

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 723 284**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/40** (2006.01)

**C01F 11/18** (2006.01)

**C09C 1/00** (2006.01)

**C09C 1/02** (2006.01)

**D21H 19/38** (2006.01)

**D21H 17/21** (2006.01)

**D21H 17/68** (2006.01)

**D21H 17/69** (2006.01)

**D21H 19/40** (2006.01)

**D21H 17/67** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2014** **E 14192373 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.02.2019** **EP 3018175**

54 Título: **Un procedimiento para la preparación de partículas de carga floculadas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**23.08.2019**

73 Titular/es:  
**OMYA INTERNATIONAL AG (100.0%)**  
**Baslerstrasse 42**  
**4665 Oftringen, CH**

72 Inventor/es:  
**SCHENKER, MICHEL;**  
**BURI, MATTHIAS;**  
**ANDERSSON, LARS;**  
**GANTENBEIN, DANIEL y**  
**GANE, PATRICK A. C.**

74 Agente/Representante:  
**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 723 284 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

Un procedimiento para la preparación de partículas de carga floculadas

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de partículas de carga floculadas, partículas de carga floculadas obtenidas por dicho procedimiento y su uso, así como a productos que contienen dichas partículas de carga floculadas.

Los materiales minerales y los aglutinantes se encuentran entre los principales constituyentes usados en la fabricación de numerosos productos, tales como pinturas, papel y materiales plásticos. En ellos, los materiales minerales contribuyen a las propiedades mecánicas y ópticas, mientras que los aglutinantes, generalmente basados en látex y en forma de suspensiones o dispersiones acuosas, proporcionan la adherencia y cohesión necesarias para los respectivos constituyentes del producto final a obtener.

Con el fin de evitar las dificultades logísticas de manejar los materiales minerales y aglutinantes por separado, y además para evitar interacciones físicas y químicas no deseadas desarrolladas en mezclas comparables de materiales minerales y aglutinantes, se han desarrollado partículas pigmentarias autoaglutinantes que se conocen en la industria. A este respecto, las partículas pigmentarias autoaglutinantes, que tienen las propiedades del material mineral y del aglutinante, pueden implementarse directamente en una variedad de aplicaciones. Este producto único denominado partículas pigmentarias autoaglutinantes se refiere a partículas sólidas perceptibles, formadas por material mineral y aglutinante que están íntimamente enlazadas entre sí. Las fuerzas de cohesión internas son tales que proporcionan las partículas pigmentarias autoaglutinantes con excelente estabilidad mecánica.

Se pueden producir partículas pigmentarias autoaglutinantes a partir de materiales minerales que contienen carbonato cálcico, por ejemplo a partir de materiales pigmentarios minerales naturales que se preparan normalmente mediante un procedimiento que implementa al menos una etapa de trituración de materiales minerales en presencia de aglutinante. La trituración se refiere a una operación que conduce a una reducción del tamaño de partícula, es decir, los materiales minerales en las partículas pigmentarias autoaglutinantes tienen un diámetro más pequeño que el material mineral inicial usado para producirlas. Dichas partículas pigmentarias autoaglutinantes se describen en varios documentos, que incluyen los documentos WO 2006/008657, WO 2006/128814, y WO 2008/139292. También se conocen procedimientos para preparar partículas pigmentarias autoaglutinantes a partir de los documentos EP 2 505 614 A1, EP 2 505 615 A1, EP 2 565 237 A1, EP 2 565 236 A1, EP 2 662 416 A1, EP 2 379 649 A1, EP 2 662 417 A1, y EP 2 662 419 A1. La última solicitud de patente se refiere a un procedimiento para preparar partículas pigmentarias autoaglutinantes a partir de una suspensión acuosa de un material que contiene carbonato cálcico, en donde un aglutinante aniónico y al menos un polímero catiónico se mezclan con dicha suspensión. El documento EP 1747 252 A1 se refiere a un método para producir cargas inorgánicas modificadas en la superficie.

El documento JP S64 61588 A describe un procedimiento para mejorar el rendimiento de carbonato cálcico mezclando un polímero catiónico con un stock de papel, después convirtiendo una mezcla de bentonita con un polímero aniónico en una suspensión y añadiendo la lechada resultante al stock de papel.

El documento US 2013/059949 A1 describe un método para preparar una dispersión de partículas de carga floculadas para usar en procesos de fabricación de papel, comprendiendo el método las etapas de a) proporcionar una dispersión acuosa de partículas de carga, b) añadir un primer agente floculante a la dispersión, c) añadir micropartículas antes de añadir un segundo agente floculante, d) añadir el segundo agente floculante, e) cortar la dispersión floculada para proporcionar una dispersión de flocúlos de carga que tienen el tamaño de partícula deseado, y f) flocular las partículas de carga antes de añadirlas a un stock de papel.

Los procedimientos para preparar partículas pigmentarias minerales autoaglutinantes conocidos en la técnica se limitan a menudo a la preparación o molienda conjunta de suspensiones que tienen un bajo contenido de sólidos. Sin embargo, la preparación de suspensiones de bajo contenido de sólidos tiene el inconveniente de que el producto molido obtenido debe concentrarse antes de ser enviado a otras instalaciones para posterior procesamiento. Durante la etapa de concentración que consume tiempo y energía, se observa muy frecuentemente una pérdida no deseada de aglutinante polimérico, y además se forman aglomerados no deseados. Además, los procedimientos de la técnica anterior conducen frecuentemente a una suspensión que tiene un alto contenido orgánico total de la fase acuosa de la suspensión molida. Sin embargo, la adición de dispersante además afecta entre otras cosas a la adsorción del aglutinante a las partículas durante la molienda conjunta.

Un problema adicional, que muy frecuentemente tiene impacto significativo en las propiedades mecánicas y ópticas de los papeles y revestimientos de papeles producidos a partir de tales partículas pigmentarias autoaglutinantes, se encuentra con respecto a la unión entre las fibras y tales partículas pigmentarias autoaglutinantes. La suspensión de partículas pigmentarias autoaglutinantes disminuye a menudo las propiedades mecánicas y ópticas de los correspondientes productos finales. Una razón para esto puede ser la forma de las partículas pigmentarias autoaglutinantes, que podría obstaculizar la interacción entre las partículas pigmentarias autoaglutinantes y las fibras del papel. Por tanto, para producir artículos de papel con propiedades mecánicas y ópticas bien ajustadas, se deben optimizar los límites de interacción entre las partículas pigmentarias autoaglutinantes y las fibras en el papel.

Además, son deseables altos niveles de carga puesto que proporcionarían la posibilidad de reducir la cantidad de fibras de madera en el papel. Además, los papeles con alto contenido de carga se secarán más rápidamente, y, en consecuencia, la máquina de papel puede funcionar más rápidamente. En consecuencia, la adición de altos niveles de carga puede reducir los costes de producción de papel y puede ahorrar recursos naturales. Sin embargo, tales niveles altos de carga reducen frecuentemente el área de contacto entre las fibras restantes. Como resultado, la retención de altas cantidades de carga con una forma subóptima produce una hoja más débil que puede romperse más fácilmente en las máquinas de papel, prensas de encolado, máquinas revestidoras, devanadoras, prensas de impresión, máquinas de impresión, o máquinas copiatoras.

El documento US 5.611.890 se refiere a un papel tisú relleno, suave y resistente que comprende una carga de partículas no celulósicas, en donde dicha carga comprende 5 a 50% en peso de dicho papel tisú. El documento WO 03/087472 A1 describe un tratamiento de carga que comprende la preparación de composiciones de almidón-látex hinchadas, y la adición de dichas composiciones a una suspensión de carga. El uso de estas cargas tratadas durante la fabricación de papel mejora la retención de la carga y produce papeles rellenos, en donde la adición de la carga tiene solo un efecto mínimo negativo en las propiedades de resistencia. Un material de carga para la fabricación de papel que ha sido tratado en la superficie con un polímero catiónico se describe en el documento CA 2.037.525 A1. El artículo "Mejora de las propiedades del papel utilizando carga de carbonato cálcico precipitado modificado con almidón" de Zhao *et al.*, TAPPI Journal 2005, vol. 4(2), se refiere a cargas comerciales de carbonato cálcico precipitado que se han modificado con almidones de maíz y patata sin purificar. Estas cargas modificadas se usaron como cargas para la fabricación de papel para mejorar la resistencia en papeles con alto contenido de carga.

También se ha propuesto utilizar composiciones de carga pre-floculadas en la fabricación de papel. En tales composiciones de carga pre-floculadas, la carga en suspensión acuosa está acompañada por un floculante que modifica el estado y en algunos casos el tamaño de partícula efectivo de la carga. Dichas composiciones pueden tener una capacidad mejorada para flocular en las fibras del papel, lo que permite mayores niveles de carga en el papel mientras que se mantienen buenas propiedades ópticas y resistencia. Métodos para la preparación de dispersiones estables de partículas de carga floculadas para usar en procesos de fabricación de papel se describen en los documentos WO 2014/070488 A1, WO 2013/158811 A1, WO 2010/126712 A1, WO 2009/036271 A1, y WO2013/107933 A1.

A la vista de lo anterior, la mejora del procedimiento de producción de partículas pigmentarias autoaglutinantes sigue siendo de interés para el experto.

Por consiguiente, un objetivo de la presente invención es proporcionar partículas de carga, que son autoaglutinantes y, por tanto, no requieren la presencia de un aglutinante durante los procedimientos de producción de papel. Sería deseable proporcionar partículas de carga autoaglutinantes que mejoren la unión entre las fibras en papeles y revestimientos de papeles y las partículas de carga autoaglutinantes, y por tanto permita la producción de artículos de papel o materiales laminares con propiedades mecánicas y ópticas bien ajustadas. En particular, es deseable proporcionar partículas de carga que muestren una buena retención en los procedimientos de producción de papel, y que eviten el uso de grandes cantidades de adyuvantes de retención.

Sería especialmente deseable proporcionar un procedimiento para fabricar tales partículas de carga, en donde las partículas pigmentarias minerales no tienen que ser co-molidas con el aglutinante puesto que la molienda es una etapa muy costosa y requiere mucho tiempo. Además, la estructura de partícula de las partículas de carga puede cambiar durante la molienda y, por tanto, las características de las partículas pigmentarias minerales pueden ser diferentes después de la molienda.

El objetivo anterior y otros objetivos se resuelven mediante el tema definido en la presente memoria en las reivindicaciones independientes.

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de partículas de carga floculadas, que comprende las etapas de

a) proporcionar al menos dos suspensiones acuosas que comprenden cada una al menos un material de carga, caracterizadas por que

i) una primera suspensión acuosa S1 comprende al menos un aditivo floculante A, y

ii) una segunda suspensión acuosa S2 comprende al menos un aditivo floculante B que es diferente del aditivo floculante A, y

iii) el al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa S1 y la segunda suspensión acuosa S2 es esencialmente el mismo, y

b) combinar las al menos dos suspensiones acuosas proporcionadas en la etapa a) reuniéndolas conjuntamente de manera simultánea para formar una suspensión acuosa SM de partículas de carga floculadas, en donde la relación de masa del al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa y la segunda

suspensión acuosa S1:S2 es de 1:100 a 100:1, y en donde el al menos un material de carga es un material que comprende carbonato cálcico.

5 Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de un fieltro que comprende las etapas a) y b) del procedimiento según la presente invención, caracterizado por que la suspensión acuosa SM de partículas de carga floculadas obtenidas después de la etapa b) del procedimiento se combina en una etapa adicional c) con fibras sintéticas y/o naturales, y la suspensión resultante SMF se somete a una etapa de deshidratación d) para obtener un fieltro.

10 También se describe en la presente memoria una suspensión de partículas de carga floculadas obtenida mediante un procedimiento según la presente invención, caracterizado por que las partículas de carga tienen una distribución monomodal de tamaños de partícula y una polidispersidad de tamaños de partícula definidos por volumen, expresada como la anchura completa a la mitad de la altura máxima (FWHM), inferior a 40  $\mu\text{m}$  y/o un tamaño medio de partícula determinado por volumen ( $d_{50}$ ) en el intervalo de 5 a 50  $\mu\text{m}$ .

15 Según otro aspecto más de la presente invención, se proporciona una suspensión de partículas de carga floculadas, caracterizada por que las partículas de carga tienen una distribución monomodal de tamaños de partícula y/o una polidispersidad de tamaños de partícula definidos por volumen, expresada como la anchura completa a la mitad de la altura máxima (FWHM), inferior a 40  $\mu\text{m}$  y/o un tamaño medio de partícula determinado por volumen ( $d_{50}$ ) en el intervalo de 5 a 50  $\mu\text{m}$ , en donde las partículas de carga comprenden un material que comprende carbonato cálcico.

Según otro aspecto más de la presente invención, se proporciona un fieltro, preferiblemente una lámina de papel, obtenida mediante un procedimiento según la presente invención.

20 Según otro aspecto más de la presente invención, se proporciona un uso de una suspensión de partículas de carga floculadas según la presente invención en aplicaciones de revestimientos de papel y/o pasta de papel, preferiblemente en aplicaciones de pasta de papel de alto nivel de carga, o para papel de cigarrillos.

Las realizaciones ventajosas de la presente invención se definen en las correspondientes sub-reivindicaciones.

25 Según una realización, la viscosidad Brookfield de la primera suspensión acuosa S1 y/o la segunda suspensión acuosa S2 y/o la suspensión acuosa SM es inferior a 5000 mPa.s a 25°C, preferiblemente inferior a 1000 mPa.s a 25°C, y más preferiblemente entre 10 y 200 mPa.s a 25°C.

30 Según una realización, el al menos un aditivo floculante A es un polímero catiónico seleccionado del grupo que consiste en almidón catiónico, poliaminas, polietileniminas, poli(acrilamidas), amina amida catiónica, resinas de epíclorhidrina, poli(cloruro de dialildimetilamonio), goma guar catiónica y/o sus mezclas, preferiblemente el al menos un aditivo floculante A es almidón catiónico. Según otra realización, el al menos un aditivo floculante B es un polímero aniónico seleccionado del grupo que consiste en carboximetilcelulosa, almidón aniónico, goma guar aniónica, goma xantano aniónica y/o sus mezclas, preferiblemente el al menos un aditivo floculante B es carboximetilcelulosa aniónica.

35 Según una realización, la suspensión acuosa SM se corta durante y/o después de la etapa b) del procedimiento, preferiblemente en al menos dos etapas a diferentes velocidades de corte, y más preferiblemente en al menos dos etapas a diferentes velocidades de corte, en donde la primera velocidad de corte es más baja que la segunda velocidad de corte.

40 Según una realización, el al menos un material de carga es un material que comprende carbonato cálcico como carbonato cálcico molido, carbonato cálcico precipitado, carbonato cálcico modificado, dolomita, mármol, y sus mezclas, preferiblemente el al menos un material de carga es carbonato cálcico precipitado.

45 Según una realización, el contenido del al menos un aditivo floculante A en la primera suspensión acuosa S1 es de 0,001 a 20% en peso, más preferiblemente de 0,5 a 10% en peso, y lo más preferiblemente de 3 a 5% en peso, basado en el peso total de la primera suspensión acuosa S1, y/o el contenido del al menos un aditivo floculante B en la segunda suspensión acuosa S2 es de 0,001 a 20% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 10% en peso, y lo más preferiblemente de 0,2 a 0,8% en peso, basado en el peso total de la segunda suspensión acuosa S2. Según otra realización, el contenido del al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa S1 es de 1 a 85% en peso, preferiblemente de 15 a 65% en peso, basado en el peso total de la primera suspensión acuosa S1, y el contenido del al menos un material de carga en la segunda suspensión acuosa S2 es de 1 a 85% en peso, preferiblemente de 15 a 65% en peso, basado en el peso total de la segunda suspensión acuosa S2. Según otra realización más, el contenido de sólidos de la suspensión acuosa SM obtenida después de la etapa b) del procedimiento es de 1 a 75% en peso, preferiblemente de 2 a 60% en peso, y lo más preferiblemente de 5 a 35% en peso, basado en el peso total de la suspensión acuosa SM.

