ml, que contenía 1137 miliequivalentes de la forma hidrógeno, se añadió luego a un matraz de resina, de 2 litros. El matraz fue provisto de un agitador, deflectores y un electrodo de medida del pH para monitorizar el intercambio de los iones sodio. La resina IRC 84 y 447 gramos de agua desionizada fueron añadidos después al matraz. Una mezcla de silicato sódico (1197 meq – 120,9 gramos como SiO₂) y polianión de NSF, polielectrolito 1, (4,23 gramos) como una solución de silicato al 20% (604,4 gramos total) se añadieron al matraz de resina durante un período de 13 minutos. La concentración total de SiO₂ fue 11,5%, aproximadamente, en el matraz y el pH de la solución que contenía la resina aumentó desde 7,5 a 11,1 después de la adición de la solución de silicato/NSF. Se monitorizó luego el pH con el tiempo. Al cabo de dos horas, el pH había descendido desde 11,1 a 9,8 y la solución se separó de la resina por filtración.

Ejemplo 16

Se siguió en el Ejemplo 16 el mismo procedimiento operatorio empleado en el Ejemplo anterior excepto que la reacción se terminó a pH 10,0 al cabo de 80 minutos de reacción.

20

Tabla 12

Resultados de SLM Pasta celulósica alcalina Compuesto	Delta @ Máximo (micrómetros) a 1 kg de producto/tonelada	Mejora, % frente a 8671
Sílice comercial (Nalco® 8671)	12,8	
Ejemplo 15	58,9	360
Ejemplo 16	53,4	317

Ejemplo 17

Además de los resultados expuestos anteriormente para la preparación de sílice coloidal en presencia de polielectrolitos, el comportamiento de una sílice coloidal previamente formada puede ser intensificado asimismo mediante la adición de un polielectrolito al producto de sílice después de la síntesis.

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

Después de llevar a cabo el ensayo DDJ sobre una pasta celulósica alcalina para comparar el producto mezclado, la sílice sin mezclar y un experimento en el que la sílice y el polielectrolito de NSF fueron añadidos por separado pero simultáneamente con el ensayo DDJ. El producto mezclado era más eficaz en su comportamiento de retención que o bien la sílice comercial o bien los componentes añadidos por separado.

5

Tabla 13

Dosificación de producto activo kg/tonelada	Pasta celulósica alcalina, pH 7,8 Turbidez del filtrado de DDJ / 3 NTU			Reducción de la turbidez, %		
	Sílice comercial	Ejemplo 15	Sílice comercial más PE de NSF por separado	Sílice comercial	Ejemplo 15	Sílice comercial más PE de NSF por separado
0,0	392	392	392	0,0	0,0	0,0
0,125	365	330		6,9	15,8	
0,25	340	282	343	13,3	28,1	12,5
0,5	241	193	216	38,5	50,8	44,9
0,75	183	122	168	53,3	68,9	57,1
1,0	145			63,0		

Los resultados del ensayo DDJ de la Tabla 13 ilustran la mejora observada cuando se utiliza una mezcla previamente formada de sílice coloidal y polielectrolito 1 frente a sílice sola o a la adición por separado de sílice y el polielectrolito. Este hecho constituye una evidencia adicional de que se forma un complejo o compuesto entre el polielectrolito y la sílice, y que el efecto apreciado no es simplemente un aditivo entre los dos componentes.

- 10 Si bien la presente invención ha sido descrita en relación con realizaciones preferidas o ilustrativas, estas realizaciones no están destinadas a ser exhaustivas ni a limitar la invención. Antes bien, la invención está destinada a cubrir todas las alternativas, modificaciones y equivalentes incluidos dentro de su alcance, como está definido por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1.- Un nanocompuesto aniónico para usar como ayuda de retención y drenaje en la fabricación de papel, que puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende las etapas de:

a) proporcionar una solución de silicato sódico

5 b) añadir un polielectrolito aniónico a la solución de silicato sódico, en el que el polielectrolito aniónico esta seleccionado entre el grupo que consiste en polisulfonatos, poliacrilatos y polifosfonatos; y

10 c) combinar con ácido silícico la solución de silicato sódico que contiene el polielectrolito aniónico, en el que el ácido silícico se combina con la solución de silicato sódico que contiene el polielectrolito aniónico, por adición del ácido silícico a la solución, o en el que el ácido silícico se combina con la solución de silicato sódico que contiene el polielectrolito aniónico, por generación del ácido silícico in situ mediante la adición de una solución de silicato sódico que contiene también un polielectrolito aniónico, o pueden añadirse los dos por separado, a una resina de intercambio iónico débilmente ácida en forma hidrógeno.

2.- El nanocompuesto aniónico según la reivindicación 1, en el que el polielectrolito aniónico es un condensado de un naftalenosulfonato y formaldehído.

15 3.- El nanocompuesto aniónico según la reivindicación 1, en el que el polielectrolito aniónico tiene un peso molecular desde 500 a 1.000.000.

4.- El nanocompuesto aniónico según la reivindicación 3, en el que el polielectrolito aniónico tiene una densidad de carga desde 1a 13 miliequivalentes/gramo.

20 5.- El nanocompuesto aniónico según la reivindicación 1, en el que el polielectrolito aniónico se añade a la solución de silicato sódico en una cantidad desde 0,5 a 15% en peso, basada en la concentración total final de sílice.

6.- El nanocompuesto aniónico según la reivindicación 1, en el que la razón del polielectrolito aniónico a sílice total es 0,5 a 15%.

7.- El nanocompuesto aniónico según la reivindicación 1, en el que la razón del polielectrolito aniónico a sílice total es 0,5 a 10%.