

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 868**

51 Int. Cl.:

**C01B 33/143** (2006.01)

**C09C 1/30** (2006.01)

**C01B 33/148** (2006.01)

**D21H 17/68** (2006.01)

**D21H 21/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.03.2007 PCT/US2007/065270**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.10.2007 WO07112407**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2007 E 07759498 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.03.2018 EP 1999069**

54 Título: **Método de estabilización de micropartículas aniónicas que contienen sílice en agua dura**

30 Prioridad:

**27.03.2006 US 389756**

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

**01.06.2018**

73 Titular/es:

**NALCO COMPANY (100.0%)  
1601 WEST DIEHL ROAD  
NAPERVILLE, IL 60563-1198, US**

72 Inventor/es:

**KEISER, BRUCE, A.;  
MILLER, RAYMOND, D. , JR.;  
STRYSIK, LINDA, S. y  
GRATTAN, DAVID, A.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 670 868 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Método de estabilización de micropartículas aniónicas que contienen sílice en agua dura

**Campo técnico**

5 Esta invención se refiere al uso de micropartículas aniónicas que contienen sílice en la fabricación de papel. Más en particular, la invención se refiere a métodos para usar aditivos que reduzcan la dureza para evitar la gelificación o precipitación de las micropartículas en agua dura y composiciones estabilizadas que comprenden micropartículas aniónicas que contengan sílice y aditivos que reducen la dureza.

**Antecedentes de la invención**

10 Las micropartículas aniónicas que contienen sílice se usan como parte de programas de retención y deshidratación en la producción de productos de papel y cartón. En el procedimiento de fabricación de papel, estas partículas se añaden al suministro que fluye conteniendo fibras de celulosa, cargas, arcillas, tintes, almidones, coagulantes, receptores de residuos aniónicos (los ATC, por sus siglas en inglés) y otros aditivos, antes o después del punto de adición de un floculante de alto peso molecular. Antes de que se añadan los productos que comprenden partículas aniónicas que contienen sílice al suministro, el producto se diluye con agua de tratamiento o fresca. Esta dilución  
15 puede ser en una base en volumen y puede oscilar de desde aproximadamente 25 veces a aproximadamente 200 veces, es decir, pueden mezclarse cuatro litros (un galón) de producto que contiene micropartículas aniónicas que contienen sílice con 94 litros (25 galones) a 757 litros (200 galones) de agua.

20 La patente internacional WO 99/16708 A1 describe una composición auxiliar de retención de borosilicato y un método para mejorar la producción de papel por adición del borosilicato. El borosilicato puede ser utilizado junto con un floculante y/o almidón sintético de alto peso molecular, con o sin adición de un coagulante catiónico. El material de borosilicato es preferiblemente un borosilicato coloidal. Se describen métodos para la preparación del material de borosilicato.

25 La patente internacional WO 00/75074 A1 describe sílices coloidales acuosas y estables que tienen una superficie específica mayor que 700 m<sup>2</sup>/g y valores de S de 20-50. Estas sílices coloidales no requieren tratamiento con un agente de tratamiento de superficie tal como aluminio para conseguir estabilidad. Estos soles de sílice coloidal son útiles como agentes de drenaje y de retención en los procedimientos de fabricación de papel.

30 La patente internacional WO 01/44573 A1 describe procedimientos para preparar productos de celulosa, tales como productos de papel que incluyen sustancialmente añadir de manera simultánea o secuencial al menos un compuesto de aluminio y al menos un silicato monovalente o complejo de silicato de metal soluble en agua a una suspensión de celulosa, tal como una suspensión de papel.

35 La patente internacional WO 03/056099 A1 describe una composición acuosa que contiene sílice que comprende un polímero orgánico aniónico que tiene al menos un grupo aromático y partículas a base de sílice agregadas o formadas por microgel, aniónicas. La invención se refiere a métodos para la preparación de la composición acuosa que contiene sílice y el uso de la composición acuosa de sílice como un auxiliar de drenaje y retención en un procedimiento para la producción de papel.

La patente de EE. UU. 2,630,410 A describe soles de sílice acuosos estabilizados frente a la gelificación y a métodos para preparar dichos soles.

40 Se sabe que las micropartículas aniónicas que contienen sílice pueden gelificar o precipitar como resultado de esta dilución dependiendo de la dureza del agua de dilución. Esta gelificación o precipitación de la micropartícula da como resultado realización de retención y deshidratación reducida requiriéndose de ese modo mayores dosis y por consiguiente costes de materiales aumentados para conseguir el nivel deseado de realización. La producción también puede ser interrumpida para retirar gel del sistema de tuberías y dilución. Las fluctuaciones en la calidad del agua de dilución también pueden conducir a variación en la realización del programa y la calidad del producto como resultado de oscilaciones en la retención y drenaje. Para eliminar los problemas anteriores, los productores se han  
45 visto forzados a emplear un costoso tratamiento del agua para reducir la dureza del agua previamente al uso como diluyente para productos de micropartículas aniónicas que contienen sílice. De acuerdo con esto, hay una continua necesidad de composiciones y métodos para estabilizar micropartículas aniónicas que contengan sílice frente a la gelificación o precipitación en el caso de que deba usarse agua dura en procedimientos de fabricación de papel.

**Sumario de la invención**

50 Esta invención es un método para estabilizar micropartículas aniónicas que contienen sílice en el mezclamiento de las micropartículas aniónicas que contienen sílice con agua dura con las características de la reivindicación 1.

En otro aspecto, esta invención es una composición estabilizada según la reivindicación 7.

El uso de aditivos que reducen la dureza descritos en la presente memoria permite la dilución de productos de micropartículas aniónicas que contienen sílice con agua con una dureza de hasta aproximadamente 1.200 ppm

carbonato de calcio sin formación de gel o precipitado.

### Descripción detallada de la invención

5 Esta invención usa aditivos que reducen la dureza del agua inorgánicos, orgánicos o poliméricos, para estabilizar micropartículas aniónicas que contienen sílice frente a la gelificación o precipitación en la mezcla de las micropartículas con agua dura. Los aditivos pueden ser añadidos al agua previamente a la mezcla del agua con las micropartículas o pueden ser añadidos a las micropartículas previamente a la mezcla con el agua.

Como se usa en la presente memoria "estabiliza" y "estabilización" significa inhibir o evitar la gelificación o precipitación de micropartículas aniónicas que contengan sílice dando como resultado la dilución de los productos de micropartículas aniónicas que contienen sílice con agua dura.

10 Para los fines de esta invención, se define dureza del agua como la suma de los cationes polivalentes disueltos en el agua. Véase "The Nalco Water Handbook", ed. Frank N, Kemmer, Cap. 4-1, McGraw-Hill Book Company, Nueva York, 1979. Lo más comúnmente esos cationes son calcio y magnesio, aunque pueden contribuir hierro, estroncio y manganeso (AWWA, 1990; EPA, 1986). La dureza se indica normalmente como una cantidad equivalente de carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>). En general, las aguas se clasifican de acuerdo con el grado de dureza (EPA, 1986). La dureza del agua se indicará en granos por galón, miligramos por litro (mg/l) o partes por millón (ppm). Un grano de dureza equivale a 17,1 mg/l o ppm de dureza.

Los aditivos que reducen la dureza del agua son adecuados para estabilizar micropartículas aniónicas que contienen sílice en agua con una dureza de al menos aproximadamente 60 ppm como carbonato de calcio, sin embargo, es ventajoso usarlos cuando el agua de dilución presenta una dureza mayor que 180 ppm como carbonato de calcio.

20 Las micropartículas aniónicas que contienen sílice adecuadas para estabilización en agua dura usando los aditivos de esta invención incluyen, pero no se limitan a, sílice coloidal, microgeles de polisilicato, ácido silícico coloidal, sílice coloidal modificada con aluminio, microgeles de poli(silicato de aluminio), ácido aluminosilícico coloidal, aluminosilicato coloidal, zeolitas coloidales (tanto que se encuentren en la naturaleza como sintéticas), filosilicatos naturales y sintéticos tales como bentonita, montmorillinita, hectorita y similares. Los filosilicatos también son conocidos como "silicatos laminares" y se definen en la presente memoria como minerales naturales o sintéticos en los que todos los tetraedros de SiO<sub>4</sub> comparten esquinas con otros tres, formando así capas o láminas extendidas. }Otras micropartículas reticuladas aniónicas, tales como Polyflex® CP, disponibles en Ciba Specialty Chemicals, Basel, Suiza, también se beneficiarán de esta invención.