Según una realización, la etapa de deshidratación d) se realiza en una criba, preferiblemente a través de una caja de cabeza de una máquina de papel.

Se debe entender que, para los fines de la presente invención, los siguientes términos tienen los significados siguientes:

5 En la clave de la presente invención, un “aditivo floculante” es un compuesto que puede promover la floculación haciendo que las partículas de carga suspendidas formen agregados llamados flóculos. El aditivo floculante puede causar floculación en combinación con otro aditivo, preferiblemente otro aditivo floculante, y/o con el material de carga solo. En caso de que la floculación ocurra con el material de carga solo, esta floculación se puede distinguir de la floculación que se produce después de combinar la etapa b) del procedimiento de la presente invención. Por ejemplo, los flóculos que se forman después de la etapa b) del procedimiento pueden tener un tamaño de partículas diferente al de los flóculos generados a partir de un agente floculante y la carga mineral solo.

10 Una “suspensión” o “lechada” en el sentido de la presente invención comprende sólidos insolubles y un disolvente o líquido, preferiblemente agua, y opcionalmente aditivos adicionales, y normalmente contiene grandes cantidades de sólidos y, por tanto, es más viscosa y puede ser de mayor densidad que el líquido con el que se forma.

15 Un “material de carga” en el sentido de la presente invención puede ser un pigmento natural o sintético o un material mineral. Además, el material de carga puede ser un material híbrido que comprende una carga orgánica y una composición química inorgánica. Estos compuestos se describen, entre otros, en el documento EP 1 773 950 A2.

20 Para los fines de la presente invención, un “material mineral” es una sustancia sólida que tiene una composición química inorgánica definida y una estructura cristalina y/o amorfa característica. Por ejemplo, un material mineral puede abarcar carbonato cálcico tal como calcita, aragonito, mármol, piedra caliza y tiza, talco, dolomita, mica, dióxido de titanio, trihidrato de aluminio tal como gibbsita, bayerita, hidróxido de magnesio tal como brucita, hidromagnesita, y sus mezclas.

Un “material que comprende carbonato cálcico” en el sentido de la presente invención puede ser un material mineral o un material sintético que tiene un contenido de carbonato cálcico de al menos 50% en peso, preferiblemente 75% en peso, más preferiblemente 90% en peso, y lo más preferiblemente 95% en peso, basado en el peso total del material que contiene carbonato cálcico.

25 “Carbonato cálcico molido” (GCC) en el sentido de la presente invención es un carbonato cálcico obtenido de fuentes naturales, tales como piedra caliza, mármol, o tiza, y procesado a través de un tratamiento húmedo y/o seco tal como molienda, cribado y/o fraccionamiento, por ejemplo mediante un ciclón o clasificador.

30 “Carbonato cálcico precipitado” (PCC) en el sentido de la presente invención es un material sintetizado, obtenido generalmente por precipitación tras una reacción de dióxido de carbono e hidróxido cálcico (cal hidratada) en un medio acuoso o por precipitación de un calcio y un carbonato en agua. Además, el carbonato cálcico precipitado puede ser también el producto de introducir sales de calcio y carbonato, cloruro cálcico y carbonato sódico por ejemplo, en un medio acuoso.

35 “Carbonato cálcico modificado” (MCC) en el sentido de la presente invención puede mostrar un carbonato cálcico natural molido o precipitado con una modificación de la estructura interna o un producto de reacción en la superficie, es decir, “carbonato cálcico reaccionado en la superficie”. Un “carbonato cálcico reaccionado en la superficie” es un material que comprende carbonato cálcico y sales de calcio insolubles, preferiblemente al menos parcialmente cristalinas, de aniones de ácidos en la superficie. Preferiblemente, la sal de calcio insoluble se extiende desde la superficie de al menos una parte del carbonato cálcico. Los iones de calcio que forman dicha sal de calcio, al menos parcialmente cristalina, de dicho anión se originan en gran parte a partir del material de carbonato cálcico de partida. Se describen MCCs, por ejemplo, en los documentos US 2012/0031576 A1, WO 2009/074492 A1, EP 2 264 109 A1, EP 2 070 991 A1, ó 2 264 108 A1.

45 A lo largo del presente documento, el “tamaño de partícula” de un material de carga u otro material en partículas se describe por su distribución de tamaños de partícula. El valor  $d_x$  representa el diámetro con respecto al cual  $x\%$  en volumen de las partículas tienen diámetros inferiores a  $d_x$ . El valor  $d_{50}$  es, por tanto, el tamaño medio de partícula determinado por volumen, es decir, el 50% del volumen total de todas las partículas resulta de partículas más grandes y el 50% del volumen total de todas las partículas resulta de partículas más pequeñas que este tamaño de partícula. Para los fines de la presente invención, el tamaño de partícula se especifica como el tamaño de partícula determinado por volumen  $d_{50}$ , a menos que se indique de otro modo. Para determinar el tamaño medio de partícula determinado por volumen  $d_{50}$  se puede usar un Mastersizer 2000 o Mastersizer 3000 de la compañía Malvern Instruments Ltd., Gran Bretaña, usando el modelo Fraunhofer de dispersión de luz. La distribución de tamaños de partícula determinados por peso puede corresponder al tamaño de partícula determinado por volumen si la densidad de todas las partículas es igual.

55 La expresión “distribución de tamaños de partícula monomodal”, como se usa en la presente memoria, se refiere a un grupo de partículas que tienen un solo máximo claramente discernible en una curva de distribución de tamaños de partícula (frecuencia en la ordenada o eje  $y$ , y tamaño de partícula en el eje de abscisas o  $x$ ). En otras palabras, menos del 2% del área bajo la curva de distribución de tamaños de partícula ocurre fuera de la distribución definida alrededor de un solo pico.

La expresión “polidispersidad de tamaños de partícula definidos por volumen” debe entenderse como una característica que describe la amplitud de distribución del tamaño de partícula que se encuentra entre las partículas de pigmento. Para los fines de la presente invención, la polidispersidad de tamaños de partícula definidos por volumen se expresa como la anchura completa en la mitad del máximo del pico individual de distribución de tamaños de partícula. En el caso de que la distribución de tamaños de partícula no sea monomodal, la anchura completa en la mitad del máximo se refiere al pico principal de distribución de tamaños de partícula, es decir, el pico de la distribución de tamaños de partícula que tiene el área más grande bajo la curva. Una “anchura completa en la mitad del máximo (FWHM)” es una expresión de la extensión de una función, dada por la diferencia entre los dos valores extremos de la variable independiente en la que la variable dependiente es igual a la mitad de su valor máximo. La expresión técnica anchura completa en la mitad del máximo, o FWHM, se usa para aproximar la distribución de diámetros de la mayoría de las partículas, es decir, la polidispersidad de los tamaños de partícula.

Como se usa en la presente memoria, el término “polímero” incluye generalmente homopolímeros y copolímeros tales como, por ejemplo, copolímeros de bloques, de injerto, aleatorios y alternados, así como sus mezclas y modificaciones.

La expresión “polímero aniónico” en el sentido de la presente invención se refiere a un polímero que tiene una carga neta negativa. Dicho compuesto se modifica normalmente con grupos aniónicos. El término “aniónico” no excluye la presencia de grupos catiónicos siempre que la suma de las cargas individuales sea negativa. La expresión “polímero catiónico” en el sentido de la presente invención se refiere a un polímero que tiene una carga neta positiva. Dicho compuesto se modifica normalmente con grupos catiónicos. El término “catiónico” no excluye la presencia de grupos aniónicos siempre que la suma de las cargas individuales sea positiva.

La expresión “cargas positivas” debe entenderse de aquí en adelante para significar que las partículas tienen un potencial zeta positivo en su superficie (véase P. Ney “Potenciales zeta y flotabilidad de minerales”, Applied Mineralogy 6, Springer Publications, Vienna, N.Y., 1973, especialmente la página 22 y siguientes). Esto se aplica de manera análoga a las “cargas negativas” como ocurre, por ejemplo, en la fibra de celulosa y en las suspensiones estabilizadas aniómicamente. Para las “cargas” neutras, con respecto a las partículas, hacia el exterior, las cargas negativas y positivas se anulan entre sí. El punto isoeléctrico no necesita estar a pH=7. El punto isoeléctrico de las superficies de las partículas y polielectrolitos anfóteros y/o sus sales, sales parciales y/o sales completas se encuentra en el valor de pH en el que las cargas positivas y negativas se neutralizan mutuamente entre sí hacia el exterior.

En el marco de la invención, “unidades monoméricas neutras” significan unidades que no contienen grupos disociables (por ejemplo el grupo -COOH), por ejemplo los grupos etileno.

Los polímeros cargados externamente, es decir, hacia el exterior, y externamente neutros se definen en la presente solicitud por el número de grupos positivos o negativos en el polímero. En consecuencia, en los polímeros anfóteros externamente neutros el número de cargas positivas en las unidades monoméricas catiónicas es igual al número de cargas negativas en las unidades monoméricas aniónicas. En los polímeros catiónicos anfóteros, las unidades monoméricas no neutras llevan predominantemente cargas positivas. En los polímeros aniónicos anfóteros, las unidades monoméricas no neutras llevan predominantemente cargas negativas. Sin embargo esto no significa que, por ejemplo, con un exceso de cargas positivas los polímeros sean automáticamente eléctricamente positivos. Esto se debe a que la “fuerza ácida” y la “fuerza básica” pueden ser diferentes. Así, por ejemplo, un polímero anfótero que tiene igual número de grupos positivos y negativos puede ser eléctricamente positivo o negativo o neutro. Esto se aplica correspondientemente también a los polímeros catiónicos anfóteros y a los polímeros aniónicos anfóteros. Al cambiar el valor del pH, se puede influir en la disociación de los “grupos ácidos o básicos”. La neutralización de los grupos negativos con cationes mono- y/o bi- y/o trivalentes también influye en su grado de disociación y por tanto en el estado de carga hacia el exterior.

La expresión “viscosidad intrínseca”, como se usa en el contexto de la presente invención, es una medida de la capacidad de un polímero en disolución para mejorar la viscosidad de la disolución y se especifica en ml/g.

A lo largo del presente documento, se especifica el “grado de carboxilación” con respecto a la cantidad total de grupos hidroxilo por unidad monomérica no modificada del polisacárido original. Un “grado de carboxilación” de 1 significa que uno de los tres grupos hidroxilo de la unidad monomérica no modificada del polisacárido original está carboxilado.

Como se usa en el contexto de la presente invención, el término “fieltro” se refiere a un material plano producido presionando fibras húmedas conjuntamente, y secándolas en láminas flexibles. Las fibras pueden ser fibras sintéticas o naturales. Ejemplos de un fieltro son materiales similares al papel tales como papel, cartón, o cartón para empaque.

Una “superficie específica BET” (SSA) en el sentido de la presente invención se define como el área superficial de las partículas del material de carga dividida por la masa de dichas partículas. Tal como se usa, la superficie específica se mide por adsorción usando la isoterma BET (ISO 9277:1995) y se especifica en m<sup>2</sup>/g.

Para los fines de la presente invención, el “contenido de sólidos” de una composición líquida es una medida de la cantidad de material que queda después de que se haya evaporado todo el disolvente o el agua.

5 Para los fines de la presente invención, el término “viscosidad” o “viscosidad Brookfield” se refiere a la viscosidad de Brookfield. La viscosidad Brookfield para estos fines se mide mediante un viscosímetro Brookfield (tipo RVT) a 25°C ± 1°C a 100 rpm usando un husillo apropiado del conjunto de husillos RV de Brookfield y se especifica en mPa·s. Basándose en sus conocimientos técnicos, el experto seleccionará un husillo del conjunto de husillos RV de Brookfield que sea adecuado para el intervalo de viscosidad a medir. Por ejemplo, para un intervalo de viscosidad entre 200 y 800 mPa·s se puede usar el husillo número 3, para un intervalo de viscosidad entre 400 y 1600 mPa·s se puede usar el husillo número 4, y para un intervalo de viscosidad entre 800 y 3200 mPa·s se puede usar el husillo número 5.

15 El término material de carga “seco” se entiende que es un material de carga que tiene menos de 0,3% en peso de agua con respecto al peso del material de carga. El % de agua (igual al “contenido de humedad total residual”) se determina de acuerdo con el método de medida coulométrico de Karl Fischer, en donde el material de carga se calienta a 220°C, y el contenido de agua liberada como vapor y aislada usando una corriente de gas nitrógeno (a 100 ml/min) se determina en una unidad coulométrica de Karl Fischer.

Para los fines de la presente invención, la expresión “velocidad de corte” se refiere a la velocidad a la que una deformación de corte progresiva se aplica a un material. A lo largo de la presente invención, la velocidad de corte para un fluido entre dos superficies que se produce por el movimiento relativo entre las dos superficies se define en la presente invención de acuerdo con:

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h}$$

20 en donde

$\dot{\gamma}$  es la velocidad de corte en (1/s),  
 $v$  es la velocidad relativa entre las dos superficies en (m/s), y  
 $h$  es la distancia entre las dos superficies en (m). En el caso de un agitador,  $h$  corresponde a la distancia entre la circunferencia más externa del agitador y el diámetro interior del recipiente.

Alternativamente, la velocidad de corte para un fluido en un tubo de la presente invención se define como:

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi r^3}$$

en donde

30  $\dot{\gamma}$  es la velocidad de corte en (1/s),  
 $Q$  es el flujo volumétrico del fluido en (m<sup>3</sup>/s), y  
 $r$  es el radio interior del tubo en (m).

Por razones de simplicidad, se considera que el fluido es Newtoniano en estos cálculos y no se considera el flujo turbulento. Sin embargo, si se necesita un cálculo más exacto de las velocidades de corte, también se pueden aplicar los modelos presentados por ejemplo por Jie Wu et al., AIChE Journal, Julio 2006, Vol. 52, No. 7, 2323-2332.

35 Cuando la expresión “que comprende” se usa en la presente descripción y reivindicaciones, no excluye otros elementos. Para los fines de la presente invención, la expresión “que consiste en” se considera que es una realización preferida de la expresión “que comprende”. Si en lo sucesivo se define un grupo que comprende al menos un cierto número de realizaciones, esto debe también entenderse que describe un grupo, que preferiblemente consiste solo en estas realizaciones.

40 Cuando se usa un artículo indefinido o definido al referirse a un nombre singular, por ejemplo “un”, “uno, una” o “el, la”, esto incluye un plural de ese nombre a menos que se indique específicamente algo más.

Términos como “obtenible” o “definible” y “obtenido” o “definido” se usan indistintamente. Esto, por ejemplo, indica que, a menos que el contexto indique claramente lo contrario, el término “obtenido” no significa que indique, por ejemplo, que una realización debe obtenerse mediante, por ejemplo, la secuencia de etapas que siguen al término “obtenido” aunque tal comprensión limitada siempre se incluya en los términos “obtenido” o “definido” como una realización preferida.

El procedimiento de la invención para la preparación de partículas de carga floculadas comprende las etapas de (a) proporcionar al menos dos suspensiones acuosas que comprenden cada una al menos un material de carga, y (b)

combinar las al menos dos suspensiones acuosas proporcionadas en la etapa (a) reuniéndolas conjuntamente de manera simultánea para formar una suspensión acuosa SM de partículas de carga floculadas, en donde la relación de masa del al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa y la segunda suspensión acuosa S1:S2 es de 1:100 a 100:1. Las al menos dos suspensiones acuosas proporcionadas en la etapa (a) se caracterizan por que (i) una primera suspensión acuosa S1 comprende al menos un aditivo floculante A, y (ii) una segunda suspensión acuosa S2 comprende al menos un aditivo floculante B que es diferente del aditivo floculante A, y (iii) el al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa S1 y la segunda suspensión acuosa S2 es esencialmente el mismo.

A continuación se expondrán más minuciosamente los detalles y realizaciones preferidas del procedimiento de la invención. Debe entenderse que estos detalles técnicos y realizaciones también se aplican a las suspensiones de partículas de carga floculadas de la invención, su uso, y productos que las contienen.

El material de carga

Según la etapa a) del procedimiento de la presente invención, se proporcionan al menos dos suspensiones acuosas que comprenden cada una al menos un material de carga.

El término suspensión "acuosa" se refiere a un sistema, en donde la fase líquida o disolvente de la suspensión acuosa comprende, preferiblemente consiste en, agua. Sin embargo, dicho término no excluye que la suspensión acuosa comprenda un disolvente orgánico seleccionado del grupo que comprende alcoholes tales como metanol, etanol, isopropanol, disolventes que contienen grupo carbonilo tales como cetonas, por ejemplo acetona, o aldehídos, ésteres tales como acetato de isopropilo, ácidos carboxílicos tales como ácido fórmico, sulfóxidos tales como dimetilsulfóxido, y sus mezclas. Si la suspensión acuosa comprende un disolvente orgánico, la suspensión acuosa comprende el disolvente orgánico en una cantidad de hasta 40,0% en peso, preferiblemente de 1,0 a 30,0% en peso y lo más preferiblemente de 1,0 a 25,0% en peso, basado en el peso total de la fase líquida de la suspensión acuosa. Por ejemplo, la fase líquida de la suspensión acuosa consiste en agua. Si la fase líquida de la suspensión acuosa consiste en agua, el agua a usar puede ser cualquier agua disponible tal como agua del grifo y/o agua desionizada.

La expresión "al menos dos" suspensiones acuosas en el sentido de la presente invención significa que se proporcionan dos o más suspensiones acuosas en la etapa a).

En una realización de la presente invención, se proporcionan dos suspensiones acuosas en la etapa a). Alternativamente, se proporcionan tres o más suspensiones acuosas en la etapa a). Por ejemplo, dos o tres suspensiones acuosas se proporcionan en la etapa a). Preferiblemente, dos suspensiones acuosas se proporcionan en la etapa a).

Por tanto, al menos una primera suspensión acuosa S1 y una segunda suspensión acuosa S2 se proporcionan en la etapa a).

Es un requisito de la presente invención que el al menos un material de carga sea esencialmente el mismo en la primera suspensión S1 y la segunda suspensión acuosa S2 así como en las siguientes adicionales opcionales (S3 a SM). A lo largo del presente documento, la expresión "esencialmente el mismo" significa que el al menos un material de carga es en gran medida el mismo en la primera suspensión y la segunda suspensión, pero puede diferir en la presencia de impurezas contenidas en el al menos un material de carga. Esto significa que más de 99% en peso, preferiblemente más 99,5% en peso y lo más preferiblemente más de 99,9% en peso del material de carga en la primera y segunda suspensión, y siguientes suspensiones acuosas opcionalmente adicionales, son los mismos. Según una realización, el al menos un material de carga es el mismo en la primera suspensión acuosa S1 y la segunda suspensión acuosa S2 y las siguientes opcionalmente adicionales.

Según una realización de la presente invención, las suspensiones acuosas se obtienen mezclando partículas del al menos un material de carga con un disolvente, preferiblemente agua. El al menos un material de carga a mezclar con un disolvente, y preferiblemente agua, se puede proporcionar en cualquier forma, por ejemplo como suspensión, lechada, dispersión, pasta, polvo, una torta de filtro húmedo, o en forma prensada o granulada. En una realización preferida, el al menos un material de carga se proporciona en forma de un polvo. En otra realización preferida, el al menos un material de carga se proporciona en forma de lechada, y más preferiblemente en forma de una lechada acuosa. Dicha lechada puede tener un contenido de sólidos de 1 a 85% en peso, más preferiblemente de 10 a 75% en peso, y lo más preferiblemente de 15 a 65% en peso, basado en el peso total de la lechada.

Según una realización, el contenido del al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa S1 es de 1 a 85% en peso, preferiblemente de 15 a 65% en peso, basado en el peso total de la primera suspensión acuosa S1, y el contenido del al menos un material de carga en la segunda suspensión acuosa S2 es de 1 a 85% en peso, preferiblemente de 15 a 65% en peso, basado en el peso total de la segunda suspensión acuosa S2.

El contenido de sólidos de las suspensiones acuosas se puede ajustar por los métodos conocidos por los expertos. Para ajustar el contenido de sólidos de una suspensión acuosa, la suspensión acuosa se puede deshidratar parcialmente mediante un proceso de sedimentación, filtración, centrifugación o separación térmica. Por ejemplo, la

- primera suspensión acuosa S1 de las al menos dos suspensiones acuosas proporcionadas en la etapa a) se obtiene deshidratando parcialmente una suspensión acuosa mediante centrifugación hasta el contenido de sólidos deseado y/o la segunda suspensión acuosa S2 de las al menos dos suspensiones acuosas proporcionadas en la etapa a) se obtiene deshidratando parcialmente el sobrenadante separado de la primera suspensión acuosa mediante sedimentación hasta el contenido de sólidos deseado. La deshidratación parcial por centrifugación y/o sedimentación se puede realizar usando métodos bien conocidos por los expertos.
- Es un requisito del procedimiento de la presente invención que la relación de masa del al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa y la segunda suspensión acuosa sea de 1:100 a 100:1. Según una realización, la relación de masa del al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa y la segunda suspensión acuosa es de 1:75 a 75:1, preferiblemente de 1:50 a 50:1, más preferiblemente de 1:25 a 25:1, incluso más preferiblemente de 1:10 a 10:1, y lo más preferiblemente de 1:5 a 5:1. La relación de masa se basa en el peso seco del al menos un material de carga.
- El al menos un material de carga se puede seleccionar del grupo que consiste en un material que comprende carbonato cálcico, una carga a base de carbonato mixto, dolomita, mármol, y sus mezclas.
- Según una realización, el al menos un material de carga es un material que comprende carbonato cálcico, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en carbonato cálcico molido, carbonato cálcico precipitado, carbonato cálcico modificado, y sus mezclas. Según una realización preferida, el al menos un material de carga es carbonato cálcico precipitado.
- Se entiende que el carbonato cálcico molido (o natural) se fabrica a partir de una forma natural de carbonato cálcico, extraído de rocas sedimentarias tales como roca caliza o tiza, o a partir de rocas de mármol metamórficas, cáscaras de huevo o conchas marinas. Se sabe que el carbonato cálcico existe como tres tipos de polimorfos cristalinos: calcita, aragonito y vaterita. La calcita, el polimorfo cristalino más común, se considera que es la forma cristalina más estable del carbonato cálcico. Menos común es el aragonito, que tiene una estructura cristalina ortorrómbica de agujas discretas o agrupadas. La vaterita es el polimorfo más raro del carbonato cálcico y generalmente es inestable. El carbonato cálcico molido es casi exclusivamente del polimorfo calcita, que se dice que es trigonal-romboédrico y representa el más estable de los polimorfos de carbonato cálcico. El término "fuente" del carbonato cálcico en el sentido de la presente solicitud se refiere al material mineral natural del que se obtiene el carbonato cálcico. La fuente del carbonato cálcico puede comprender otros componentes naturales tales como carbonato magnésico, silicato aluminico, etc.
- Según una realización de la presente invención, la fuente de carbonato cálcico molido (GCC) se selecciona de mármol, tiza, dolomita, piedra caliza, o sus mezclas. Preferiblemente, la fuente de carbonato cálcico molido se selecciona de mármol. Según una realización de la presente invención, el GCC se obtiene mediante molienda en seco. Según otra realización de la presente invención, el GCC se obtiene mediante molienda en húmedo y posterior secado.
- "Dolomita" en el sentido de la presente invención es un mineral de calcio-magnesio carbónico que tiene la composición química de  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  (" $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ "). Un mineral de dolomita puede contener al menos 30,0% en peso de  $\text{MgCO}_3$ , basado en el peso total de dolomita, preferiblemente más de 35,0% en peso, y más preferiblemente más de 40,0% en peso de  $\text{MgCO}_3$ .
- Según una realización de la presente invención, el material que comprende carbonato cálcico comprende un carbonato cálcico molido. Según otra realización de la presente invención, el material que comprende carbonato cálcico comprende una mezcla de dos o más carbonatos cálcicos molidos seleccionados de diferentes fuentes.
- "Carbonato cálcico precipitado" (PCC) en el sentido de la presente invención es un material sintetizado, generalmente obtenido por precipitación tras la reacción de dióxido de carbono y cal en un medio acuoso, o por precipitación de una fuente de iones de calcio y carbonato en agua o por precipitación combinando iones de calcio y carbonato, por ejemplo  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , fuera de la disolución. Otras formas posibles de producir PCC son el procedimiento de cal soda o el procedimiento de Solvay en el que PCC es un subproducto de la producción de amoníaco. El carbonato cálcico precipitado existe en tres formas cristalinas primarias: calcita, aragonito y vaterita, y hay muchos polimorfos diferentes (hábitos cristalinos) para cada una de estas formas cristalinas. La calcita tiene una estructura trigonal con hábitos cristalinos típicos tales como el escalenoédrico (S-PCC), romboédrico (R-PCC), prismático hexagonal, pinacoidal, coloidal (C-PCC), cúbico, y prismático (P-PCC). El aragonito es una estructura ortorrómbica con hábitos cristalinos típicos de cristales prismáticos hexagonales gemelos, así como un surtido diverso de cristales prismáticos delgados alargados, de hoja curvada, piramidales pronunciados, cristales en forma de cincel, árbol ramificado, y en forma de coral o similar a gusanos. La vaterita pertenece al sistema cristalino hexagonal. La lechada del PCC obtenido se puede deshidratar y secar mecánicamente.
- Según una realización de la presente invención, el material que comprende carbonato cálcico comprende un carbonato cálcico precipitado. Según otra realización de la presente invención, el material que comprende carbonato cálcico comprende una mezcla de dos o más carbonatos cálcicos precipitados seleccionados de diferentes formas

cristalinas y diferentes polimorfos de carbonato cálcico precipitado. Por ejemplo, el al menos un carbonato cálcico precipitado puede comprender un PCC seleccionado de S-PCC y un PCC seleccionado de R-PCC.

5 Según una realización de la presente invención, el material que comprende carbonato cálcico es un carbonato cálcico molido. Según otra realización de la presente invención, el material que comprende carbonato cálcico es carbonato cálcico precipitado. Según otra realización más de la presente invención, el material que comprende carbonato cálcico es una mezcla de carbonato cálcico molido y carbonato cálcico precipitado.

10 Un carbonato cálcico modificado (MCC) puede mostrar un GCC o PCC con una modificación de superficie y/o de estructura interna. Se puede preparar un carbonato cálcico reaccionado en la superficie, por ejemplo proporcionando un GCC o PCC en forma de una suspensión acuosa, y añadiendo un ácido a dicha suspensión. Los ácidos adecuados son, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido oxálico, o una mezcla de los mismos. En una etapa siguiente, el carbonato cálcico se trata con dióxido de carbono gaseoso. Si se usa un ácido fuerte tal como ácido sulfúrico o ácido clorhídrico para la etapa de tratamiento con ácido, se formará dióxido de carbono automáticamente *in situ*. De forma alternativa o adicional, el dióxido de carbono se puede suministrar desde una fuente externa. Carbonatos cálcicos con reacción en la superficie se describen, por ejemplo, 15 en los documentos US 2012/0031576 A1, WO 2009/074492 A1, EP 2 264 109 A1, EP 2 070 991 A1, o EP 2 264 108 A1. Según una realización, el carbonato cálcico modificado es un carbonato cálcico reaccionado en la superficie, preferiblemente obtenido de la reacción con ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido oxálico, o una mezcla de los mismos, y dióxido de carbono.

20 Según una realización, las cargas basadas en carbonatos mixtos se seleccionan de calcio asociado con magnesio y análogos o derivados, diversos materiales tales como arcilla o talco o análogos o derivados, y mezclas de estas cargas, tales como, por ejemplo, mezclas de talco-carbonato cálcico o carbonato cálcico-caolín, o mezclas de carbonato cálcico natural con hidróxido de aluminio, mica o con fibras sintéticas o naturales o co-estructuras de minerales tales como talco-carbonato cálcico o talco-dióxido de titanio o co-estructuras de carbonato cálcico-dióxido de titanio.

25 Según una realización, la primera suspensión acuosa S1 y la segunda suspensión acuosa S2 son esencialmente las mismas y comprenden un material que comprende carbonato cálcico. Por ejemplo, el material que comprende carbonato cálcico en la primera suspensión acuosa S1 se puede seleccionar del grupo que consiste en carbonato cálcico molido, carbonato cálcico precipitado, carbonato cálcico modificado, y sus mezclas, y el material que comprende carbonato cálcico en la segunda suspensión acuosa se selecciona del mismo material.

30 Según una realización preferida de la presente invención, el al menos un material de carga se proporciona en forma de partículas que tienen un diámetro  $d_{50}$  medio de partícula determinado por volumen menor que o igual a 100  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,1 a 100  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 0,2 a 50  $\mu\text{m}$ , incluso más preferiblemente de 0,5 a 25  $\mu\text{m}$ , y lo más preferiblemente de 1,0 a 10  $\mu\text{m}$ . Según otra realización preferida de la presente invención, el al menos un material de carga se proporciona en forma de partículas que tienen un tamaño  $d_{50}$  medio de partícula determinado por volumen de 0,3 a 15  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$ , y más preferiblemente de 1,0 a 5,0  $\mu\text{m}$ .

35 Según una realización preferida de la presente invención, el al menos un material de carga se proporciona en forma de partículas que tienen una superficie específica de 0,1 a 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferiblemente de 0,5 a 100  $\text{m}^2/\text{g}$ , más preferiblemente de 1,0 a 50  $\text{m}^2/\text{g}$ , y lo más preferiblemente de 2,0 a 10  $\text{m}^2/\text{g}$ , medida usando nitrógeno y el método BET de acuerdo con la norma ISO 9277:2010.

40 Aditivo floculante A

Según la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención, una primera suspensión acuosa S1 comprende al menos un aditivo floculante A.

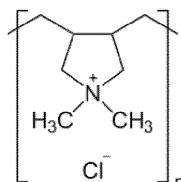
45 El al menos un aditivo floculante A se puede seleccionar de cualquier aditivo floculante conocido en la técnica, que promueve la floculación al hacer que las partículas de carga suspendidas formen agregados llamados flóculos, en combinación con otro aditivo, preferiblemente otro aditivo floculante, y/o con el material de carga solo. El al menos un aditivo floculante A se puede seleccionar de polímeros aniónicos, no iónicos, zwitteriónicos, anfóteros, o catiónicos, o sus mezclas. Preferiblemente, el al menos un aditivo floculante A es un polímero catiónico.

50 Según una realización de la presente invención, el al menos un aditivo floculante A es un polímero catiónico seleccionado del grupo que consiste en almidón catiónico, poliaminas, polietileniminas, poli(acrilamidas), amina amida catiónica, resinas de epíclorhidrina, poli(cloruro de dialildimetilamonio), goma guar catiónica y/o sus mezclas.

Según una realización de la presente invención, el polímero catiónico es un almidón catiónico.