30 Para los fines de esta invención, se define micropartícula como cualquier material que presenta al menos una de sus dimensiones en disolución en el rango de nanotamaño, es decir, menos de 1 micrómetro. Estos son materiales cuyo tamaño de partícula está generalmente en el rango coloidal. Por ejemplo, la sílice coloidal referida como nanopartículas está constituida por partículas primarias cuyo diámetro es menor que 1 micrómetro, preferiblemente menor que 500 nm y más preferiblemente menor que 100 nm. Se debería entender, sin embargo, que estas partículas primarias pueden agregarse por medio de fabricación y aún considerarse micropartículas. Otros ejemplos son los filosilicatos naturales y sintéticos que presentan al menos una dimensión característica dentro del rango de nanómetros, por ejemplo, un espesor de plaquetas de aproximadamente 10 nm. Filosilicatos representativos incluyen bentonita, montmorillinita, laponita, hectorita y similares.

40 "Producto" significa cualquier producto comercial que comprenda micropartículas que contengan sílice aniónicas. Típicamente, las micropartículas aniónicas que contienen sílice comprenden de aproximadamente un 5 % a un 100 % en peso del producto. La forma física de la oferta comercial puede ser como polvo suelto o una dispersión en agua. Están disponibles productos de micropartículas aniónicas que contienen sílice, por ejemplo, en Nalco Company, Naperville, IL; Eka Chemicals AB, Bohus, Suecia; Akzo Nobel, Arnheim, Países Bajos o Eka Chemicals, Inc., Marietta, GA como Compozil® o nanopartículas; Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY como Hydrocol®, Particol®, TelioForm® o PolyFlex®; Kemira Oyj, Helsinki, Suecia como Fennosil®; Buckman Laboratories International, Inc., Memphis, TN como Mosaic® (Series MP) y

Hercules Incorporated, Wilmington, Del como sílice coloidal. Estos se proporcionan como ejemplos pero no se destinan a limitar la definición de ningún modo.

50 Las combinaciones de estos materiales serán obviamente beneficiosas si se alimentan por separado o en una corriente combinada al suministro para fabricación de papel. El punto de adición al suministro puede ser en cualquier lugar empezando con el tanque de pasta por, e incluyendo, el agua de dilución a la caja de entrada. Esto incluiría la adición a la caja de entrada. La adición puede ser en un lugar o división entre varios puntos de adición. Estos materiales en forma de partículas, aniónicas, también pueden combinarse con otros materiales tales como naftaleno-sulfonato-formaldehído u otros compuestos orgánicos que contengan nitrógeno de bajo peso molecular. Documentos de patente representativos que describen la preparación y el uso de micropartículas aniónicas en la fabricación de papel se enumeran a continuación.

Patente de EE. UU. 6,372,089	Patente de EE. UU. 20030139517A1	Patente de EE. UU. 6712934	de	EE. UU. 6475341
Patente de EE. UU. 6,372,806	Patente de EE. UU. 20030192664A1	Patente de EE. UU. 6391156	de	EE. UU. 20050161183A1
Patente de EE. UU. 6,083,997	Patente de EE. UU. 20030136534A1	Patente de EE. UU. 6358365	de	EE. UU. 2003025103A1
Patente de EE. UU. 6,486,216	Patente de EE. UU. 2002370653 P	Patente de EE. UU. 6395134	de	EE. UU. 2005170109A1
Patente de europea EP 0656872	Patente de EE. UU. 20040149407A1	Patente de EE. UU. 6379501	de	EE. UU. 6906109 B2
Patente de europea EP 0041056	Patente de EE. UU. 6524439	Patente de EE. UU. 6454902	de	EE. UU. 6747065 B1
Patente de europea EP 0502089	Patente de EE. UU. 20040250972 A1	Patente de EE. UU. 6616806	de	EE. UU. 2005061462 A1
Patente de EE. UU. 5,643,414	Patente de europea EP 1620599	Patente de EE. UU. 6274112	de	EE. UU. 2003136534A1
Patente de EE. UU. 5,603,805	Patente de EE. UU. 20040238137	Patente de EE. UU. 6379500	de	EE. UU. 2005228057
Patente de EE. UU. 5,374,335	Patente europea 1456469	EP Patente 1181245		europea Patente de EE. UU. 2005228058
Patente de EE. UU. 4,964,954	Patente europea 1456468	EP Patente 1181244		europea Patente de EE. UU. 2005279474 A1
Patente de EE. UU. 4,388,150	Patente europea 1529133	EP Patente de 20020147240	de	EE. UU. Patente de EE. UU. 2005236123A1
Patente de EE. UU. 4,385,961	Patente de EE. UU. 20020198306	Patente de EE. UU. 20030024671	de	EE. UU. Patente de EE. UU. 2004229991 A1
Patente internacional 2001064580	Patente de EE. UU. WO 20040149447A1	Patente europea 1084295	de	EE. UU. EP Patente europea EP 1586704 A1
Patente internacional 2001046072	Patente de EE. UU. WO 6551457	Patente de EE. UU. 6355141	de	EE. UU.
Patente de EE. UU. 20010004927	Patente de EE. UU. 6846384	Patente de EE. UU. 20020139502	de	EE. UU.

Según la invención los aditivos que reducen la dureza se seleccionan de polímeros aniónicos que tienen un peso molecular promedio ponderal de hasta aproximadamente  $4,98 \times 10^{-21}$  kg (3.000.000 dalton).

5 "Polímero aniónico" significa un polímero que tiene una carga negativa total neta. Los polímeros aniónicos se preparan por polimerización de uno o más monómeros aniónicos y opcionalmente uno o más monómeros no iónicos o por transamidación de polímeros que contienen grupos amido colgantes con aminas sustituidas que contienen sulfonato, carboxilato u otros grupos aniónicos tales como los descritos en la patente de EE. UU. número 4,752,443.

10 "Monómero aniónico" significa un monómero como se define en la presente memoria que posee una carga negativa neta por encima de un cierto valor de pH. Monómeros aniónicos representativos incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido maleico, acrilato o metacrilato de sulfopropilo u otras formas solubles en agua de estos u otros ácidos carboxílicos o sulfónicos polimerizables, acrilamida sulfometilada, sulfonato de alilo, ácido itacónico, ácido acrilamidometilbutanoico, ácido fumárico, ácido vinilfosfónico, ácido vinilsulfónico, ácido alilfosfónico, acrilamida fosfometilada y similares y sales de adición de base de los mismos. Monómeros aniónicos preferidos incluyen

15 los mismos.  
15 "Sal de adición de base" significa la sal resultante de la reacción de un ácido carboxílico ( $-CO_2H$ ) y/u otros grupos

"ácidos" tales como grupos ácido sulfónico o ácido fosfónico con una base adecuada tal como el hidróxido, o bicarbonato de un catión metálico o catión de tetraalquilamonio o con amoníaco o una amina orgánica primaria, secundaria o terciaria de suficiente alcalinidad para formar una sal con el grupo ácido carboxílico. Las sales de metal alcalino o alcalino-térreo representativas incluyen sodio, litio, potasio, calcio, magnesio y similares. Las aminas orgánicas representativas útiles para la formación de sales de adición de base incluyen, etilamina, dietilamina, etilendiamina, etanolamina, dietanolamina, piperazina y similares. Las sales de adición de base preferidas incluyen sales de sodio y amonio.

"Monómero no iónico" significa un monómero que es eléctricamente neutro. Monómeros no iónicos solubles en agua representativos incluyen acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-vinil-formamida, N-vinilmetilacetamida, N-vinilpirrolidona, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxipropilo, N-t-butilacrilamida, N-metilolacrilamida, acetato de vinilo y similares. Monómeros no iónicos preferidos incluyen acrilamida, metacrilamida y acetato de vinilo.

Según la invención los polímeros aniónicos se seleccionan del grupo que consiste en copolímeros de acrilato/acrilamida, homopolímeros de acrilato, copolímeros de acrilato/metacrilato, copolímeros de metacrilato/acrilamida, copolímeros de metacrilato/estirenosulfonato, copolímeros de acrilato/estirenosulfonato, copolímeros de metacrilato/vinilsulfonato y homopolímero de sal de sodio de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y poli(acrilamida sulfometilada).

En una realización, los polímeros aniónicos se seleccionan de poli(sal sódica de ácido acrílico) que tiene un peso molecular entre aproximadamente 1.000 dalton y aproximadamente 30.000 dalton, copolímero de ácido acrílico-sal sódica de ácido estirenosulfónico que tiene un peso molecular promedio ponderal entre aproximadamente 1.000 dalton y aproximadamente 60.000 dalton y poli(sal sódica de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico) que tiene un peso molecular promedio ponderal hasta aproximadamente 3.000.000 dalton.

La cantidad estabilizadora eficaz de aditivos que reducen la dureza pueden determinarse de forma empírica basándose en la dureza del agua de dilución, la naturaleza de los aditivos que reducen la dureza y el producto de micropartículas aniónicas que contienen sílice usado y si se añade el aditivo que reduce la dureza al agua de dilución o se mezcla con el producto que contiene micropartículas aniónicas que contienen sílice. Se debería entender que "aditivos que reducen la dureza" incluye un único aditivo y combinaciones de aditivos. Cuando se emplean combinaciones de aditivos, los aditivos se pueden formular en una única composición, añadir de manera simultánea o añadir de manera secuencial. En todos los casos, el límite superior de dosis de aditivos es el límite de solubilidad del aditivo en el agua de dilución.

Pueden añadirse aditivos que reduzcan la dureza, orgánicos y poliméricos, a agua de dilución en una dosis de al menos aproximadamente 20 ppm, preferiblemente al menos aproximadamente 50 ppm como principios activos.

Dosis típicas de aditivos orgánicos para producto de micropartículas aniónicas que contienen sílice estabilizado son al menos aproximadamente 1000 ppm, preferiblemente al menos aproximadamente 4000 ppm.

Pueden añadirse los aditivos orgánicos y poliméricos al producto que contiene micropartículas aniónicas que contienen sílice directamente justo antes de la adición del agua de dilución. En este caso, los aditivos orgánicos pueden añadirse como se reciben o se diluyen primero. También, los aditivos pueden añadirse al agua de dilución directamente. La concentración depende de la química del aditivo y de la dureza del agua de dilución. Al menos 20 ppm del principio activo deberían estar presentes en el producto diluido final. El aditivo orgánico puede ser combinado también directamente con el producto que contiene partículas aniónicas que contienen sílice. La concentración del aditivo orgánico en el producto que contiene micropartículas aniónicas que contienen sílice debería ser al menos 1000 ppm.

En otra realización, esta invención es un método que usa la detección de trazadores fluorescentes inertes o cualquier fluorescencia inherente del aditivo reductor de la dureza para seguir y controlar los aditivos que reducen la dureza. El método comprende añadir uno o más trazadores fluorescentes inertes al aditivo de reducción; proporcionar un fluorímetro para detectar la señal fluorescente de los trazadores fluorescentes inertes; usar el fluorímetro para medir el trazador fluorescente inerte en una cantidad que oscila desde aproximadamente 5 ppt a aproximadamente 1000 ppm y usar la fluorescencia medida para seguir y/o controlar la cantidad de aditivo o aditivos reductor(es) introducido(s) en el procedimiento de fabricación del papel.

Los solicitantes han descubierto únicamente que las técnicas de seguimiento y/o de control descritas en la presente memoria son más rápidas, más sensibles, más completas y/o más fiables que las técnicas convencionales disponibles en la actualidad, en particular en el caso de que se empleen los métodos de seguimiento de la presente invención sobre una base sustancialmente continua.

El término "inerte", como se usa en la presente memoria se refiere a un trazador fluorescente inerte que no se ve afectado de manera apreciable o significativa por ninguna otra química en el sistema o por otros parámetros del sistema tales como pH, temperatura, fuerza iónica, potencial rédox, actividad microbiológica o concentración de biocida.

5 Se debería apreciar que puede utilizarse una variedad de trazadores fluorescentes inertes diferentes y adecuados en cualquier cantidad, número y aplicación, adecuados. Por ejemplo, puede usarse un trazador único para seguir la concentración del aditivo reductor. Por lo tanto, en una realización, el trazador fluorescente inerte que sigue la presente invención puede ser conducido sobre una base singular, intermitente o semicontinua, y preferiblemente la determinación de la concentración del trazador en la corriente se conduce *in situ* para proporcionar una determinación en tiempo real rápida.

Se puede utilizar una variedad de tipos de compuestos diferentes y adecuados como los trazadores fluorescentes inertes. Véase, por ejemplo, la patente número 6,838,002, incorporada en la presente memoria como referencia.

10 En una realización, los trazadores fluorescentes inertes se seleccionan de sal tetrasódica de ácido 1,3,6,8-pirenotetrasulfónico; sal disódica de ácido 1,5-naftalenodisulfónico (hidrato); xantilio, sal disódica de 9-(2,4-dicarboxifenil)-3,6-bis(dietilamino)-, cloruro; 1-desoxi-1-(3,4-dihidro-7,8-dimetil-2,4-dioxobenzo[g]pteridin-10(2H)-il)-D-ribitol; fluoresceína; sal sódica de fluoresceína; sal sódica de ácido 2-antracenosulfónico; ácido 1,5-antracenosulfónico; ácido 2,6-antracenosulfónico; ácido 1,8-antracenosulfónico y mezclas de los mismos.

15 Como se indicó anteriormente, también debería apreciarse que algunos agentes de reducción de la presente invención presentan fluorescencia. En dichos casos, esta fluorescencia inherente del aditivo de reducción puede usarse para trazar y seguir el aditivo de reducción en ausencia de un trazador fluorescente inerte.

20 La cantidad de trazador fluorescente inerte que se tiene que añadir al aditivo de reducción debería ser de manera que sea eficaz sin que sea excesivamente brillante y variará con respecto a una variedad de factores incluyendo, sin limitación, el método de seguimiento seleccionado, la extensión de la interferencia de fondo asociada al método de seguimiento seleccionado, la magnitud de la concentración de trazador o trazadores esperada en el agua de alimentación y/o concentración, el modo de seguimiento (tal como en un modo de seguimiento continuo on-line) y otros factores similares. La dosis de un trazador fluorescente inerte incluye típicamente una cantidad que es al menos suficiente para proporcionar una concentración medible de los agentes fluorescentes en la corriente de tratamiento de al menos aproximadamente 5 ppt (una parte por trillón) y preferiblemente al menos 1 parte por billón ("ppb") o aproximadamente 5 ppb o mayor, tal como, hasta aproximadamente 100 ppm o aproximadamente 200 ppm o incluso tan alta como aproximadamente 1000 ppm.

25 Los términos " trazadores" y "seguimiento" como se usan en la presente memoria, a menos que se indique expresamente de otro modo, significan la determinación de la concentración de los agentes fluorescentes en la corriente de tratamiento que contiene aditivo de reducción. El trazado/seguimiento puede conducirse sobre una base singular, intermitente o semicontinua, y preferiblemente la determinación de la concentración se conduce *in situ* para proporcionar una determinación en tiempo real rápida. En una realización, los agentes fluorescentes de la presente invención se añaden al aditivo de reducción como un componente de una formulación, en vez de como un componente separado, tal como un sólido seco o líquido neto.

35 En una realización, la presente invención incluye un controlador para seguir y/o nivelar el aditivo de reducción de la dureza en el método de esta invención basándose en la cantidad medible de trazador o trazadores fluorescentes inertes. El controlador puede ser configurado y/o ajustado en una variedad de diferentes y adecuadas maneras.

40 Por ejemplo, el controlador puede estar en contacto con un dispositivo de detección para tratar la señal de detección (por ejemplo, ruido de filtro de la señal) para aumentar la detección de la concentración de trazador. La comunicación puede ser cableada (por ejemplo, un cable de comunicación eléctrica), una comunicación inalámbrica (por ejemplo, interfaz de RF inalámbrica), una interfaz neumática o similar. Por ejemplo, el controlador puede comunicar con un dispositivo de alimentación para controlar la dosis de agentes reductores de la dureza basándose en el seguimiento de las cantidades medibles de trazadores fluorescentes inertes.

45 Lo anterior puede entenderse mejor con referencia a los siguientes ejemplos, que se presentan para fines de ilustración y no están destinados a limitar el alcance de la invención.

#### 1. Protocolo de ensayo para determinar la estabilidad del producto a dureza del agua de dilución

##### A) Equipo necesario

50 1) Turbidímetro y celda(s) - Se ha usado un Hach 2100AN en la presente memoria. La medición de la turbidez puede realizarse de manera manual (es decir, registrando la turbidez en el tiempo transcurrido especificado) o puede ser automática.

2) Vaso(s) de precipitados de 100 mL, barra de agitación magnética y placa - Este equipo se usará para preparar las diluciones.

3) Frascos para muestras de 40 mL con tapas (10).

4) Probeta graduada, 100 mL por ejemplo.

5) Pipetas graduadas, graduadas 10 mL a 1 mL mínimo.

B) Procedimiento de ensayo:

1) Velocidad de dilución de 50 veces volumen a volumen como un ejemplo

5 a) Medir 50 mL de agua de proceso de producción usando una probeta graduada en un vaso de precipitados de 100 mL y añadir una barra de agitación magnética.

b) Poner agua de dilución en la placa de agitación y empezar la agitación. Si el aditivo tiene que añadirse al agua de dilución, este es el momento en el que se realiza la adición.

10 c) Medir 1 mL de producto que contiene micropartículas aniónicas que contienen sílice "estabilizado" en una bandejilla de pesar. Nota: Si se tiene que usar un producto "estabilizado", el aditivo se mezcla con el producto que contiene micropartículas aniónicas que contienen sílice previamente a medir 1 mL. De otro modo, se usa directamente el producto que contiene micropartículas.

d) Transferir la muestra de la bandejilla de pesar al vaso de precipitados agitado que contiene el agua para proceso de producción. Mezclar durante 5-15 segundos.

e) Transferir muestra diluida a una celda para muestras del turbidímetro e insertar la celda en el instrumento.