55 Preferiblemente el almidón catiónico se modifica químicamente con grupos catiónicos seleccionados del grupo que comprende grupos amino, grupos imonio, grupos amonio, grupos sulfonio, grupos fosfonio, y sus mezclas. El almidón catiónico puede seleccionarse entre los almidones modificados químicamente que se originan a partir de cualquier fuente natural virtual que proporcione almidón en cantidades razonables. Por ejemplo, el almidón catiónico se puede seleccionar entre los almidones modificados químicamente que se originan a partir de almidones

- seleccionados del grupo que comprende almidón de trigo, almidón de maíz, almidón de arroz, almidón de patata, almidón de tapioca, almidón de maranta, almidón de sorgo y sus mezclas. En una realización preferida, el almidón catiónico se selecciona de los enriquecidos en amilopectina, es decir, el almidón modificado químicamente se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en almidón de arroz, almidón de patata, y sus mezclas. El almidón catiónico se puede obtener también a partir de fuentes modificadas genéticamente que comprenden almidones enriquecidos en amilopectina. Los métodos para preparar tales almidones catiónicos son conocidos por los expertos. El peso molecular del almidón catiónico puede variar de 1000 a 1000000 g/mol y generalmente es de aproximadamente 220000 g/mol. El peso molecular del almidón catiónico se puede ajustar mediante el tratamiento con peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).
- 5 Según una realización de la presente invención, el polímero catiónico es una poliamina, preferiblemente una polietilenimina (PEI) que se selecciona del grupo que comprende polietileniminas ramificadas, polietileniminas lineales y mezclas de las anteriores. Preferiblemente, la relación de funciones amina primarias, secundarias y terciarias en las polietileniminas ramificadas está en el intervalo de 1:0,86:0,42 a 1:1,20:0,76, antes de una posible modificación de las polietileniminas ramificadas.
- 10 Según una realización preferida de la presente invención, la polietilenimina se selecciona del grupo de polietileniminas modificadas y no modificadas. Ejemplos de polietileniminas adecuadas son homopolímeros de etilenimina (aziridina) o sus homólogos superiores y también los polímeros de injerto de poliamidoaminas o polivinilaminas con etilenimina o sus homólogos superiores. Las polietileniminas pueden ser reticuladas o no reticuladas, cuaternizadas y/o modificadas por reacción con óxidos de alquileo, carbonatos de dialquilo o alquileo o ácidos carboxílicos de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>. Las polietileniminas pueden modificarse por reacción con óxidos de alquileo tales como óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, carbonatos de dialquilo tales como carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo, carbonatos de alquileo tales como carbonato de etileno o carbonato de propileno, o ácidos carboxílicos de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>. Las PEIs modificadas pueden incluir polietileniminas alcoxiladas tales como polietileniminas propoxiladas (PPEIs) y polietileniminas etoxiladas (EPEIs). Se pueden obtener otras polietileniminas modificadas preferidas haciendo reaccionar PEIs no modificadas con uno o más ácidos grasos de C<sub>1</sub>-C<sub>28</sub>, preferiblemente con uno o más ácidos grasos de C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> y especialmente preferidas con ácidos grasos de C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>, como por ejemplo ácido graso del coco.
- 15 La polietilenimina puede tener un peso molecular medio ponderado M<sub>w</sub> en el intervalo de 1000 g/mol y 1000000 g/mol. En otra realización preferida de la presente invención, la polietilenimina se selecciona del grupo de polietileniminas lineales que tienen un peso molecular medio ponderado M<sub>w</sub> de 100 a 700 g/mol, y preferiblemente de 146 a 232 g/mol, y preferiblemente se selecciona de trietilentetramina, pentaetilenhexamina y tetraetilenpentamina. Según otra realización preferida, la polietilenimina se selecciona del grupo de polietileniminas ramificadas que tienen un peso molecular medio ponderado M<sub>w</sub> de 500 a 8000 g/mol y preferiblemente de 800 a 1200 g/mol.
- 20 Otros ejemplos de polímeros catiónicos que son adecuados para el procedimiento de la presente invención son poliacrilamidas, o resinas catiónicas de epíclorhidrina.
- 25 Según una realización ejemplar, las poliacrilamidas incluyen monómeros de (met)acrilatos de dialquilaminoetilo, dialquilaminoetil(met)acrilamidas, dialquilaminometil(met)acrilamidas, y dialquilamino-1,3-propil(met)acrilamidas, preferiblemente copolimerizadas con monómeros, preferiblemente acrilamida.
- 30 Según otra realización, las resinas catiónicas de epíclorhidrina son copolímeros que comprenden como monómero uno o más ácidos dicarboxílicos y uno o más monómeros del grupo de diaminas, triaminas, dialcanolaminas, o trialcanolaminas y epíclorhidrina.
- 35 Como monómeros de ácidos dicarboxílicos se usan preferiblemente ácidos dicarboxílicos de C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, preferiblemente ácidos dicarboxílicos de C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>, ácidos dicarboxílicos de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, ácidos dicarboxílicos de C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, en particular ácido adípico. Especialmente adecuadas como segundo monómero del aditivo floculante A son las diaminas y triaminas lineales y ramificadas, sustituidas y no sustituidas, en particular N-(2-aminoetil)-1,2-etanodiamina. Preferiblemente, las dialcanolaminas y trialcanolaminas incluyen, por ejemplo, dietanolamina, N-alquil-dialcanolaminas tales como N-metil- y N-etildietanolamina y trietanolamina. Para la monitorización y control del peso molecular y/o la longitud de cadena, se pueden usar una o más aminas monovalentes tales como monoalcanolaminas durante la policondensación. Se utiliza preferiblemente monoetanol. El producto intermedio resultante se hace reaccionar adicionalmente con epíclorhidrina.
- 40 Según una realización preferida de la presente invención, la resina catiónica de epíclorhidrina es un copolímero de ácido adípico con N-(2-aminoetil)-1,2-etanodiamina y epíclorhidrina.
- 45 Según otra realización más de la presente invención, el polímero catiónico es poli(cloruro de dialildimetilamonio) (poliDADMAC).
- 50 PoliDADMAC (poli(cloruro de dialildimetilamonio)) es un homopolímero lineal de cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC) que tiene la estructura siguiente:
- 55



El homopolímero lineal formado a partir de un monómero que tiene un amonio cuaternario y dos funcionalidades  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  se polimeriza mediante polimerización por radicales libres del DADMAC. En la estructura del poli(DADMAC), los grupos de amonio cuaternario están en anillos que se incluyen en la cadena principal de la cadena polimérica. Esta composición significa que las macromoléculas de poli(DADMAC) tienden a ser bastante rígidas, teniendo una longitud de persistencia más larga que, por ejemplo, las poliaminas. Por esta razón se espera que poli(DADMAC) tenga una conformación más extendida en disolución. El poli(DADMAC) puede tener un peso molecular medio ponderado  $M_w$  en el intervalo de 10000 a 1000000 g/mol y preferiblemente en el intervalo de 100000 a 500000 g/mol.

Según otra realización más de la presente invención, el polímero catiónico es goma guar catiónica.

La goma guar comprende un heteropolisacárido (guaran) que consiste en unidades de galactosa y unidades de manosa normalmente en la relación de 1:2, y es el componente endospermo de las semillas de goma guar. En general, la goma guar comprende una cadena lineal de unidades de  $\beta$ -D-manopiranosilo unidas en 1,4 con unidades de  $\alpha$ -D-galactopiranosilo unidas en 1,6. Las semillas de goma guar que contienen aproximadamente 14 a 17% en peso de cáscara, 35 a 42% en peso de endospermo y 43 a 47% de embrión, generalmente se muelen en seco y se tamizan para separar el endospermo que es la guar industrial del comercio. Un derivado de la guar se puede obtener, por ejemplo, modificando el heteropolisacárido mediante el uso de enzimas, ácidos, medios de oxidación, temperatura, radiación, etc. El experto en la técnica conoce métodos para preparar tales derivados de la guar. Por ejemplo, se puede obtener una modificación mediante el uso de una enzima  $\alpha$ -D-galactosidasa disponible comercialmente que es útil para separar unidades de  $\alpha$ -D-galactopiranosilo. Controlando la longitud del tiempo que el guaran se expone a la enzima  $\alpha$ -D-galactosidasa, se puede controlar el grado de separación de unidades de  $\alpha$ -D-galactopiranosilo de la cadena lineal de unidades de manosa. Se puede obtener una guar catiónica haciendo reaccionar guar con derivados de sales de amonio cuaternario.

El al menos un aditivo floculante A puede comprender uno o más de los polímeros catiónicos mencionados anteriormente y uno o más aditivos floculantes adicionales conocidos en la técnica. Según una realización de la presente invención, el al menos un aditivo floculante A es una mezcla de dos o más de los polímeros catiónicos mencionados anteriormente. Según otra realización de la presente invención, el al menos un aditivo floculante A consiste en uno de los polímeros catiónicos mencionados anteriormente. Según una realización preferida, el al menos un aditivo floculante A es almidón catiónico.

El al menos un aditivo floculante A se puede proporcionar en forma acuosa, por ejemplo en forma de una disolución a base de agua, o en forma de una disolución orgánica, por ejemplo en un disolvente orgánico seleccionado del grupo que comprende metanol, etanol, acetona, y sus mezclas. Sin embargo, el al menos un aditivo floculante A también se puede proporcionar en forma de una emulsión o una dispersión de agua y/o disolventes orgánicos, o en forma de una mezcla de una disolución y/o una emulsión y/o una dispersión de agua y/o disolventes orgánicos.

Si el al menos un aditivo floculante A se proporciona en forma de disolución, la disolución se prepara preferiblemente de modo que el al menos un aditivo floculante A se añade a un disolvente, preferiblemente agua, que tiene una temperatura de al menos  $50^\circ\text{C}$ , preferiblemente de  $50^\circ\text{C}$  a  $100^\circ\text{C}$ , más preferiblemente de  $60^\circ\text{C}$  a  $98^\circ\text{C}$  y lo más preferiblemente de  $70^\circ\text{C}$  a  $96^\circ\text{C}$ . Por ejemplo, la disolución se prepara de modo que el al menos un polímero catiónico se añade a agua que tiene una temperatura de  $80^\circ\text{C}$  a  $96^\circ\text{C}$ , como de  $90^\circ\text{C}$  a  $96^\circ\text{C}$ . Alternativamente, la disolución se prepara de modo que el al menos un aditivo floculante A se añade a un disolvente, preferiblemente agua, que tiene una temperatura inferior a  $50^\circ\text{C}$ , preferiblemente de  $5^\circ\text{C}$  a  $49^\circ\text{C}$ , más preferiblemente de  $10^\circ\text{C}$  a  $40^\circ\text{C}$  y lo más preferiblemente de  $15^\circ\text{C}$  a  $30^\circ\text{C}$ .

En una realización preferida, una disolución del al menos un aditivo floculante A se prepara de modo que el al menos un aditivo floculante A se añade a agua a temperatura ambiente aproximadamente, es decir, a  $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ .

Según una realización alternativa, el al menos un aditivo floculante A se proporciona en forma seca, por ejemplo en forma de un polvo seco.

En caso de que el al menos un aditivo floculante A se proporcione en forma de una dispersión, el tamaño de partícula del aditivo floculante A puede tener un valor de  $d_{50}$  de 10 a 500 nm, preferiblemente de 20 a 100 nm, y más preferiblemente de 25 a 80 nm.

El aditivo floculante A se puede proporcionar en forma de disolución o material seco, preferiblemente en forma de disolución que tiene una concentración de 0,5 a 70% en peso, preferiblemente de 1 a 25% en peso, más

preferiblemente de 1,5 a 20% en peso, y lo más preferiblemente de 2 a 10% en peso, basado en el peso total de la disolución.

5 Según una realización de la presente invención, el contenido del al menos un aditivo floculante A en la primera suspensión acuosa S1 es de 0,001 a 20% en peso, más preferiblemente de 0,5 a 10% en peso, y lo más preferiblemente de 3 a 5% en peso, basado en el peso total de la primera suspensión acuosa S1. Según otra realización de la presente invención, el contenido del al menos un aditivo floculante A en la primera suspensión acuosa S1 es de 0,001 a 20% en peso, más preferiblemente de 0,5 a 10% en peso, y lo más preferiblemente de 3 a 5% en peso, basado en el peso seco total del al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa S1. Según otra realización más de la presente invención, el contenido del al menos un aditivo floculante A en la primera suspensión acuosa S1 es de 0,001 a 20% en peso, más preferiblemente de 0,5 a 10% en peso, y lo más preferiblemente de 3 a 5% en peso, basado en el peso seco total del al menos un material de carga en la suspensión acuosa SM.

Agente floculante B

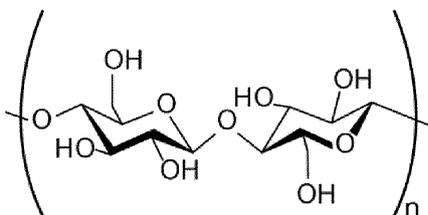
15 De acuerdo con la etapa ii) del procedimiento según la presente invención, una segunda suspensión acuosa S2 comprende al menos un aditivo floculante B que es diferente del aditivo floculante A.

20 El al menos un aditivo floculante B se puede seleccionar de cualquier aditivo floculante conocido en la técnica, que es diferente del aditivo floculante A y promueve la floculación haciendo que las partículas de carga suspendidas formen agregados llamados flóculos, en combinación con otro aditivo, preferiblemente otro aditivo floculante, y/o con el material de carga solo. El al menos un aditivo floculante B se puede seleccionar de polímeros aniónicos, no iónicos, zwitteriónicos, anfóteros, o catiónicos, o sus mezclas. Según una realización, el al menos un aditivo floculante A y el al menos un aditivo floculante B están cargados de manera opuesta.

Según una realización preferida de la presente invención, el al menos un aditivo floculante B es un polímero aniónico, y más preferiblemente un polisacárido modificado.

25 "Polisacáridos modificados" en el sentido de la presente invención son polisacáridos en donde al menos una parte de los grupos hidroxilo está carboxilada. Además, los polisacáridos modificados pueden contener otras modificaciones tales como grupos aldehído.

Los polisacáridos modificados según la presente invención pueden comprender la estructura siguiente:



en donde una parte de los grupos hidroxilo está carboxilada y "n" está representada indirectamente por la viscosidad intrínseca.

30 Los polisacáridos son estructuras de carbohidratos poliméricos, formados por unidades repetitivas (al menos 10) unidas entre sí por enlaces glicosídicos. Dependiendo de la disposición espacial de los enlaces glicosídicos, se puede distinguir entre enlaces  $\alpha$ - y  $\beta$ -glicosídicos. Estas estructuras pueden ser lineales, pero también pueden contener diversos grados de ramificación. Los polisacáridos pueden contener también ligeras modificaciones de la unidad repetitiva. Polisacáridos ejemplares son el almidón, celulosa, o glucógeno, pero también lo son los sacáridos estructurales tales como la celulosa y quitina.

Según una realización de la presente invención, el al menos un polisacárido modificado tiene un grado de sustitución de los grupos hidroxilo en el intervalo de 0,4 a 2,0, preferiblemente de 0,5 a 1,8, más preferiblemente de 0,6 a 1,6, y lo más preferiblemente de 0,7 a 1,5.

40 Según una realización de la presente invención, el polisacárido modificado es un carboximetil derivado y/o un carboximetil hidroxipropil derivado y/o un carboximetil hidroxietil derivado de un polisacárido. Por ejemplo, el polisacárido modificado puede ser una carboximetilcelulosa (CMC), un almidón aniónico, una guar aniónica, goma xantano aniónica, o sus mezclas.

45 Según una realización de la presente invención, el al menos un aditivo floculante B es un polímero aniónico seleccionado del grupo que consiste en carboximetilcelulosa, almidón aniónico, guar aniónica, goma xantano aniónica y/o sus mezclas.

Según una realización de la presente invención, el al menos un aditivo floculante B es carboximetilcelulosa (CMC).

Se puede preparar carboximetilcelulosa (CMC) a partir de celulosa por reacción con ácido monocloroacético en presencia de sosa cáustica para formar la sal sódica de carboximetilcelulosa. Cada unidad de D-glicosa repetitiva contiene tres grupos hidroxilo capaces de eterificación, para dar una densidad de carga máxima de tres grupos carboxilo por unidad monomérica (es decir, un grado de sustitución de tres).

5 El peso molecular y la viscosidad intrínseca del polímero a base de carboximetilcelulosa se puede ajustar mediante cualquier método que sea conocido por el experto en la técnica, por ejemplo mediante adición de peróxidos. Se hace referencia al documento DE 1 543 116 A1, que describe un método para la preparación de CMC soluble en agua, de baja viscosidad, por degradación oxidativa con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, y al documento DE 44 11 681 A1 que describe la dependencia de la degradación de éter polisacárido en la cantidad de agente oxidante, temperatura y duración del tratamiento.

10 Según una realización preferida de la presente invención, la carboximetilcelulosa tiene una viscosidad intrínseca en el intervalo de 5 a 500 ml/g, preferiblemente de 10 a 450 ml/g, más preferiblemente de 50 a 350 ml/g y lo más preferiblemente de 100 a 200 ml/g.

Según otra realización de la presente invención, el al menos un aditivo floculante B es un almidón aniónico.

15 El almidón aniónico preferiblemente se modifica químicamente con grupos aniónicos seleccionados del grupo que comprende grupos carboxilo, grupos carboximetilo, grupos carboximetilo hidroxipropilo, grupos carboximetilo hidroxietilo, grupos fosfato, grupos sulfonato y sus mezclas. El almidón aniónico se puede seleccionar de almidones modificados químicamente que se originan de almidones seleccionados del grupo que comprende almidón de trigo, almidón de maíz, almidón de arroz, almidón de patata, almidón de tapioca, almidón de maranta, almidón de sorgo y sus mezclas. El almidón catiónico se puede obtener también a partir de fuentes modificadas genéticamente que comprenden almidones enriquecidos en amilopectina. En una realización preferida, el almidón catiónico se selecciona de los enriquecidos en amilopectina, es decir, el almidón modificado químicamente se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en almidón de arroz, almidón de patata, y sus mezclas. Los métodos para preparar tales almidones catiónicos son conocidos por los expertos. El peso molecular del almidón catiónico puede variar de 1000 a 1000000 g/mol y generalmente es de aproximadamente 220000 g/mol. El peso molecular del almidón catiónico se puede ajustar mediante el tratamiento con peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Según otra realización más, preferida de la presente invención, el al menos un aditivo floculante B es una guar aniónica.

30 La goma guar comprende un heteropolisacárido (guaran) que consiste en unidades de galactosa y unidades de manosa normalmente en la relación de 1:2, y es el componente endospermo de las semillas de goma guar. En general, la goma guar comprende una cadena lineal de unidades de β-D-manopiranosilo unidas en 1,4 con unidades de α-D-galactopiranosilo unidas en 1,6. Las semillas de goma guar que contienen aproximadamente 14 a 17% en peso de cáscara, 35 a 42% en peso de endospermo y 43 a 47% de embrión, generalmente se muelen en seco y se tamizan para separar el endospermo que es la guar industrial del comercio. Un derivado de la guar se puede obtener, por ejemplo, modificando el heteropolisacárido mediante el uso de enzimas, ácidos, medios de oxidación, temperatura, radiación, etc. El experto en la técnica conoce métodos para preparar tales derivados de la guar. Por ejemplo, se puede obtener una modificación mediante el uso de una enzima α-D-galactosidasa disponible comercialmente que es útil para separar unidades de α-D-galactopiranosilo. Controlando la longitud del tiempo que el guaran se expone a la enzima α-D-galactosidasa, se puede controlar el grado de separación de unidades de α-D-galactopiranosilo de la cadena lineal de unidades de manosa. Adicional o alternativamente, se puede obtener una modificación de guar por eterificación de guar con óxido de propileno u óxido de etileno dando como resultado una guar hidroxipropílica o guar hidroxietílica.

Según una realización de la presente invención, la guar aniónica es una guar carboximetílica (CMG) y/o una guar carboximetílica hidroxipropílica (CMHPG) y/o una guar carboximetílica hidroxietílica (CMHEG). Por ejemplo, se obtiene guar carboximetílica haciendo reaccionar guar con ácido monocloroacético en presencia de sosa cáustica.

45 La goma xantano es un polisacárido secretado por la bacteria *Xanthomonas campestris* y típicamente está compuesto por unidades repetitivas de pentasacárido, que comprenden glucosa, manosa, y ácido glucurónico. Puede ser producido por la fermentación de glucosa, sacarosa, o lactosa.

50 El al menos un aditivo floculante B puede comprender uno o más de los polímeros aniónicos mencionados anteriormente y uno o más aditivos floculantes adicionales conocidos en la técnica. Según una realización de la presente invención, el al menos un aditivo floculante B es una mezcla de dos o más de los polímeros aniónicos mencionados anteriormente. Según otra realización de la presente invención, el al menos un aditivo floculante B consiste en uno de los polímeros aniónicos mencionados anteriormente. Según una realización preferida, el al menos un aditivo floculante B es carboximetilcelulosa aniónica.

55 Según una realización de la presente invención, el al menos un aditivo floculante B utilizado en el procedimiento según la presente invención tiene un pH de 4,5 a 12, preferiblemente de 7 a 11, y más preferiblemente de 8,0 a 10,5.

El al menos un aditivo floculante B se puede proporcionar como disolución o material seco. Según una realización preferida, el al menos un aditivo floculante B está en forma de disolución acuosa.

Según una realización preferida de la presente invención, el al menos un aditivo floculante B está en forma de una disolución acuosa que tiene una concentración de 1 a 70% en peso, preferiblemente de 2 a 55% en peso, más preferiblemente de 5 a 50% en peso, y lo más preferiblemente de 30 a 50% en peso, basado en el peso total de la disolución.

- 5 Si se desea, la disolución del al menos un aditivo floculante B se puede concentrar, por ejemplo mediante ultrafiltración o mediante calor o secado. El aditivo floculante seco se puede producir por secado térmico, preferiblemente mediante secado por aspersion, y puede tener un contenido de sólidos superior a 90% en peso, preferiblemente de 95 a 99,9% en peso, basado en el peso total del aditivo floculante B.

- 10 Según una realización de la presente invención, el contenido del al menos un aditivo floculante B en la segunda suspensión acuosa S2 es de 0,001 a 20% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 10% en peso, y lo más preferiblemente de 0,2 a 0,8% en peso, basado en el peso total de la segunda suspensión acuosa S2. Según otra realización de la presente invención, el contenido del al menos un aditivo floculante B en la segunda suspensión acuosa S2 es de 0,001 a 20% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 10% en peso, y lo más preferiblemente de 0,2 a 0,8% en peso, basado en el peso seco total del al menos un material de carga en la segunda suspensión acuosa S2. Según otra realización más de la presente invención, el contenido del al menos un aditivo floculante B en la segunda suspensión acuosa S2 es de 0,001 a 20% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 10% en peso, y lo más preferiblemente de 0,2 a 0,8% en peso, basado en el peso seco total del al menos un material de carga en la suspensión acuosa SM.

Procedimiento para la preparación de partículas de carga floculadas

- 20 Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de partículas de carga floculadas, que comprende las etapas de

a) proporcionar al menos dos suspensiones acuosas que comprenden cada una al menos un material de carga, caracterizadas por que

- 25 i) una primera suspensión acuosa S1 comprende al menos un aditivo floculante A, y  
 ii) una segunda suspensión acuosa S2 comprende al menos un aditivo floculante B que es diferente del aditivo floculante A, y  
 iii) el al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa S1 y la segunda suspensión acuosa S2 es esencialmente el mismo, y

- 30 b) combinar las al menos dos suspensiones acuosas proporcionadas en la etapa a) reuniéndolas conjuntamente de modo simultáneo para formar una suspensión acuosa SM de partículas de carga floculadas, en donde la relación de masa del al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa y la segunda suspensión acuosa S1:S2 es de 1:100 a 100:1.

Según una realización, una primera suspensión acuosa S1 que comprende al menos un aditivo floculante A se prepara

- 35 A1) proporcionando una primera suspensión acuosa del al menos un material de carga, y  
 A2) añadiendo el al menos un aditivo floculante A a la primera suspensión acuosa de la etapa A1).

Según otra realización, una primera suspensión acuosa S1 que comprende al menos un aditivo floculante A se prepara

- 40 A1') mezclando el al menos un aditivo floculante A con agua, y  
 A2') añadiendo el al menos un material de carga a la primera suspensión acuosa de la etapa A1').

Según otra realización más, una primera suspensión acuosa S1 que comprende al menos un aditivo floculante A se prepara mezclando el al menos un material de carga, el al menos un aditivo floculante A y agua simultáneamente.

Según una realización, una segunda suspensión acuosa S2 que comprende al menos un aditivo floculante B se prepara

- 45 B1) proporcionando una segunda suspensión acuosa del al menos un material de carga, y  
 B2) añadiendo el al menos un aditivo floculante B a la segunda suspensión acuosa de la etapa B1).

Según otra realización, una segunda suspensión acuosa S2 que comprende al menos un aditivo floculante B se prepara

B1') mezclando el al menos un aditivo floculante B con agua, y

B2') añadiendo el al menos un material de carga a la segunda suspensión acuosa de la etapa B1').

Según otra realización más, una segunda suspensión acuosa S2 que comprende al menos un aditivo floculante B se prepara mezclando el al menos un material de carga, el al menos un aditivo floculante B y agua simultáneamente.

5 La primera suspensión acuosa S1 de la etapa i) y/o la segunda suspensión acuosa S2 de la etapa ii) se pueden mezclar con el fin de distribuir el aditivo floculante en toda la suspensión acuosa de manera más homogénea. El equipo del procedimiento adecuado para mezclar es conocido por los expertos y también se describe más adelante.

10 El al menos un material de carga, el al menos un aditivo floculante A, y el al menos un aditivo floculante B pueden proporcionarse en cualquiera de las formas descritas anteriormente. En otras palabras, el al menos un material de carga puede proporcionarse en forma de una suspensión, lechada, dispersión, pasta, polvo, una torta de filtro húmeda o en forma prensada o granulada, y los aditivos floculantes se pueden proporcionar en forma de disolución o en forma seca.

15 El experto proporcionará el al menos un aditivo floculante A y el al menos un aditivo floculante B en una cantidad, que conduce a una floculación de las partículas de material de carga cuando la primera suspensión acuosa S1 y la segunda suspensión acuosa S2 se combinan. Se aprecia que la floculación de las partículas de material de carga pueda tener lugar ya con el al menos un material de carga solo, es decir, en la primera suspensión acuosa S1 y/o la segunda suspensión acuosa S2, antes de que estas suspensiones se combinen. En caso de que la floculación ocurra con el material de carga solo, esta floculación se puede distinguir de la floculación, que ocurre después de la etapa b) combinante del procedimiento de la presente invención. Por ejemplo, los flóculos que se forman después de la etapa b) del procedimiento pueden tener un tamaño de partícula diferente al de los flóculos generados a partir de un agente floculante y la carga mineral solo. Los flóculos que se forman después de la etapa b) del procedimiento pueden ser más grandes que los flóculos generados a partir de un agente floculante y la carga mineral solo, o en caso de que la etapa b) del procedimiento se realice bajo corte, los flóculos generados pueden ser más pequeños que los flóculos generados a partir de un agente floculante y la carga mineral solo.

25 Según una realización de la presente invención, el al menos un aditivo floculante B se proporciona en una cantidad tal que el contenido del al menos un aditivo floculante A en la primera suspensión acuosa S1 es de 0,001 a 20% en peso, más preferiblemente de 0,5 a 10% en peso, y lo más preferiblemente de 3 a 5% en peso, basado en el peso total de la primera suspensión acuosa S1, y/o el al menos un aditivo floculante B se proporciona en una cantidad tal que el contenido del al menos un aditivo floculante B en la segunda suspensión acuosa S2 es de 0,001 a 20% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 10% en peso, y lo más preferiblemente de 0,2 a 0,8% en peso, basado en el peso total de la segunda suspensión acuosa S2.

30 Según una realización de la presente invención, la relación de masa del al menos un aditivo floculante A y el al menos un aditivo floculante B es de 1:50 a 50:1, preferiblemente de 1:30 a 30:1, más preferiblemente de 1:20 a 20:1, incluso más preferiblemente de 1:10 a 10:1, y lo más preferiblemente de 1:8 a 8:1. Las relaciones de masa se basan en el peso seco del al menos aditivo floculante A y el al menos un aditivo floculante B.

35 De acuerdo con la etapa b) del procedimiento según la presente invención, las al menos dos suspensiones proporcionadas en la etapa a) se combinan para reunir las conjuntamente de manera simultánea.

40 Las al menos dos suspensiones se pueden combinar mediante cualquier medio conocido en la técnica, por ejemplo vertiendo, inyectando o descargando. Por ejemplo, las al menos dos suspensiones proporcionadas en la etapa a) se pueden combinar vertiéndolas, inyectándolas o descargándolas conjuntamente en otro depósito, recipiente o tubo. Según otro ejemplo, las al menos dos suspensiones proporcionadas en la etapa a) se pueden combinar vertiendo, inyectando o descargando las al menos dos suspensiones conjuntamente en una suspensión adicional.

45 La etapa b) del procedimiento se puede realizar a temperatura ambiente, es decir, a  $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , o a otras temperaturas. Según una realización, la etapa b) del procedimiento se realiza a una temperatura de 5 a  $100^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente de 10 a  $80^{\circ}\text{C}$ , y lo más preferiblemente de 20 a  $65^{\circ}\text{C}$ . Se puede introducir calor por cizallamiento interno o por una fuente externa o una combinación de los mismos.

Según una realización de la presente invención, la etapa b) del procedimiento se realiza durante al menos 1 s, preferiblemente durante al menos 1 min, por ejemplo durante al menos 15 min, 30 min, 1 hora, 2 horas, 4 horas, 6 horas, 8 horas, ó 16 horas.

50 Según una realización de la presente invención, la suspensión acuosa SM se corta durante y/o después de la etapa b) del procedimiento. "Cortar" en el sentido de la presente invención se refiere a inducir una tensión de corte dentro de un material, por ejemplo la suspensión acuosa SM. Mediante corte, el tamaño de los flóculos de las partículas de carga floculadas se puede reducir y se puede obtener una distribución más homogénea del tamaño de partícula de las partículas de carga floculadas. La Fig. 6 ilustra un procedimiento de corte, en donde las partículas de carga floculadas más grandes (círculos grises) se disgregan bajo corte inducido por un mezclador estático en flóculos más pequeños.

55

Las suspensiones acuosas SM se pueden cortar por cualquier método conocido por los expertos. Ejemplos de métodos de corte adecuados son sacudimiento, mezcla, agitación, remoción, molienda, ultrasonidos, o inducir un flujo turbulento o laminar por medios tales como deflectores o láminas.

5 El equipo de corte adecuado es conocido por los expertos, y puede seleccionarse, por ejemplo, de agitadores, tales como sistemas de rotor estátor, agitadores de palas, agitadores de hélice, agitadores de turbina, o agitadores de anclaje, agitadores estáticos tales como tubos que incluyen deflectores o láminas, molinos tales como molinos de bolas o trituradores de impacto. Según una realización preferida de la presente invención, se usa un sistema agitador de rotor estátor.