15 f) Registrar la turbidez cada 30 segundos durante 5 minutos o durante el tiempo transcurrido predeterminado y el intervalo establecido.

2) Velocidad de dilución de 100 veces volumen a volumen como un ejemplo

a) Medir 50 mL de agua de proceso de producción usando una probeta graduada en un vaso de precipitados de 100 mL y añadir una barra de agitación magnética.

20 b) Poner agua de dilución en la placa de agitación y empezar la agitación. Si el aditivo tiene que añadirse al agua de dilución, este es el momento en el que se realiza la adición.

25 c) Medir 0,50 mL de producto que contiene micropartículas aniónicas que contienen sílice "estabilizado" usando una pipeta graduada en una bandejilla de pesar. Nota: Si se tiene que usar un producto "estabilizado", el aditivo se mezcla con el producto que contiene micropartículas aniónicas que contienen sílice previamente a medir 1 mL. De otro modo, se usa directamente el producto que contiene micropartículas.

d) Transferir la muestra de la bandejilla de pesar al vaso de precipitados agitado que contiene el agua para proceso de producción. Mezclar durante 5-15 segundos.

e) Transferir muestra diluida a una celda para muestras del turbidímetro e insertar la celda en el instrumento.

30 f) Registrar la turbidez cada 30 segundos durante 5 minutos o durante el tiempo transcurrido predeterminado y el intervalo establecido.

2. Protocolo de ensayo para determinar la estabilidad del producto.

35 A) Ensayo de estabilidad a temperatura ambiente. Se pone el producto en frascos de plástico cerrados llenos a aproximadamente un 90 % del volumen total y puestos en un laboratorio a 22 °C. Se determina la estabilidad del producto registrando la viscosidad a intervalos prefijados. La medición de la viscosidad puede realizarse usando un viscosímetro estándar o por observación de la fluidez de la muestra con la inversión del frasco para muestra cerrado. Determinándose la vida útil cuando el producto ya no fluye.

B) Ensayo de estabilidad del producto acelerado a 40 °C. Este ensayo es similar al anterior con la excepción de que el producto se pone en un horno de circulación forzada mantenido a 40 °C.

40 C) Ensayo de estabilidad del producto acelerado a 50 °C. Este ensayo es similar al llevado a cabo anteriormente con la excepción de que el horno de aire forzado se fija a 50 °C. Las muestras se ponen en envases de plástico, que pueden resistir la exposición a la temperatura. La vida útil del producto como anteriormente se determina por seguimiento de la viscosidad.

3. Protocolo de ensayo de la realización del producto en fabricación de papel (Medición de la Reflectancia con Rayo Enfocado, FBRM, por sus siglas en inglés).

45 Se mide la actividad de floculación por Medición de la Reflectancia con Rayo Enfocado (FBRM), también conocida como Microscopía de Barrido Láser o SLM (por sus siglas en inglés), usando un Lasentec™ M500 (Lasentec, Redmond, Wash.). Una descripción de la técnica relacionada la operación de la FBRM puede encontrarse en Preikschat, F. K. y Preikschat, E., "Apparatus and method for particle analysis," patente de EE. UU. número 1989. Las siguientes referencias describen con detalle cómo se usa esta técnica para medir la realización y cómo se

5 correlaciona con la experiencia de la máquina de papel: Gerli, A., Keiser, B. A., y Surya, P. I., "The use of focused reflectance measurement in the development of a new nanosize particle," *Appita J.*, 54(1), 36-40(2001); Clemencón, and Gerli, A., "The effect of flocculant/microparticles retention programs on floc properties," *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, 14(1), 23-29(1999); Gerli, A., Oosterhof, F., y Keiser, B. A., "An inorganic nanosize particle-part of a new retention/dewatering system," *Pap. Technol. (Bury, R. U.)*, 40(8), 41-45(1999).

10 El cambio en la longitud de la cuerda promedio numérica o MCL (por sus siglas en inglés) del suministro ligero como una función del tiempo se usa para caracterizar la respuesta de floculación. El cambio en MCL producido por la adición de material en forma de partículas se correlaciona con la realización del aditivo en el procedimiento de fabricación del papel con el mayor  $\Delta$ MCL (cambio en la longitud de la cuerda promedio) que indica mejor realización.

15 El cambio máximo en MCL proporciona una representación de la velocidad y la extensión de la floculación en las condiciones de ensayo. En un experimento típico, se vierte una muestra de 300 mL de suministro de papel fino sintético en un vaso de precipitados de vidrio de 500 mL y se pone en el soporte de Medición de la Reflectancia con Rayo Enfocado (FBRM). La mezcla se inicia a 74 rad/s (710 rpm). Se añaden almidón, floculante y material en forma de partículas como se indica en líneas generales en la tabla 1 titulada "secuencia de adición". La realización del componente de micropartículas aniónicas que contienen sílice del programa de retención se mide como la diferencia de MCL entre el suministro 6 segundos después de la adición del componente de micropartículas menos la MCL del suministro en el punto de adición del componente de micropartículas. Esto se explica con detalle en las referencias citadas anteriormente.

Tabla 1

Secuencia de adición	
Secuencia de adición	
Tiempo (segundos)	Caso
0	inicio de mezcla a 74 rad/s (710 rpm).
15	añadir 4536 g (10 lb)/t de almidón Solvitose-N
30	añadir 1361 g (3 lb)/t de 61067
75	añadir material en forma de partículas
120	Experimento final

20 4. Evaluación de la realización cuando se mide usando una jarra Britt.

El ensayo de turbidez usando la jarra Britt es conocido en la técnica. Véase, por ejemplo, Britt, K. W. (1973). "Mechanisms of retention during paper formation." *Tappi* 56(10): 46-50; Britt, K. W. (1973). "Retention of additives during sheet formation." *Tappi* 56(3): 83-6 y Britt, K. W. y J. E. Unbehend (1976). "New methods for monitoring retention." *Tappi* 59(2): 67-70.

25 En un procedimiento típico, se llena la jarra Britt con 500 ml de suministro ligero recogido de la tubería de acceso a la caja de entrada de la máquina de papel. Se recogió la muestra de suministro ligero de manera que estuvieran presentes todos los aditivos a excepción del producto de micropartículas aniónicas que contenían sílice. El suministro del proceso de producción fue una pasta papelera para papel fino que consistía en un 60 % de madera dura, 10 % de pulpa termomecánica y 30 % de residuo de papel. También contenía un 14 % de carbonato de calcio precipitado. Después de mezcla durante 10 segundos, se añadieron micropartículas aniónicas que contenían sílice y se mezcló de manera continua durante unos 5 segundos adicionales. En ese momento se transfirió suministro ligero tratado a la máquina para ensayos de drenaje Alchem y se permitió que drenara durante 5 segundos. La máquina para ensayos de drenaje Alchem está disponible en Nalco Company. Se midió la turbidez del líquido filtrado. Cada producto de micropartículas aniónicas que contenían sílice se añadió a 3 kg/t como producto. El % de mejora de la retención se calculó usando la turbidez del líquido filtrado de la muestra de suministro ligero no tratada como referencia.

30 5. Suministro de papel fino usado en el ensayo de realización

35 Se prepara en el laboratorio un suministro ligero de papel fino alcalino con una consistencia del 0,5 % en peso. Los sólidos del suministro ligero están constituidos por un 32 % en peso de SWK (madera blanda Kraft, en inglés), 48 % peso de HWK (madera dura Kraft, en inglés) y 20 % en peso de GCC ultrafino (es decir, carbonato de calcio molido,



- inglés). La SWK se prepara a partir de recubrimiento seco obtenido de un proceso de producción localizado en Canada, se repulpeó en agua desionizada a consistencia del 2-4 % en peso y se batió para un Canadian Standard Freeness (CSF) de 360 mL. La HWK se prepara por separado del recubrimiento seco que se origina en el proceso producción Northern US, se repulpeó en agua desionizada a consistencia del 2-3 % en peso y se batió para un CSF 360 mL. La carga es Ultrafine GCC obtenida en Omyafil. Los correspondientes suministros gruesos y GCC se combinaron y se diluyeron con agua desionizada que contenía calcio 1,5 mM, magnesio 0,74 mM, sodio 2,2 mM, cloruro 2,99 mM, sulfato 0,75 mM y bicarbonato 2,2 mM. El suministro ligero tenía una consistencia del 0,5 % en con un pH de 8,1 y una conductividad de 600 microS/cm.

Ejemplo 1

- 10 Este ejemplo proporciona las fórmulas usadas para preparar agua de dilución sintética de dureza variable que se usará en los siguientes ejemplos a menos que se especifique de otro modo. Los productos químicos, cloruro de calcio, sulfato de magnesio y bicarbonato de sodio están disponibles como grado reactivo en cualquier casa de suministro químico habitual tal como Aldrich and Fischer Scientific y se usan sin purificación adicional.