10 Según una realización de la presente invención, la suspensión acuosa SM se corta durante y/o después de la etapa b) del procedimiento mezclando la suspensión acuosa SM de partículas de carga floculadas. La mezcla se puede hacer, por ejemplo, por agitación o remoción a alta velocidad. Dicha remoción o agitación se puede realizar de forma continua o discontinua. El experto adaptará las condiciones de mezcla tales como la velocidad de mezcla y la temperatura de acuerdo con su equipo del procedimiento. Por ejemplo, la mezcla puede tener lugar por medio de un mezclador ploughshare (de rejas). Los mezcladores ploughshare funcionan según el principio de un lecho fluidizado producido mecánicamente. Las palas ploughshare giran cerca de la pared interior de un tambor cilíndrico horizontal y transportan los componentes de la mezcla fuera del lecho de producto hacia el espacio de mezcla abierto. El lecho fluidizado producido mecánicamente garantiza una mezcla intensa de lotes incluso grandes en muy poco tiempo. Se utilizan picadores y/o dispersadores para dispersar los grumos en una operación seca. El equipo que se puede usar en el procedimiento de la invención está disponible, por ejemplo, en Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH, Alemania o en Silverson (U.S.A.). Además, se puede usar un aparato de mezcla tubular, por ejemplo de Ystral GmbH, Ballrechten-Dottingen, Alemania. Otro tipo de equipo que se puede usar en el procedimiento de la invención es un homogeneizador en línea MEGATRON® de Kinematika AG, Suiza.

25 Según una realización, el procedimiento se realiza bajo corte en al menos dos etapas a diferentes velocidades de corte, preferiblemente la primera velocidad de corte es inferior a la segunda velocidad de corte. Preferiblemente la primera etapa de corte se realiza durante la etapa b) con una velocidad de corte  $< 1000 \text{ s}^{-1}$ . La segunda etapa de corte se realiza preferiblemente después de la etapa b) del procedimiento. La segunda velocidad de corte puede ser de  $1000$  a  $1000000 \text{ s}^{-1}$ , preferiblemente de  $3000$  a  $600000 \text{ s}^{-1}$ , más preferiblemente de  $6000$  a  $300000 \text{ s}^{-1}$ , y lo más preferiblemente de  $10000$  a  $100000 \text{ s}^{-1}$ .

30 Según una realización de la presente invención, la suspensión acuosa SM se corta durante la etapa b) del procedimiento. Según otra realización de la presente invención, la suspensión acuosa SM se corta después de la etapa b) del procedimiento. Según otra realización más de la presente invención, la suspensión acuosa SM se corta durante y después de la etapa b) del procedimiento.

35 Según una realización más de la presente invención, la primera suspensión acuosa S1 y/o la segunda suspensión acuosa S2 proporcionada en la etapa a) del procedimiento de la invención se cortan antes de la etapa b) del procedimiento. Las suspensiones acuosas se pueden cortar mediante cualquier método conocido por los expertos, y en particular mediante los métodos descritos anteriormente.

40 Según una realización adicional de la presente invención, suspensiones acuosas adicionales que comprenden al menos un material de carga se proporcionan en la etapa a) del procedimiento, que comprenden esencialmente el mismo material de carga que la primera y la segunda suspensión acuosa S1 y S2. Opcionalmente, las suspensiones acuosas adicionales pueden comprender al menos un aditivo floculante, que se puede seleccionar del al menos un aditivo floculante A y/o el al menos un aditivo floculante B descritos anteriormente. Por ejemplo, una tercera suspensión acuosa S3 que comprende al menos un material de carga se puede proporcionar en la etapa a) del procedimiento, que comprende esencialmente el mismo material de carga que la primera y la segunda suspensión acuosa S1 y S2. Además, la tercera suspensión acuosa S3 puede comprender al menos un aditivo floculante que se puede seleccionar del al menos un aditivo floculante A y/o el al menos un aditivo floculante B descritos anteriormente.

50 Según una realización de la presente invención, la viscosidad Brookfield de la primera suspensión acuosa S1 y/o la segunda suspensión acuosa S2 y/o la suspensión acuosa SM es inferior a  $5000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  a  $25^\circ\text{C}$ , preferiblemente inferior a  $1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  a  $25^\circ\text{C}$ , y más preferiblemente entre  $10$  y  $200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  a  $25^\circ\text{C}$ . Según una realización preferida, la viscosidad Brookfield de la primera suspensión acuosa S1, la segunda suspensión acuosa S2, y la suspensión acuosa SM es inferior a  $5000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  a  $25^\circ\text{C}$ , preferiblemente inferior a  $1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  a  $25^\circ\text{C}$ , y más preferiblemente entre  $10$  y  $200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  a  $25^\circ\text{C}$ . Según una realización, la suspensión acuosa SM de materiales de carga floculados tiene una viscosidad Brookfield de  $1$  a  $1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  a  $25^\circ\text{C}$ , más preferiblemente de  $5$  a  $800 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  a  $25^\circ\text{C}$ , y lo más preferiblemente de  $10$  a  $600 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  a  $25^\circ\text{C}$ . Según una realización, la viscosidad Brookfield se mide a  $100 \text{ rpm}$ . La viscosidad de la primera suspensión acuosa S1 y/o la segunda suspensión acuosa S2 y/o la suspensión acuosa SM se puede ajustar mediante la adición de un disolvente, preferiblemente agua.

55 El contenido de sólidos de la suspensión acuosa SM se puede ajustar mediante los métodos conocidos por los expertos. Para ajustar el contenido de sólidos de una suspensión acuosa, la suspensión se puede deshidratar parcial o completamente mediante un procedimiento de filtración, centrifugación o separación térmica. Por ejemplo, las

suspensiones se pueden deshidratar parcial o completamente mediante un procedimiento de filtración tal como nanofiltración o un procedimiento de separación térmica tal como un procedimiento de evaporación. Alternativamente, se puede añadir agua al material sólido (por ejemplo, resultante de la filtración) hasta que se obtiene el contenido de sólidos deseado. Adicional o alternativamente, una suspensión de partículas de carga floculadas u otra suspensión de partículas de carga que tiene un contenido inferior apropiado de partículas sólidas se puede añadir a la suspensión acuosa SM hasta que se obtiene el contenido de sólidos deseado. La suspensión de partículas de carga floculadas, adicionalmente añadida, u otras suspensiones de partículas de carga pueden estar dispersas o no dispersas.

Según una realización de la presente invención, el contenido de sólidos de la suspensión acuosa SM obtenida después de la etapa b) del procedimiento es de 1 a 75% en peso, preferiblemente de 2 a 60% en peso, y lo más preferiblemente de 5 a 35% en peso, basado en el peso total de la suspensión acuosa SM.

La etapa b) del procedimiento se puede realizar en forma de un procedimiento por lotes, un procedimiento semi-continuo o continuo.

Como se muestra en la Fig. 1, un procedimiento por lotes puede comprender un primer recipiente (1), un segundo recipiente (2), y un recipiente de mezcla (3). El primer recipiente (1) puede contener una primera suspensión acuosa (4) que contiene al menos un material de carga. El segundo recipiente (2) puede contener una segunda suspensión acuosa (5) que contiene esencialmente el mismo al menos un material de carga que el primer recipiente (1). Al menos un aditivo floculante A (6) se puede añadir al primer recipiente (1) y mezclarse con la primera suspensión acuosa (4) que contiene al menos un material de carga. Al menos un aditivo floculante B (6) se puede añadir al segundo recipiente (2) y mezclarse con la segunda suspensión acuosa (5) que contiene esencialmente el mismo al menos un material de carga que el primer recipiente (1). Las mezclas obtenidas se pueden combinar después descargándolas simultáneamente en el recipiente de mezcla (3).

En un procedimiento continuo, la cantidad deseada del primer aditivo floculante A se puede inyectar en un primer tubo que contiene una primera suspensión acuosa que contiene al menos un material de carga, y la cantidad deseada del segundo aditivo floculante B se puede inyectar en un segundo tubo que contiene una segunda suspensión acuosa que contiene esencialmente el mismo al menos un material de carga que el primer tubo. El primer y segundo tubo pueden ser de una longitud suficiente para permitir la mezcla adecuada del al menos un material de carga y los aditivos floculantes y/o pueden comprender un mezclador estático en línea. La primera y segunda suspensión se pueden bombear e inyectar simultáneamente en un tercer tubo, en donde se combinan la primera y segunda suspensión.

Según una realización de la presente invención, las partículas de carga floculadas obtenidas mediante la etapa b) del procedimiento se caracterizan por que tienen un diámetro de partícula medio determinado por volumen  $d_{50}$  de 0,1 a 500  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,2 a 200  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 0,5 a 150  $\mu\text{m}$ , y lo más preferiblemente de 1,0 a 100  $\mu\text{m}$ . Según otra realización de la presente invención, las partículas de carga floculadas obtenidas mediante la etapa b) del procedimiento se caracterizan por que tienen un diámetro de partícula medio determinado por volumen  $d_{50}$  de 0,1 a 70  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,2 a 50  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 0,5 a 30  $\mu\text{m}$ , y lo más preferiblemente de 1,0 a 15  $\mu\text{m}$ .

Según la presente invención se proporciona un procedimiento para la preparación de partículas de carga floculadas, que comprende las etapas de

a) proporcionar al menos dos suspensiones acuosas que comprenden cada una al menos un material de carga, caracterizadas por que

i) una primera suspensión acuosa S1 comprende al menos un aditivo floculante A, y

ii) una segunda suspensión acuosa S2 comprende al menos un aditivo floculante B que es diferente del aditivo floculante A, y

iii) el al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa S1 y la segunda suspensión acuosa S2 es esencialmente el mismo, y

b) combinar las al menos dos suspensiones acuosas proporcionadas en la etapa a) reuniéndolas conjuntamente de manera simultánea para formar una suspensión acuosa SM de partículas de carga floculadas, en donde la relación de masa del al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa y la segunda suspensión acuosa S1:S2 es de 1:100 a 100:1, y

en donde el al menos un material de carga se selecciona de un material que comprende carbonato cálcico, preferiblemente carbonato cálcico molido y/o carbonato cálcico precipitado,

el al menos un aditivo floculante A es un almidón catiónico, y

el al menos un aditivo floculante B es una carboximetilcelulosa.

Según una realización preferida, en la etapa a) del procedimiento se proporcionan dos suspensiones acuosas que comprenden cada una al menos un material de carga. De manera adicional o alternativa, el contenido del al menos un aditivo floculante A en la primera suspensión acuosa S1 es preferiblemente de 0,0001 a 20% en peso, basado en el peso total de la primera suspensión acuosa S1, y/o el contenido del al menos un aditivo floculante B en la segunda suspensión acuosa S2 es preferiblemente de 0,0001 a 20% en peso, basado en el peso total de la segunda suspensión acuosa S2. De manera adicional o alternativa, el contenido del al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa S1 es preferiblemente de 15 a 65% en peso, basado en el peso total de la primera suspensión acuosa S1, y/o el contenido del al menos un material de carga en la segunda suspensión acuosa S2 es preferiblemente de 15 a 65% en peso, basado en el peso total de segunda suspensión acuosa S2. De manera adicional o alternativa, el contenido de sólidos de la suspensión acuosa SM obtenida después de la etapa b) del procedimiento es preferiblemente de 5 a 35% en peso, basado en el peso total de la suspensión acuosa SM.

Las partículas de carga floculadas

Una suspensión de partículas de carga floculadas que se proporciona obtenida por un procedimiento según la presente invención se describe en la presente memoria, caracterizada por que las partículas de carga tienen una distribución monomodal de tamaños de partícula y/o una polidispersidad de tamaños de partícula definidos por volumen, expresada como la anchura completa a la mitad de la altura máxima (FWHM), inferior a 40  $\mu\text{m}$  y/o un tamaño medio de partícula determinado por volumen ( $d_{50}$ ) en el intervalo de 5 a 50  $\mu\text{m}$ .

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una suspensión de partículas de carga floculadas, caracterizada por que las partículas de carga tienen una distribución monomodal de tamaños de partícula y/o una polidispersidad de tamaños de partícula definidos por volumen, expresada como la anchura completa a la mitad de la altura máxima (FWHM), inferior a 40  $\mu\text{m}$  y/o un tamaño medio de partícula determinado por volumen ( $d_{50}$ ) en el intervalo de 5 a 50  $\mu\text{m}$ , en donde las partículas de carga comprenden un material que comprende carbonato cálcico.

Según una realización, el tamaño medio de partícula determinado por volumen ( $d_{50}$ ) es de 10 a 30  $\mu\text{m}$ , y preferiblemente de 15 a 25  $\mu\text{m}$ .

Según una realización de la presente invención, las partículas de carga floculadas tienen una polidispersidad de tamaños de partícula definidos por volumen, expresada como la anchura completa a la mitad de la altura máxima (FWHM), inferior a 35  $\mu\text{m}$ , preferiblemente inferior a 30  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente inferior a 20  $\mu\text{m}$ , y lo más preferiblemente inferior a 10  $\mu\text{m}$ . Según otra realización de la presente invención, las partículas de carga floculadas tienen una polidispersidad de tamaños de partícula definidos por volumen, expresada como la anchura completa a la mitad de la altura máxima (FWHM), de 0,01 a 35  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,1 a 30  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 1 a 20  $\mu\text{m}$ , y lo más preferiblemente de 5 a 10  $\mu\text{m}$ . Como ya se ha descrito anteriormente, en caso de que la distribución de tamaños de partícula no sea monomodal, la anchura completa a la mitad de la altura máxima (FWHM) se refiere al pico principal de la distribución de tamaños de partícula, es decir, el pico de la distribución de tamaños de partícula que tiene la mayor área bajo la curva.

Los inventores de la presente invención descubrieron sorprendentemente que mezclando el al menos un material de carga con cada aditivo floculante por separado, y después combinando simultáneamente las mezclas del material de carga/aditivo floculante, se puede conseguir una mezcla más homogénea o unitaria de material de carga y aditivos floculantes. Esto a su vez puede dar como resultado una distribución de tamaños de partícula más homogénea de las partículas de carga floculadas, que puede reflejarse mediante una estrecha distribución monomodal del tamaño de partícula o, en caso de que la distribución del tamaño de partícula no sea monomodal, puede reflejarse por la ausencia de poblaciones de partículas que tienen un tamaño medio de partícula, determinado por volumen ( $d_{50}$ ), más pequeño que el pico principal de la distribución de tamaños de partícula, es decir, el pico que tiene la mayor área bajo la curva.

Además, los inventores descubrieron sorprendentemente que los productos de papel preparados a partir de la suspensión de partículas de carga floculadas de la presente invención presentan una resistencia mejorada, y también permiten la producción de papeles con alto contenido de material de carga. Otra ventaja es que las propiedades físicas y ópticas de los papeles preparados a partir de la suspensión de la invención no se ven perjudicadas en ningún grado sustancial en comparación con los papeles producidos por procedimientos convencionales.