- 15 Una disolución de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  que tiene una concentración de 0,377 M se prepara usando agua desionizada. De manera similar, se prepara disolución concentrada de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NaHCO}_3$  usando agua desionizada para proporcionar la siguiente molaridad, respectivamente, 0,187 M y 0,550 M. Estas disoluciones de "suministro" se usan después en la preparación de 1 litro de agua dura de dilución sintética de la dureza especificada.

Tabla 2

Disolución de concentrado	Vol. de conc. (mL)		
	310	450	600
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6,13	8,67	10,33
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3,96	6,59	11,43
$\text{NaHCO}_3$	1,26	1,02	1,10

- 20 Los aditivos que reducen la dureza representativos usados en los siguientes ejemplos se enumeran en la tabla 3.

Tabla 3

Aditivos que reducen la dureza representativos				
Aditivo que reduce la dureza	Disponible en	Química	Principios activos	PM
PAA-1	Nalco Company	sal sódica de poli(ácido acrílico)	25 %	
PAA-2	Nalco Company	sal sódica de polímero aniónico patentado	25 %	
CPAS-1	Nalco Company	copolímero de ácido acrílico/sal sódica de estirenosulfonato (90:10)	29 %	36.500
Goodrite K-752	Noveon Inc. <sup>1</sup>	sal sódica de poli(ácido acrílico)	62 %	2.000
PAA-3	Aldrich	sal sódica de poli(ácido acrílico)	100 %	2.000
AMPS	Aldrich	poli(ácido 2-acriiloamido-2-metil-1-propanosulfónico)	15 %	2.000.000
TSP	J. T. Baker	pirofosfato de tetrasodio	100 %	N/A
NP780	Eka Chemical	Sílice coloidal modificada con aluminio	8 %	N/A

<sup>1</sup>Noveon, Inc. 9911 Brecksville Road, Cleveland, OH.

## Ejemplo 2

El producto de partículas aniónicas usado en este ejemplo es un producto de sílice coloidal, de ahora en adelante referido como CS-A, disponible en Nalco Company, Naperville, IL. Se caracteriza por un 11,7 % en peso de sílice, pH del producto de 10,48, un índice de S de 38,8 % y una superficie específica de 988 m<sup>2</sup>/g. El producto es diluido usando agua de dilución sintética de 310 ppm de dureza como carbonato de calcio. La turbidez del agua de dilución con 310 ppm de dureza es 0,500 NTU y el pH es 8,64. Se pone el agua en un vaso de precipitados con una barra de agitación magnética. El CS-A se añade al agua, se mezcla durante 5-15 segundos y se transfiere a un portamuestras del turbidímetro Hach 2100AN. Se registra la turbidez, NTU, en los intervalos indicados. Se mide el pH de la disolución diluida usando un pH-metro Mettler Toledo MP220 con un electrodo de combinación estándar. El pH y la turbidez se miden a temperatura ambiente, es decir, 20 °C. Los resultados se resumen en la tabla 4.

Tabla 4

Volumen añadido (mL)		Relación de dilución	Observaciones disolución		Turbidez (NTU)			
Producto	Agua		pH	Aspecto	2 min	60 min	3 horas	20 horas
9,3	100	10,8	10,00	claro	6,98	6,78	6,44	6,91
4,6	100	21,6	9,66	claro	6,28	14,5	22,7	45,2
4,2	100	24,0	9,75	claro	10,3	48,6	47,4	gel blando
4,2	100	24,0	9,76	claro	9,60	47,2	48,7	gel blando
4,2	100	24,0	9,75	claro	9,32	44,0	49,1	gel blando
3,7	100	27,0	9,78	turbio a claro	49,6	44,3	sedimentado	sedimentado
2,8	100	36,0	9,44	túrbido	46,7	46,4	sedimentado	sedimentado
2,3	100	43,2	9,48	túrbido	39,7	38,8	sedimentado	sedimentado
1,9	100	53,9	9,14	túrbido	33,0	33,0	sedimentado	sedimentado

Como se muestra en la tabla 4, el CS-A se vuelve inmediatamente inestable después de la dilución con agua con una dureza de 310 ppm por encima de 27:1 o dilución de 27 veces. La inestabilidad se retrasa a menor dilución. Por último, el impacto de la inestabilidad es la gelificación del producto diluido.

## Ejemplo 3

El producto de partículas aniónicas usado en este estudio es el del ejemplo 2, CS-A. El producto se diluye usando agua de dilución sintética de dureza 450 ppm como carbonato de calcio. La turbidez del agua de dilución con 450 ppm de dureza es 0,112 NTU y el pH es 8,80. Se pone el agua en un vaso de precipitados con una barra de agitación magnética. El CS-A se añade al agua, se mezcla durante 5-15 segundos y se transfiere a un portamuestras del turbidímetro Hach 2100AN. Se registra la turbidez, NTU, en los intervalos indicados. Se mide el pH de la disolución diluida usando un pH-metro Mettler Toledo MP220 con un electrodo de combinación estándar. El pH y la turbidez se miden a temperatura ambiente, es decir, 20 °C. Los resultados se resumen en la tabla 5.

Tabla 5

Volumen añadido (mL)		Dilución	Observaciones de la disolución		Turbidez (NTU)			
Producto	Agua		Relación	pH	Aspecto	2 min	60 min	3 horas
9,3	100	10,8	10,05	claro	8,04	7,71	7,78	7,88
8,3	100	12,0	9,99	claro	7,19	7,52	8,23	9,77
7,4	100	13,5	9,81	claro	7,77	12,1	16,7	24,9
7,0	100	14,4	9,96	ligera turbidez	9,65	28,1	40,0	61,6

Volumen añadido (mL)		Dilución	Observaciones de la disolución		Turbidez (NTU)			
7,0	100	14,4	9,90	ligera turbidez	9,82	28,4	40,3	61,4
7,0	100	14,4	9,95	ligera turbidez	9,26	27,0	38,6	60,4
6,5	100	15,4	9,96	turbio a claro	16,9	74,5	83,0	gel duro
5,6	100	18,0	9,96	túrbido	78,4	68,4	68,3	gel blando
4,6	100	21,6	9,69	túrbido	73,7	74,3	sedimentado	sedimentado

La tabla 5 muestra que en el caso de dilución con agua con una dureza de 450 ppm como carbonato de calcio el comienzo de la inestabilidad tiene lugar a una relación de dilución menor cuando se compara usando agua dura de 310 ppm. Cuando el agua de dilución contiene una dureza de 450 ppm como carbonato de calcio, la relación de dilución máxima es 13,5 veces.

#### Ejemplo 4

El producto de partículas aniónicas usado en este estudio es el del ejemplo 2, CS-A. El producto se diluye usando agua de dilución sintética de dureza 600 ppm como carbonato de calcio. La turbidez del agua de dilución con 600 ppm de dureza es 0,135 NTU y el pH es 8,86. Se pone el agua en un vaso de precipitados con una barra de agitación magnética. El CS-A se añade al agua, se mezcla durante 5-15 segundos y se transfiere a un portamuestras del turbidímetro Hach 2100AN. Se registra la turbidez, NTU, en los intervalos indicados. Se mide el pH de la disolución diluida usando un pH-metro Mettler Toledo MP220 con un electrodo de combinación estándar. El pH y la turbidez se miden a temperatura ambiente, es decir, 20 °C. Los resultados se resumen en la tabla 6.

Tabla 6

Volumen añadido (mL)		Dilución	Observaciones de la disolución		Turbidez (NTU)			
Producto	Agua	Relación	pH	Aspecto	2 min	60 min	3 horas	20 horas
11,1	100	9,0	10,12	claro	10,7	13,3	14,7	15,2
10,2	100	9,8	10,11	claro	12,7	24,6	27,7	31,9
9,7	100	10,3	10,07	claro	17,7	45,3	53,1	61,4
9,7	100	10,3	10,04	claro	17,5	45,2	53,1	61,0
9,7	100	10,3	10,05	claro	16,8	42,4	50,8	58,8
9,3	100	10,8	10,11	poco claro	22,3	78,4	85,0	90,5
8,8	100	11,4	10,01	poco claro	45,6	108,0	N/A	gel duro
8,3	100	12,0	10,12	túrbido	86,0	N/A	N/A	gel duro

Como en los ejemplos anteriores, los datos en la tabla 6 muestran que a medida que aumenta la dureza del agua de dilución, la relación de dilución máxima que puede emplearse sin desestabilización del producto disminuye. En el caso de agua dura de 600 ppm, la relación de dilución máxima es alrededor de 10 veces.

#### Ejemplo 5

El producto de partículas aniónicas usado en este estudio es el del ejemplo 2, CS-A. El producto se diluye usando de dilución sintética como se indica en la tabla a continuación. La cantidad apropiada de aditivo que reduce la dureza enumerada en la tabla se combina con suficiente agua de dilución para proporcionar una disolución del aditivo completamente 100 g. Como se indica, se preparan algunas disoluciones por adición del aditivo que reduce la dureza al CS-A previamente a dilución (véase la tabla a continuación). En cualquier caso, el agua (con o sin aditivo reductor la dureza) se pone en un vaso de precipitados con una barra de agitación magnética. El CS-A (con o sin aditivo reductor de la dureza) se añade al agua, se mezcla durante 5-15 segundos y se transfiere a un portamuestras del

turbidímetro Hach 2100AN. Se registra la turbidez, NTU, en los intervalos indicados. Para detalles sobre los aditivos reductores de la dureza, véase la tabla 3. Se usa BEP en esta tabla para significar "basado en polímero". Los resultados se muestran en la tabla 7.

Tabla 7

dureza del agua	Relación de dilución	Aditivo que reduce la dureza	Aditivo que reduce la dureza (BEP)		Turbidez (NTU)			
			ppm Soln	% en peso de prod.	2 min	30 min	60 min	23 horas
310	27,0	PAA-1	95	0,25	12,6	46,6	44,4	sedimentado
310	27,0	PSO-1	95	0,25	25,3	45,9	41,7	sedimentado
310	27,0	CPAS-1	95	0,25	18,4	45,8	41,6	sedimentado
310	27,0	Agua DI	95	0,25	45,0	42,9	gel	sedimentado
310	27,0	PAA-1	189	0,50	6,34	14,5	20,5	gel
310	27,0	PSO-1	189	0,50	9,31	42,6	46,8	gel
310	27,0	CPAS-1	189	0,50	8,95	38,7	44,3	gel
310	27,0	PAA-1 en sol.	189	0,50	5,91	13,6	19,5	gel
310	27,0	PSO-1 en sol.	189	0,50	8,95	39,7	45,4	gel
310	27,0	CPAS-1 en sol.	189	0,50	9,68	41,7	45,4	gel
310	27,0	PAA-1 en sol.	280	0,75	4,74	5,31	6,10	19,9
310	27,0	PSO-1 en sol.	280	0,75	17,6	17,6	26,0	gel
310	27,0	CPAS-1 en sol.	280	0,75	15,3	15,3	23,1	gel
310	27,0	Agua DI	280	0,75	43,9	43,9	41,9	sedimentado
600	10,8	PAA-1 en sol.	638	0,75	8,72	8,72	9,06	13,5

5 Nota: "Soln." se define como el material diluido final que contiene el aditivo que reduce la dureza, partículas aniónicas y agua. "Producto" se refiere a sólo la dispersión que contiene partículas aniónicas y en este caso específico representa la cantidad requerida en el producto para alcanzar la correspondiente concentración del aditivo que reduce la dureza cuando se diluye.

10 Es evidente a partir de los datos mostrados en la tabla 7 que mientras todos los aditivos que reducen la dureza mostrados sirven para estabilizar las partículas aniónicas en la dilución con agua dura, el PAA-1 muestra mayor eficacia. También se muestra en la tabla anterior que el aditivo que reduce la dureza puede combinarse con el producto que contiene partículas aniónicas y estabilizar aún las partículas. A 638 ppm de BEP, PAA-1 estabiliza las partículas aniónicas diluidas resultantes durante más de una hora.

15 Ejemplo 6

20 El producto de partículas aniónicas usado en este estudio es el del ejemplo 2, CS-A. El producto se diluye usando de dilución sintética de dureza 600 ppm como carbonato de calcio. La turbidez del agua de dilución con 600 ppm de dureza es 0,135 NTU y el pH es 8,86. Se usa PAA-1 en este ejemplo y se añade a CS-A en el porcentaje en peso enumerado con mezcla. Después de la mezcla, se añade la cantidad apropiada del CS-A "estabilizado" al agua de dilución agitada con una barra de agitación magnética y se mezcla durante 5-15 segundos. Con posterioridad, la disolución diluida se transfiere a un portamuestras del turbidímetro Hach 2100AN. Se registra la turbidez, NTU, en

intervalos indicados. Para detalles sobre los aditivos reductores de la dureza, véase la tabla 3. Se usa BEP en esta tabla para significar "basado en polímero". Los resultados se muestran en la tabla 8.

Tabla 8

dureza del agua	Relación de dilución	Aditivo que reduce la dureza		Soln., dil., ppm de BEP	Turbidez (NTU)			
		Producto	Sol, % en peso		2 min	2 h	3,5 h	h
600	10,8	PAA-1	1,0	227	gel			
600	10,8	PAA-1	1,5	341	4,76	56,2	gel	gel
600	10,8	PAA-1	2,0	455	4,68	47,9	54,2	gel
600	10,8	PAA-1	2,6	591	4,26	4,36	4,40	5,09

- 5 Este ejemplo muestra que puede combinarse PAA-1 con el producto que contiene partículas aniónicas previamente a dilución con agua dura y mejorar inesperadamente la estabilidad en exceso de 20 horas.

Ejemplo 7

10 La realización como parte de un programa de retención durante la formación de papel se evalúa basándose en floculación cuantificada por Medición de la Reflectancia con Rayo Enfocado o FBRM, como se describió anteriormente.

15 Se prepara un suministro ligero de papel fino, alcalino, sintético, con una consistencia del 0,5 % en peso y se usó en la evaluación. Los sólidos del suministro ligero están constituidos por un 32 % en peso de SWK, 48 % en peso de HWK y 20 % en peso de GCC ultrafino. La SWK se prepara a partir de recubrimiento seco obtenido a partir de un proceso de producción localizado en Alberta Canada, se repulpeó en agua desionizada a consistencia del 2-4 % en peso y se batió para un Canadian Standard Freeness (CSF) de 360 mL. La HWK se prepara por separado a partir del recubrimiento seco que se origina en el proceso de producción Northern US, se repulpeó en agua desionizada a consistencia del 2-3 % en peso y se batió para un CSF 360 mL. La carga es Ultrafine GCC obtenida en Omyafil. Los correspondientes suministros gruesos y GCC se combinaron y se diluyeron con agua desionizada que contenía calcio 1,5 mM, magnesio 0,74 mM, sodio 2,2 mM, cloruro 2,99 mM, sulfato 0,75 mM y bicarbonato 2,2 mM. El suministro ligero tenía una consistencia del 0,5 % en peso, con un pH de 8,1 y una conductividad de 600 microS/cm.

20 Otros aditivos del programa de retención incluyeron almidón catiónico y floculante. El almidón catiónico usado en la presente memoria es Solvotose N y está disponible en Avebe, Prins Hendrikplein 20, 9641 GK Veendam, Países Bajos. El floculante usado es 61067 que es un producto comercial que puede obtenerse en Nalco Company, 1601 West Diehl Road, Naperville, IL. 60563. La dosis de almidón es constante durante todo el ensayo a 4536 g (10 lb)/t basado en producto. La dosis 61067 se mantiene asimismo constante durante todos los ensayos a 1361 g (3 lb)/t basado en producto.

25 El producto que contiene partículas aniónicas usado en este estudio es CS-A. El producto se diluye 27 veces con agua dura como se muestra en la tabla adjunta a continuación. Se añade PAA-1 aditivo que reduce la dureza al CS-A previamente a dilución al % en peso del nivel mostrado en la tabla a continuación. El agua desionizada es sustituida por la adición de "aditivo que reduce la dureza" como control. Una porción de la disolución diluida se pone en un turbidímetro Hach 2100AN y se mide la turbidez a intervalos programados después de la dilución. Simultáneamente, se llevan a cabo estudios de realización programados. El esquema de adición se muestra a continuación. El experimento de FBRM se lleva a cabo usando 300 mL de suministro ligero mezclado a 74 rad/s (710 rpm). Se recogen los datos usando un tiempo de muestreo de 3 segundos sin promediar. Las longitudes de la cuerda se miden desde 1 m a 1000  $\mu$  y se muestran por 90 canales de manera logarítmica. Se calcula y se registra el cambio en la longitud de la cuerda media que da como resultado la adición de disolución diluida que contiene partículas aniónicas. Se ha demostrado que cuanto mayor es el cambio, mejor es la realización. Los resultados se muestran en las tablas 9 y 10.

# ES 2 670 868 T3

Tabla 9

Turbidez de disoluciones diluidas								
Tiempo transcurrido (min)	Turbidez (NTU)							
	310 (H2O)	310 (0,75)	310 (0,5)	310 (0,25)	450 (H2O)	450 (1,5)	600 (H2O)	600 (2,0)
2	51,7	4,42	4,64	6,75	61,7	12,7	64,0	24,9
5	52,4	4,23	4,61	7,64	61,5	12,6	64,1	27,7
10	52,8	4,15	4,75	9,11	61,7	12,5	63,6	31,7
15	52,9	4,13	4,95	10,4	61,8	12,6	62,5	35,6
20	52,9	4,09	5,16	11,7	62,1	12,6	61,5	39,2
25		4,10	5,36	13,0	61,3	12,6	61,2	43,0
30	52,9	4,07	5,58	14,2	60,2	12,7	61,5	46,5
35		4,23	5,76	15,4	59,8	12,8	61,1	49,8
40		4,21	5,94	16,5	59,0	12,8	60,8	52,8
45		4,18	6,09	17,9	57,8	12,9	61,3	55,5
50		4,17	6,26	19,1		13,0	61,8	58,0
55		4,18	6,43	20,5			62,2	60,2
60	46,7	4,16	6,59	22,0			62,1	62,0
72				25,5				
85							63,1	

Nota de la tabla: El código de la muestra es dureza de agua de dilución (dosis de PAA-1 como % en peso para CS-A). Por ejemplo: 310 (0,75) significa que CS-A se trata con un 0,75 % en peso como producto PAA-1 y se diluye después 27 veces con agua con una dureza de 310 ppm como carbonato de calcio.