Según un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de un fieltro que comprende las etapas a) y b) del procedimiento según la presente invención, caracterizado por que la suspensión acuosa SM de partículas de carga floculadas obtenidas después de la etapa b) del procedimiento se combina en una etapa adicional c) con fibras sintéticas y/o naturales, y la suspensión resultante SMF se somete a una etapa d) de deshidratación para obtener un fieltro. La suspensión acuosa SM de partículas de carga floculadas se puede combinar con fibras secas sintéticas y/o naturales o con una suspensión acuosa de estas fibras, preferiblemente con una suspensión acuosa y lo más preferiblemente con una suspensión acuosa de fibras naturales. El contenido de partículas de carga floculadas y fibras sintéticas o naturales en la suspensión acuosa durante la etapa c) puede estar entre 0,1 y 5% en peso, preferiblemente entre 0,5 y 3% en peso, y lo más preferiblemente aproximadamente 1% en peso, basado en el peso total de la suspensión acuosa. Según una

realización, la relación de masa de las partículas de carga floculadas y las fibras sintéticas y/o naturales está entre 1:4 y 1:1, preferiblemente entre 1:2 y 1:1. Preferiblemente, la etapa c) del procedimiento se realiza en la caja de cabeza de una máquina de papel.

5 Según una realización de la presente invención, el fieltro es un papel, cartón o cartón para empaque, y preferiblemente una lámina de papel.

Las fibras sintéticas y/o naturales se pueden seleccionar de cualquier fibra adecuada para la fabricación de papel conocida en la técnica. Ejemplos de fibras sintéticas son fibras de nailon, poliéster o acrílicas. Ejemplos de fibras naturales son la pasta de celulosa derivada de la madera, trapos, céspedes, o desechos agrícolas.

10 El experto en la técnica puede realizar la etapa de deshidratación por cualquier medio conocido en la técnica. Según una realización, la etapa d) de deshidratación se realiza en un tamiz, preferiblemente a través de una caja de cabeza de una máquina de papel.

Según un aspecto más de la presente invención, se proporciona un fieltro obtenido por las etapas a) a d) del procedimiento mencionado anteriormente.

15 El fieltro obtenido puede tener un contenido de carga de 0,1 a 80% en peso, basado en el peso total del fieltro, preferiblemente de 1 a 60% en peso, más preferiblemente de 5 a 40% en peso, y lo más preferiblemente de 10 a 30% en peso.

Según otro aspecto más de la presente invención, se proporciona un fieltro, preferiblemente una lámina de papel, obtenida por un procedimiento según la presente invención.

20 Según una realización, el fieltro es una lámina de papel que tiene un peso de papel de 30 a 500 g/m<sup>2</sup>, preferiblemente de 50 a 200 g/m<sup>2</sup>, y más preferiblemente 80 a 150 g/m<sup>2</sup>. Según una realización ejemplar, la lámina de papel es un papel de copia.

25 Según una realización, un fieltro obtenido por el procedimiento de la invención tiene un módulo elástico y/o rigidez a la flexión en comparación con un fieltro, en donde las partículas de carga floculadas de la invención se reemplazan por la misma cantidad de partículas de carga no floculadas o partículas de carga floculadas producidas por un método convencional. Según una realización de la presente invención, el módulo elástico y/o rigidez a la flexión es al menos 5% superior, más preferiblemente al menos 7% superior, y lo más preferiblemente al menos 10% superior en comparación con el módulo elástico y/o rigidez a la flexión de un fieltro, en donde las partículas de carga floculadas de la invención se reemplazan por la misma cantidad de partículas de carga no floculadas o partículas de carga floculadas producidas por un método convencional, y en donde el módulo elástico se determinó según la norma ISO 1924-2:2008 y la rigidez a la flexión según la norma ISO 5629:1983.

30 Según un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un uso de una suspensión de partículas de carga floculadas según la presente invención en aplicaciones de revestimientos de papel y/o pasta de papel, preferiblemente en aplicaciones de pasta de papel de alto nivel de carga, o para papel de cigarrillos.

35 El alcance e interés de la invención se entenderán mejor sobre la base de las siguientes figuras y ejemplos que pretenden ilustrar ciertas realizaciones de la invención y no son limitativos.

Descripción de las figuras:

La Fig. 1 muestra un ejemplo de un procedimiento por lotes de la presente invención.

La Fig. 2 muestra la distribución de tamaños de partícula de partículas de carga antes y después de la adición de aditivo floculante A y B, respectivamente.

40 La Fig. 3 muestra la distribución de tamaños de partícula de partículas de carga floculadas comparativas y de la invención después del corte.

La Fig. 4 muestra el módulo elástico de hojas de ensayo preparadas a partir de suspensiones de partículas de carga no floculadas y floculadas, obtenidas según un procedimiento de la técnica anterior y el procedimiento de la presente invención.

45 La Fig. 5 muestra la rigidez a la flexión de hojas de ensayo preparadas a partir de suspensiones de carga no floculada y floculada obtenidas según un procedimiento de la técnica anterior y el procedimiento de la presente invención.

La Fig. 6 ilustra la disgregación bajo corte usando un mezclador estático.

### Experimentos

50 1 Métodos de medida

A continuación se describen los métodos de medida implementados en los ejemplos.

Distribución de tamaños de partícula (PSD) de los materiales de carga utilizados antes de la etapa a)

5 La distribución de tamaños de partícula de los materiales de carga utilizados, es decir, antes de la etapa a) del procedimiento de la presente invención, se midió usando un sistema de difracción láser Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Plc., Gran Bretaña), utilizando la aproximación de Fraunhofer de dispersión de la luz. El experto en la técnica conoce el método e instrumento normalmente usados para determinar tamaños de partícula de cargas y otros materiales en partículas.

La medida se realizó en una disolución acuosa que comprendía  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  al 0,1% en peso. Las muestras se dispersaron usando un agitador de alta velocidad y en presencia de ultrasonidos.

10 Distribución de tamaños de partícula (PSD) de partículas de carga en la suspensión S1, S2 y SM.

La distribución de tamaños de partícula de las partículas de carga en las suspensiones S1, S2 y SM se midió usando un sistema de difracción láser Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Plc., Gran Bretaña) usando la aproximación de Fraunhofer de dispersión de la luz. El experto en la técnica conoce el método e instrumento normalmente usados para determinar tamaños de partícula de cargas y otros materiales en partículas.

15 La medida se realizó en una disolución acuosa que comprendía  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  al 0,1% en peso. Las muestras se dispersaron sin un agitador de alta velocidad y en ausencia de ultrasonidos.

Contenido de carga

20 El contenido de carga en las hojas de ensayo se determinó quemando un cuarto de una hoja de ensayo seca en un horno de mufla calentado a  $570^\circ\text{C}$ . Una vez completada la combustión, el residuo se transfirió a un desecador y se dejó enfriar. Cuando se alcanzó la temperatura ambiente, se midió el peso del residuo y la masa se relacionó con el peso inicialmente medido del cuarto de hoja de ensayo seca.

Viscosidad Brookfield

25 La viscosidad Brookfield de las composiciones de revestimiento líquidas se midió después de una hora de producción y después de un minuto de agitación a  $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield tipo RVT dotado de un husillo de disco apropiado, por ejemplo un husillo 2 a 5. Para un intervalo de viscosidad entre 200 y 800 mPa-s se usó el husillo número 3, para un intervalo de viscosidad entre 400 y 1600 mPa-s se usó el husillo número 4, y para un intervalo de viscosidad entre 800 y 3200 mPa-s se usó el husillo número 5.

Propiedades de resistencia mecánica

30 Las propiedades de resistencia mecánica se caracterizaron después del secado de las hojas de ensayo. El módulo elástico se determinó según la norma ISO 1924-2:2008 y la rigidez a la flexión según la norma ISO 5629:1983.

Anchura completa a la mitad de la altura máxima (FWHM)

35 Los datos de distribución de tamaños de partícula se mostraron en un diagrama de dispersión xy y en consecuencia los datos se organizaron en columnas x e y mientras que los datos de tamaños se colocaron en la columna x y los datos de frecuencia se organizaron en la columna y. La altura máxima ( $y_m$ ) se determinó ordenando la distribución de tamaños de partícula mediante los puntos de datos de frecuencia. El valor x respectivo se definió entonces como la posición de pico en la altura máxima ( $x_m$ ). Dividiendo la altura de pico máxima por 2, se obtuvo la mitad de la altura máxima ( $y_{m0,5}$ ).

40 Se definieron los cuatro puntos de datos que tienen el valor de y más cercano en comparación con el punto de datos de la mitad de la altura máxima en la posición de la altura máxima  $P_{HM2}$  ( $x_m/y_{m0,5}$ ):

$P_{1L}$  era el punto de datos con el valor de x inferior más cercano y el valor de y inferior más cercano ( $x_{1L}/y_{1L}$ ).  $P_{1H}$  era el punto de datos con el valor de x inferior más cercano y el valor de y superior más cercano ( $x_{1H}/y_{1H}$ ).  $P_{2L}$  era el punto de datos con el valor de x superior más cercano y el valor de y inferior más cercano ( $x_{2L}/y_{2L}$ ).  $P_{2H}$  era el punto de datos con el valor de x superior más cercano y el valor de y superior más cercano ( $x_{2H}/y_{2H}$ ).

45 Las posiciones x interpoladas linealmente ( $x_{1I}$  y  $x_{2I}$ ) de los puntos de datos que tienen el valor y de la mitad del valor de la altura máxima ( $y_{m0,5}$ ) se calcularon como sigue:

$$x_{1I} = x_{1L} + \left( \frac{y_{m0,5} - y_{1L}}{y_{1H} - y_{1L}} \right) (x_{1H} - x_{1L})$$

$$x_{21} = x_{2H} + \left( \frac{y_{2H} - y_{m0,5}}{y_{2L} - y_{2H}} \right) (x_{2L} - x_{2H})$$

y

$$FHMW = x_{2L} - x_{11}$$

## 2. Materiales

Material de carga (PCC): carbonato cálcico precipitado no dispersado, escalenoédrico ( $d_{50} = 4,3 \mu\text{m}$ , medido con Malvern Mastersizer 2000), disponible comercialmente en Omya AG, Suiza.

5 Aditivo floculante 1 (FA1): carboximetilcelulosa (Finnfix 10,  $M_w = 60000 \text{ g/mol}$ , grado de sustitución = 0,8), disponible comercialmente en CP Kelco, USA.

Aditivo floculante 2 (FA2): polvo de almidón (C\*Bond HR 35845), disponible comercialmente en Cargill, USA.

## 3. Ejemplos

Ejemplo 1 – Preparación de partículas de carga floculadas (ejemplo comparativo)

10 Se preparó una disolución de FA1 añadiendo FA1 a agua del grifo a una temperatura de 23°C con agitación. La agitación se continuó durante 60 minutos hasta que FA1 se había disuelto completamente. Se añadió FA1 en una cantidad tal que se obtuvo una disolución con un contenido de FA1 de 4% en peso, basado en el peso total de la disolución de FA1.

15 Se preparó una disolución de FA2 añadiendo FA2 a agua desionizada y calentando la mezcla durante 30 minutos a 100°C. Se añadió FA2 en una cantidad tal que se obtuvo una disolución con un contenido de FA2 de 1% en peso, basado en el peso total de la disolución de FA2. La disolución de FA2 se enfrió a temperatura ambiente usando un baño de agua y se añadió la cantidad de agua perdida por evaporación para reajustar la disolución a un contenido de FA2 de 1% en peso.

20 Se preparó una suspensión acuosa añadiendo la cantidad de la disolución de FA1, indicada más adelante en la Tabla 1, a 2 kg de una lechada de PCC que tenía un contenido de sólidos de 15% en peso, basado en el peso total de la lechada. Posteriormente, la cantidad de la disolución de FA2 indicada más adelante en la Tabla 1 se añadió a la suspensión acuosa de PCC y FA1, con lo cual se formaron las partículas de carga floculadas. Tras la adición completa la suspensión se agitó durante 5 minutos a una velocidad de corte de  $50 \text{ s}^{-1}$ , y después se sometió durante 15 minutos a un tratamiento Megatron a una velocidad de corte de  $40000 \text{ s}^{-1}$  (Megatron MT 5000 con cámara de trabajo MTO 5000 Q, Kinematica AG, Luzern CH, modo de circulación, 14000 rpm).

25 Ejemplo 2 – Preparación de partículas de carga floculadas

Se preparó una disolución de FA1 añadiendo FA1 a agua del grifo a una temperatura de 23°C con agitación. La agitación se continuó durante 60 minutos hasta que FA1 se había disuelto completamente. Se añadió FA1 en una cantidad tal que se obtuvo una disolución con un contenido de FA1 de 4% en peso, basado en el peso total de la disolución de FA1.

30 Se preparó una disolución de FA2 añadiendo FA2 a agua desionizada y calentando la mezcla durante 30 minutos a 100°C. Se añadió FA2 en una cantidad tal que se obtuvo una disolución con un contenido de FA2 de 1% en peso, basado en el peso total de la disolución de FA2. La disolución de FA2 se enfrió a temperatura ambiente usando un baño de agua y se añadió la cantidad de agua perdida por evaporación para reajustar la disolución a un contenido de FA2 de 1% en peso.

35 Se preparó una primera suspensión acuosa S1 añadiendo la cantidad de la disolución de FA1, indicada más adelante en la Tabla 1, a 1 kg de una lechada de PCC que tenía un contenido de sólidos de 15% en peso, basado en el peso total de la lechada.

40 Se preparó una segunda suspensión acuosa S2 añadiendo la cantidad de la disolución de FA2, indicada más adelante en la Tabla 1, a 1 kg de una lechada de PCC que tenía un contenido de sólidos de 15% en peso, basado en el peso total de la lechada. Durante la adición de la disolución de FA2 se formaron las partículas de carga floculadas.

45 La primera suspensión acuosa S1 y la segunda suspensión acuosa S2 se combinaron a temperatura ambiente en un recipiente separado vertiendo ambas suspensiones simultáneamente en el recipiente bajo agitación. Una vez completada la adición, la mezcla resultante se agitó durante 10 minutos adicionales a una velocidad de corte de  $50 \text{ s}^{-1}$ . Después la lechada se sometió durante 15 minutos a un tratamiento Megatron para la disgregación de los flóculos a una velocidad de corte de  $40000 \text{ s}^{-1}$  (Megatron MT 5000 con cámara de trabajo MTO 5000 Q, Kinematica

AG, Luzern CH, modo de circulación, 14000 rpm).

Tabla 1. Composición de las suspensiones de carga acuosas.

Ejemplo	Cantidad de FA1 (pph (partes por cien), basadas en carga seca)	Cantidad de FA2 (pph (partes por cien), basadas en carga seca)	Viscosidad Brookfield [mPa·s]
1	0,5	4	<1000
2 <sup>a</sup>	1 (en S1)	8 (en S2)	<1000 (tanto en S1 como en S2)
2 <sup>b</sup>	0,5	4	<1000 (en SM)

a) Antes de la mezcla; b) después de la mezcla.

5 La Fig. 2 muestra las distribuciones de tamaños de partícula de una suspensión acuosa de PCC que tiene un contenido de sólidos de 15% en peso, y una primera y segunda suspensiones acuosas separadas S1 y S2 preparadas de acuerdo con el Ejemplo 2. Se puede deducir de dicha figura que la floculación que se produjo en la segunda suspensión acuosa S2 durante la adición de aditivo floculante FA2 dio como resultado un aumento de tamaño de las partículas. El tamaño de partícula de PCC en la primera suspensión acuosa S1 no cambió en absoluto después de la adición del aditivo floculante FA1.

10 La Fig. 3 muestra la suspensión de partículas de carga floculadas obtenida según el Ejemplo 1 y la suspensión de partículas de carga floculadas obtenidas según el Ejemplo 2. Como se puede ver en la Fig. 2, el PCC contiene una fracción fina de aproximadamente 0,7 µm. La Fig. 3 muestra que esta fracción se redujo, pero aún está presente en el Ejemplo comparativo 1. Sin embargo, en el Ejemplo 2 de la invención, esta fracción fina ya no estaba presente. Además, las fracciones finas observadas para la suspensión S2 del Ejemplo 2 en la Fig. 2, también han desaparecido después de combinar la primera y la segunda suspensión acuosa S1 y S2 simultáneamente.