5

Como se muestra en la Tabla 9, cuando se usan 310 ppm de agua dura, es suficiente un 0,5 % en peso de PAA-1 para proporcionar estabilidad temporal a la dispersión. Por el contrario, se requiere un 1,5 % en peso cuando se usan 450 ppm de agua dura.

Tabla 10

ΔMCL con tiempo y dureza del agua de dilución																		
Aditivo que reduce la dureza (ppm BEP)																		
0																		
	3 10			450			600			0.75			1.50			2.00		
Tiempo transcur.	Agua DI	Tiempo transcur.	3 10	Tiempo transcur.	450	Tiempo transcur.	600	Tiempo transcur.	3 10	Tiempo transcur.	0.75	Tiempo transcur.	450	Tiempo transcur.	1.50	Tiempo transcur.	600	
3	8,40	3	8,81	0	9,81	0	9,34	0	8,55	0	9,34	0	9,34	0	9,60	0	9,60	
6	9,09	6	10,35	5	9,37	5	8,71	6	8,44	6	9,88	5	9,88	6	10,39	6	10,39	
10	9,22	15	10,53	11	6,13	11	6,79	12	8,70	11	10,12	11	10,12	11	9,91	11	9,91	
173	8,58	49	3,94	35	3,47	40	2,56	9	9,50	44	9,95	31	9,95	31	10,39	31	10,39	
372	9,23							29	8,67									
388	8,77							33	8,96									
								35	8,21									
								57	8,35									
								61	8,49									
								65	8,10									

Nota de la tabla: Se registra el tiempo transcurrido en minutos. La cabecera de la columna es dureza del agua en como carbonato de calcio, por ejemplo, 310 = 310 ppm de dureza del agua como carbonato de calcio.

5 Como se muestra en la Tabla 10, la realización de la disolución que contiene partículas aniónicas se ve impactado negativamente por la dureza del agua de dilución. Este impacto aumenta con la dureza del agua. La introducción de aditivo que reduce la dureza de esta invención sirve para estabilizar las partículas aniónicas y mantener de ese modo la realización como puede verse comparando con diluido con 310 ppm de dureza del agua con y sin aditivo que reduce la dureza.

Ejemplo 8

10 El producto de partículas aniónicas usado en este estudio es CS-B. CS-B se caracteriza porque tiene un 12,3 % en peso de SiO<sub>2</sub>, un índice de S de 42,5 % y superficie específica de 902 m<sup>2</sup>/g. El producto es diluido usando agua de dilución sintética de 310 ppm de dureza como carbonato de calcio. La turbidez del agua de dilución con 310 ppm de dureza es 0,500 NTU y el pH es 8,64. Se usa TSP, pirofosfato de tetrasodio, como se recibe de J. T. Baker Chemical Company. Se añade el TSP a un volumen mezclado de CS-B para proporcionar un nivel de adición del 1 % en peso. Después de que se disuelve TSP, se añade la cantidad apropiada del CS-B "estabilizado" al agua de dilución  
 15 agitada con una barra de agitación magnética y se mezcla durante 5 segundos. Con posterioridad, la disolución diluida se transfiere a un portamuestras del turbidímetro Hach 2100AN. Se registra la turbidez, NTU, en los intervalos indicados. Para detalles sobre los aditivos reductores de la dureza, véase la tabla 3. Los resultados se muestran en la tabla 11.  
 Tabla 11

Dureza del agua	310	310
Relación dil. (v/v)	28	28
Tiempo (min)	Sol.	TSP (1%)
1	4,27	3,30
2	4,47	3,24
3	4,70	3,25
4	4,91	3,61
5	5,00	3,34
10	5,74	3,59
15	6,30	4,15
20	6,80	4,87
25	7,25	5,41
30	7,64	5,71
35		5,87
40		5,90
45		5,92
50		5,93
55		5,95
60		5,96

20 Como se puede observar en la tabla 11, la composición que contiene TSP de esta invención proporciona estabilidad de las partículas aniónicas durante 60 minutos comparado con las partículas aniónicas no tratadas.

Ejemplo 9

El producto de partículas aniónicas usado en este estudio es CS-B, como se usó en el ejemplo 8 anterior. El



5 es diluido usando agua de dilución sintética de 310 ppm de dureza como carbonato de calcio. El agua de dilución usada para cada disolución se enumera en la tabla a continuación. Los diversos "aditivos que reducen la dureza" usados se indican en la tabla junto con la dosis. Una descripción y la fuente pueden encontrarse en la tabla 3. Se añade aditivo que reduce la dureza a un volumen mezclado de CS-B para proporcionar el nivel de adición indicado la tabla. Con posterioridad, se añade la cantidad apropiada del CS-B "estabilizado" al agua de dilución agitada con barra de agitación magnética y se mezcla durante 5 segundos. Con posterioridad, la disolución diluida se transfiere a un portamuestras del turbidímetro Hach 2100AN. Se registra la turbidez, NTU, en los intervalos indicados. Los resultados se muestran en las tablas 12 y 13.

Tabla 12

Aditivo	PAA-3	PAA-3	PAA-3	PAA-3	CPAS-1	CPAS-1	CPAS-1	AMPS	AMPS
Nivel (% en peso)	1,0	1,0	0,5	1,0	2,5	2,5	1,0	1,0	6,7
Relación de dilución (v/v)	55	109	55	55	55	109	55	55	55
Dureza del agua	310	310	310	450	310	310	310	310	310
Transcurrido	Turbidez								
Tiempo (min)	(NTU)								
0,00	2,55	1,89	36,6	10,7	4,27	22,6	33,9	35,6	9,10
2,00	2,37	1,89	35,8	15,2	4,61	21,8	33,0	35,0	10,4
4,00	2,36	1,91	35,5	18,6	4,86	21,4	32,6	34,6	10,8
6,00	2,38	1,89	35,3	21,6	5,11	21,2	32,4	34,4	11,3
8,00	2,34	1,88	35,2	24,4	5,34	21,0	32,2	34,3	11,7
10,00	2,35	1,87	35,1	26,8	5,55	20,9	32,0	34,2	12,2
12,00	2,38	1,91	35,1	27,5	5,81	20,8	31,9	34,3	12,6
14,00	2,38	1,91	35,0	29,9	6,09	20,8	31,8	34,3	13,2
16,00	2,39	1,95	35,0	32,0	6,38	20,7	31,8	34,4	13,7
18,00	2,42	1,95	34,9	33,6	6,69	20,6	31,7	34,5	14,2
20,00	2,44	2,02	34,9	34,6	6,99	20,6	31,7	34,6	14,7

10 Los datos en la tabla 12 demuestran que varios "aditivos que reducen la dureza" de esta invención pueden formularse con el producto que contiene partículas aniónicas para proporcionar estabilidad a las partículas cuando se compara con los correspondiente resultados obtenidos cuando se diluye CS-B no tratado (véase la tabla 13 a continuación).

Tabla 13

Dureza del agua	310	310		450
Relación de dilución (v/v)	55	109	Tiempo	55
Tiempo Transcurrido (min)	Turbidez (NTU)		Transcurrido (mm)	Turbidez (NTU)
1	35,8	19,1	0	39,1
2	35,3	18,5	5	39,1
3	35	18,3	10	39,1
4	34,8	18,1	15	39,1
5	34,7	18	20	39,1

10	34,3	17,4		
15	34,1	17,2		
20	34,1	17,3		

Ejemplo 10

5 El producto de partículas aniónicas usado en este estudio es CS-B, como se usó en el ejemplo 8 anterior. Se prepara una mezcla que consiste en 10 g de CS-B, 0,1 g de CPAS-1, 0,1 g de Goodrite K-752 y 2 g de agua desionizada. Una descripción y la fuente de los aditivos que reducen la dureza pueden encontrarse en la tabla 3. El producto se diluye 55 veces con la apropiada agua de dilución sintética durante 5 segundos. Con posterioridad, la disolución diluida se transfiere a un portamuestras del turbidímetro Hach 2100AN. Se registra la turbidez, NTU, en los intervalos indicados. Los resultados se enumeran en la tabla 14 a continuación.

Tabla 14

Muestra	CS-B			Mezcla estabilizada		
	Dureza del agua 310 55 NTU	Tiempo transcurrido (min)	450	Tiempo transcurrido (min)	310	450
55			55		55	
NTU			NTU		NTU	
1	35,8	0	39,1	0	2,41	2,72
2	35,3	5	39,1	2	2,09	2,65
3	35	10	39,1	4	2,03	2,77
4	34,8	15	39,1	6	2	2,77
5	34,7	20	39,1	8	1,96	2,86
10	34,3			10	1,97	2,91
15	34,1			12	1,95	2,98
20	34,1			14	1,94	3,06
				16	1,93	3,14
				18	1,93	3,25
				20	1,95	3,34

10

Los resultados en la tabla 14 muestran que los aditivos que reducen la dureza de esta invención estabilizan inesperadamente las partículas aniónicas con la dilución con agua dura.

Ejemplo 11

15 El ensayo de comparación del drenaje se lleva a cabo en un proceso de producción de papel que contiene un 60 % de madera dura, 10 % de pulpa termomecánica y 30 % de residuo de papel. Además, contiene un 14 % de carga de carbonato de calcio. El programa de drenaje incluye almidón catiónico al 0,8 % en peso. Se toma una muestra del suministro ligero del sistema de acceso a la caja de entrada después de los limpiadores y se usa para evaluar los diversos productos que contienen partículas aniónicas.

20 Los 500 mL de suministro ligero se ponen en una jarra separadora con un mezclador de tres propelentes unido. La velocidad del agitador se fija a 105 rad/s (1000 rpm). El ensayo consistió en mezclar el suministro ligero durante 10 segundos, tiempo al que se añaden los productos que contienen partículas aniónicas diluidos a una dosis constante 2721 g (6 lb)/t como producto. Se continúa la mezcla durante unos 5 segundos adicionales. Después se transfiere el suministro ligero tratado a una máquina para ensayos de drenaje Alchem y se recoge el líquido filtrado durante 5

segundos. Se mide y se registra el volumen de líquido filtrado. Se calcula la mejora del drenaje en porcentaje por comparación del volumen de líquido filtrado tratado con el del suministro ligero no tratado. La máquina para ensayos de drenaje Alchem puede obtenerse en Nalco Company. Los resultados se proporcionan en la tabla a continuación.

5 El producto de partículas aniónicas usado en este estudio es CS-T. CS-T se caracteriza típicamente por un 11,6 % en peso de SiO<sub>2</sub>, un índice de S de 36 % y una superficie específica de 1000 m<sup>2</sup>/g. Se prepara una mezcla que consiste en 10 g de CS-T, 0,1 g de CPAS-1, 0,1 g de Goodrite K-752 y 2 g de agua desionizada (identificado a continuación como "CS estabilizado"). Una descripción y la fuente de los aditivos que reducen la dureza pueden encontrarse en la tabla 3. Se diluye el producto 10 veces con una de las siguientes fuentes de agua disponibles en el proceso de producción; agua desionizada, de pozo o clarificada. Los resultados se muestran en la tabla 15.

10 Tabla 15

Muestra	Agua de dilución	Drenaje
Descripción		Mejora (%)
CS-T	Agua desionizada	20,95
CS estabilizado	Agua desionizada	19,05
EKA NP 780	Agua desionizada	7,62
CS-T	Agua de pozo	1,90
CS estabilizado	Agua de pozo	14,29
EKA NP 780	Agua de pozo	4,76
CS-T	Agua clarificada	4,76
CS estabilizado	Agua clarificada	17,14
EKA NP 780	Agua clarificada	2,86

15 Los resultados en la tabla 15 muestran primero que el tipo de agua de dilución ejerce impacto en la realización de drenaje del producto que contiene partículas aniónicas como se observa por examen de CS-T y NP780. Segundo, los resultados muestran que los aditivos que reducen la dureza y las composiciones de esta invención cuando se usan reducen el impacto de las variaciones en la dureza del agua de dilución en el drenaje resultante del suministro ligero tratado. NP 780 es producto de sílice coloidal modificada con aluminio. Inesperadamente, la composición de la presente invención muestra menos dependencia del agua de dilución en la realización de drenaje cuando se compara con la sílice coloidal modificada con aluminio.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para estabilizar micropartículas aniónicas que contienen sílice en el mezclamiento de las micropartículas aniónicas que contienen sílice con agua que comprende:
- 5 (a) añadir una cantidad estabilizadora eficaz de uno o más aditivos que reducen la dureza al agua previamente a la mezcla del agua y las micropartículas aniónicas que contienen sílice o
- (b) añadir una cantidad estabilizadora eficaz de uno o más agentes reductores de la dureza a las micropartículas aniónicas que contienen sílice previamente a mezclamiento del agua con las micropartículas aniónicas que contienen sílice;
- 10 en donde el agua tiene una dureza de al menos 60 ppm como carbonato de calcio, en donde los aditivos que reducen la dureza se seleccionan de polímeros aniónicos que tienen un peso molecular promedio ponderal hasta aproximadamente  $4,98 \times 10^{-21}$  kg y en donde los polímeros aniónicos se seleccionan del grupo que consiste en: copolímeros de acrilato/acrilamida, homopolímeros de acrilato, copolímeros de acrilato/metacrilato, copolímeros de metacrilato/acrilamida, copolímeros de metacrilato/estirenosulfonato, copolímeros de acrilato/estirenosulfonato, copolímeros de metacrilato/vinilsulfonato y homopolímero de sal sódica de ácido 2-acrilamido-2-
- 15 metilpropanosulfónico y poliacrilamida sulfometilada.
2. El método según la reivindicación 1, en donde los polímeros aniónicos se seleccionan de poli(sal sódica de ácido acrílico) que tiene un peso molecular promedio ponderal entre aproximadamente  $1,66 \times 10^{-24}$  kg y aproximadamente  $4,98 \times 10^{-23}$  kg, copolímero de ácido acrílico-sal sódica de ácido estirenosulfónico con un peso molecular promedio ponderal entre aproximadamente  $1,66 \times 10^{-24}$  kg y aproximadamente  $9,96 \times 10^{-23}$  kg y poli(sal sódica de ácido 2-
- 20 acrilamido-2-metilpropanosulfónico) con un peso molecular promedio ponderal hasta aproximadamente  $4,98 \times 10^{-21}$  kg.
3. El método según la reivindicación 1, en donde las partículas aniónicas que contiene sílice se seleccionan de: sílice coloidal, microgeles de polisilicato, ácido silícico coloidal, sílice coloidal modificada con aluminio, microgeles de poli(silicato de aluminio), ácido aluminosilícico coloidal, aluminosilicato coloidal, zeolitas coloidales naturales y sintéticas y filosilicatos naturales y sintéticos.
- 25 4. El método según la reivindicación 3, en donde la micropartícula aniónica que contiene sílice es sílice coloidal.
5. El método según la reivindicación 3, en donde la micropartícula aniónica que contiene sílice es bentonita, montmorillinita, laponita o hectorita o sus combinaciones.
6. El método según la reivindicación 1, en donde se usan uno o más trazadores fluorescentes inertes o la fluorescencia inherente del aditivo que reduce la dureza para trazar y seguir los aditivos que reducen la dureza.
- 30 7. Una composición estabilizada que comprende micropartículas aniónicas que contienen sílice dispersadas, una cantidad estabilizadora eficaz de uno o más aditivos que reducen la dureza y agua que tiene una dureza de al menos 60 ppm como carbonato de calcio, en donde los aditivos que reducen la dureza se seleccionan de polímeros aniónicos que tienen un peso molecular promedio ponderal hasta aproximadamente  $4,98 \times 10^{-21}$  kg y en donde los polímeros aniónicos se seleccionan del grupo que consiste en: copolímeros de acrilato/acrilamida, homopolímeros de acrilato, copolímeros de acrilato/metacrilato, copolímeros de metacrilato/acrilamida, copolímeros de metacrilato/estirenosulfonato, copolímeros de acrilato/estirenosulfonato, copolímeros de metacrilato/vinilsulfonato y homopolímero de sal sódica de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y poliacrilamida sulfometilada.
- 35 8. La composición estabilizada según la reivindicación 7, en donde las partículas aniónicas que contiene sílice se seleccionan de: sílice coloidal, microgeles de polisilicato, ácido silícico coloidal, sílice coloidal modificada con aluminio, microgeles de poli(silicato de aluminio), ácido aluminosilícico coloidal, aluminosilicato coloidal, zeolitas coloidales naturales y sintéticas y filosilicatos naturales y sintéticos.
- 40 9. La composición estabilizada según la reivindicación 7, en donde la micropartícula aniónica que contiene sílice es sílice coloidal.
- 45 10. La composición estabilizada según la reivindicación 7, en donde la micropartícula aniónica que contiene sílice es bentonita, montmorillinita, laponita o hectorita o sus combinaciones.
11. La composición estabilizada según la reivindicación 7, que comprende además uno o más trazadores fluorescentes inertes o uno o más aditivos que reducen la dureza con fluorescencia inherente.