15 Por tanto, el Ejemplo 2 confirma que el procedimiento de la presente invención permite fabricar cargas floculadas sin fracciones finas que tienen una distribución de tamaños de partícula monomodal.

20 Los valores de posición de pico, altura de pico, semi-altura de pico, y FWHM del pico principal de las distribuciones de tamaños de partícula de la suspensión de partículas de carga floculadas obtenida según el Ejemplo 1 (comparativo) y la suspensión de partículas de carga floculadas obtenida según el Ejemplo 2 (de la invención) se dan en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2: Valores de posición de pico, altura de pico, semi-altura de pico y FWHM de distribuciones de tamaños de partícula de cargas floculadas del Ejemplo 1 y Ejemplo 2.

		Ejemplo 1	Ejemplo 2
Posición de pico a la altura máxima	[µm]	10,0	8,7
Altura	[%]	10,4	13,2
Semi-altura	[%]	5,2	6,6
FWHM	[µm]	12,8	9,0

25 Ejemplo 3 – Preparación y pruebas de hojas de ensayo

30 Se diluyeron 60 g de pasta (seca) en 10 dm<sup>3</sup> de agua de grifo, y después la carga a probar se añadió en una cantidad para obtener el contenido total de carga basado en el peso final del papel. La suspensión se agitó durante 30 minutos. Posteriormente se añadió 0,06% (basado en peso seco) de una poli(acrilamida) (Polymin 1530, disponible comercialmente en BASF, Alemania) como adyuvante de retención y se formaron hojas de 80 g/m<sup>2</sup> usando el formador de hojas de ensayo Rapid-Köthen. Cada hoja se secó usando el secador Rapid-Köthen. La composición de las hojas de ensayo se da en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3. Composición de las hojas de ensayo

Muestra	Pasta [% en peso]	PCC [% en peso]	Carga floculada del Ejemplo 1 [% en peso]	Carga floculada del Ejemplo 2 [% en peso]
1 (comparativa)	80	20	--	--
2 (comparativa)	75	--	25	--
3	75	--	--	25

Las propiedades mecánicas de las hojas de ensayo preparadas se probaron determinando el módulo elástico y la rigidez a la flexión. Los resultados se muestran en las Figuras 4 y 5.

5 Como se puede deducir de la Fig. 4, la muestra comparativa 2 mostró un módulo elástico reducido en comparación con la muestra comparativa 1. Sin embargo, la muestra 3 de la invención que contenía la suspensión de carga floculada preparada según el Ejemplo 2, mostró incluso un módulo elástico superior en comparación con la muestra 1.

10 La Fig. 5 revela que la hoja de ensayo que contiene una carga floculada según el Ejemplo comparativo 1 (muestra 2) tiene una rigidez a la flexión reducida en comparación con la hoja de ensayo que contiene PCC como carga (muestra 1). Sin embargo, la hoja de ensayo que contenía la suspensión de carga floculada preparada según el Ejemplo 2, mostró una rigidez a la flexión mejorada en comparación con la muestra 1.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de partículas de carga floculadas, que comprende las etapas de
  - a) proporcionar al menos dos suspensiones acuosas que comprenden cada una al menos un material de carga, caracterizadas por que
    - 5 i) una primera suspensión acuosa S1 comprende al menos un aditivo floculante A, y
    - ii) una segunda suspensión acuosa S2 comprende al menos un aditivo floculante B que es diferente del aditivo floculante A, y
    - iii) el al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa S1 y la segunda suspensión acuosa S2 es esencialmente el mismo, y
  - 10 b) combinar las al menos dos suspensiones acuosas proporcionadas en la etapa a) reuniéndolas conjuntamente de manera simultánea para formar una suspensión acuosa SM de partículas de carga floculadas, en donde la relación de masa del al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa y la segunda suspensión acuosa S1:S2 es de 1:100 a 100:1, y en donde el al menos un material de carga es un material que comprende carbonato cálcico.
- 15 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la viscosidad Brookfield de la primera suspensión acuosa S1 y/o la segunda suspensión acuosa S2 y/o la suspensión acuosa SM es inferior a 5000 mPa·s a 25°C, preferiblemente inferior a 1000 mPa·s a 25°C, y más preferiblemente entre 10 y 200 mPa·s a 25°C.
- 20 3. Un procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que el al menos un aditivo floculante A es un polímero catiónico seleccionado del grupo que consiste en almidón catiónico, poliaminas, polietileniminas, poli(acrilamidas, amina amida catiónica, resinas de epíclorhidrina, poli(cloruro de dialildimetilamonio), goma guar catiónica y/o sus mezclas, preferiblemente el al menos un aditivo floculante A es almidón catiónico.
- 25 4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el al menos un aditivo floculante B es un polímero aniónico seleccionado del grupo que consiste en carboximetilcelulosa, almidón aniónico, guar aniónica, goma xantano aniónica y/o sus mezclas, preferiblemente el al menos un aditivo floculante B es carboximetilcelulosa aniónica.
5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la suspensión acuosa SM se corta durante y/o después de la etapa b) del procedimiento, preferiblemente en al menos dos etapas a diferentes velocidades de corte, y más preferiblemente en al menos dos etapas a diferentes velocidades de corte, en donde la primera velocidad de corte es inferior a la segunda velocidad de corte.
- 30 6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el contenido del al menos un aditivo floculante A en la primera suspensión acuosa S1 es de 0,001 a 20% en peso, más preferiblemente de 0,5 a 10% en peso, y lo más preferiblemente de 3 a 5% en peso, basado en el peso total de la primera suspensión acuosa S1, y/o
 

el contenido del al menos un aditivo floculante B en la segunda suspensión acuosa S2 es de 0,001 a 20% en peso,

- 35 más preferiblemente de 0,1 a 10% en peso, y lo más preferiblemente de 0,2 a 0,8% en peso, basado en el peso total de la segunda suspensión acuosa S2.
- 7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el contenido del al menos un material de carga en la primera suspensión acuosa S1 es de 1 a 85% en peso, preferiblemente de 15 a 65% en peso, basado en el peso total de la primera suspensión acuosa S1, y
 

40 el contenido del al menos un material de carga en la segunda suspensión acuosa S2 es de 1 a 85% en peso, preferiblemente de 15 a 65% en peso, basado en el peso total de la segunda suspensión acuosa S2.

- 8. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el contenido de sólidos de la suspensión acuosa SM obtenida después de la etapa b) del procedimiento es de 1 a 75% en peso, preferiblemente de 2 a 60% en peso, y lo más preferiblemente de 5 a 35% en peso, basado en el peso total de la
 

45 suspensión acuosa SM.

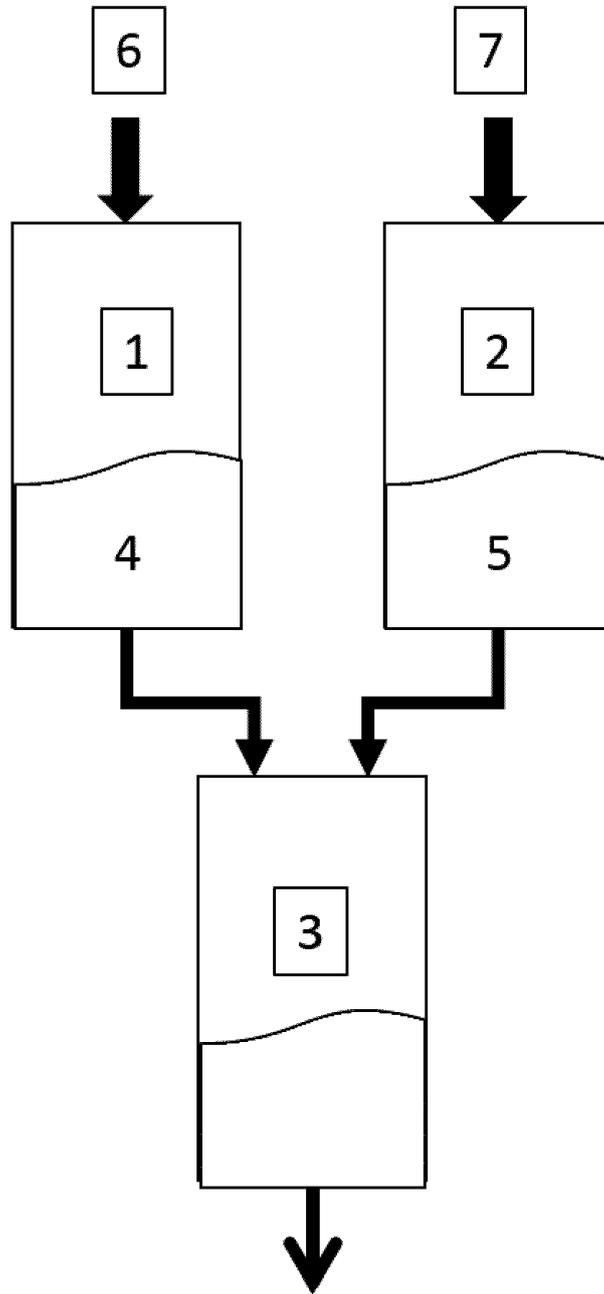
- 9. Un procedimiento para la preparación de un fieltro que comprende las etapas a) y b) del procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la suspensión acuosa SM de partículas de carga floculadas obtenida después de la etapa b) del procedimiento se combina en una etapa c) adicional con fibras sintéticas y/o naturales, y la suspensión resultante SMF se somete a una etapa d) de deshidratación para obtener un
 

50 fieltro.

- 10. Un procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que la etapa d) de deshidratación se realiza sobre un tamiz, preferiblemente a través de una caja de cabeza de una máquina de papel.

- 5
11. Suspensión de partículas de carga floculadas, caracterizada por que las partículas de carga tienen una distribución monomodal de tamaños de partícula y una polidispersidad de tamaños de partícula definidos por volumen, expresada como la anchura completa a la mitad de la altura máxima (FWHM), inferior a 40  $\mu\text{m}$  y un tamaño medio de partícula determinado por volumen ( $d_{50}$ ) en el intervalo de 5 a 50  $\mu\text{m}$ , en donde las partículas de carga comprenden un material que comprende carbonato cálcico.
  12. Filtro, preferiblemente una lámina de papel, obtenida por un procedimiento según la reivindicación 9 ó 10.
  13. Uso de una suspensión de partículas de carga floculadas según la reivindicación 11 en aplicaciones de revestimientos de papel y/o pasta de papel, preferiblemente en aplicaciones de pasta de papel de alto nivel de carga, o para papel de cigarrillos.

10



**Fig. 1**

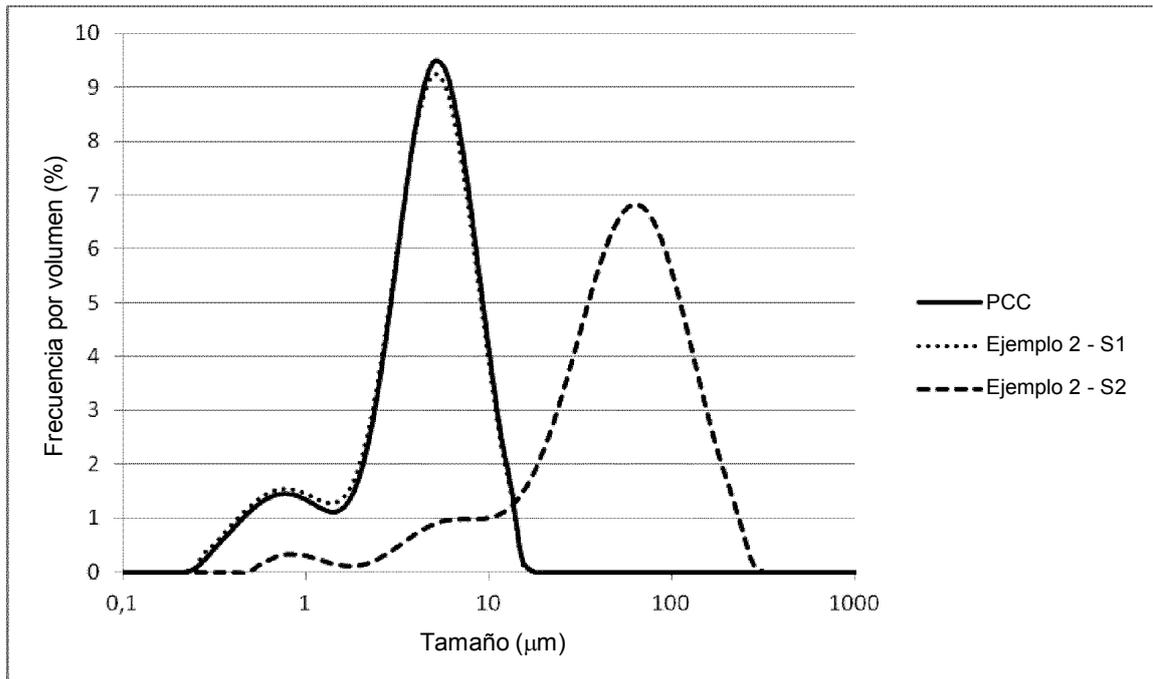


Fig. 2

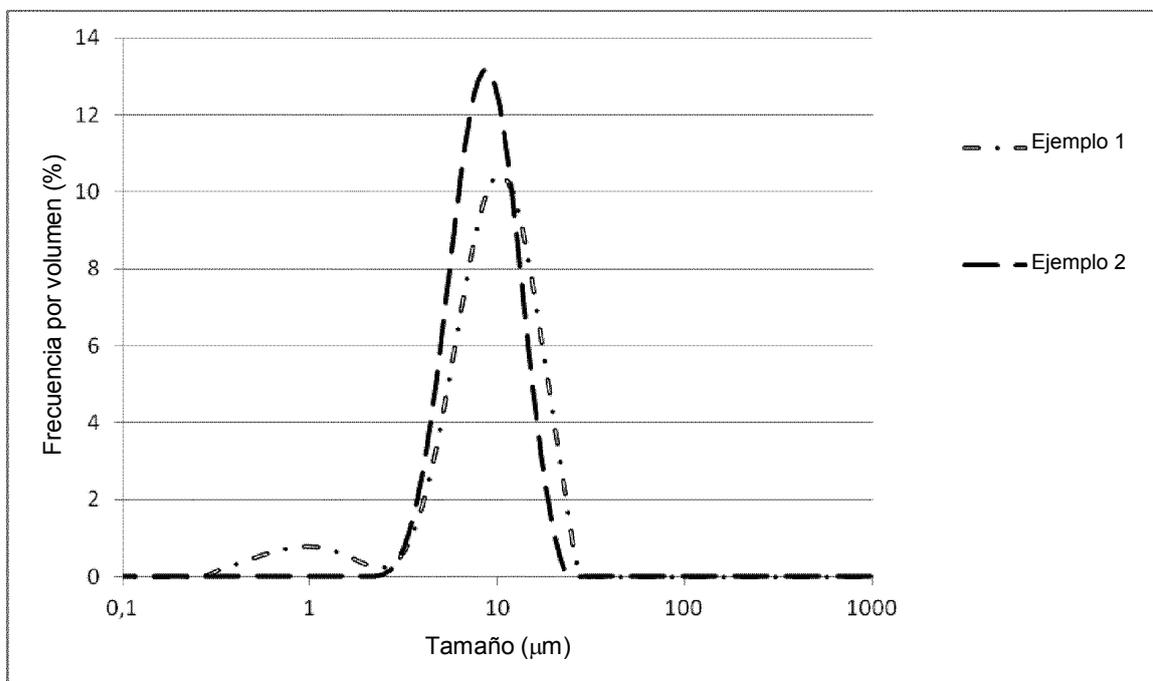
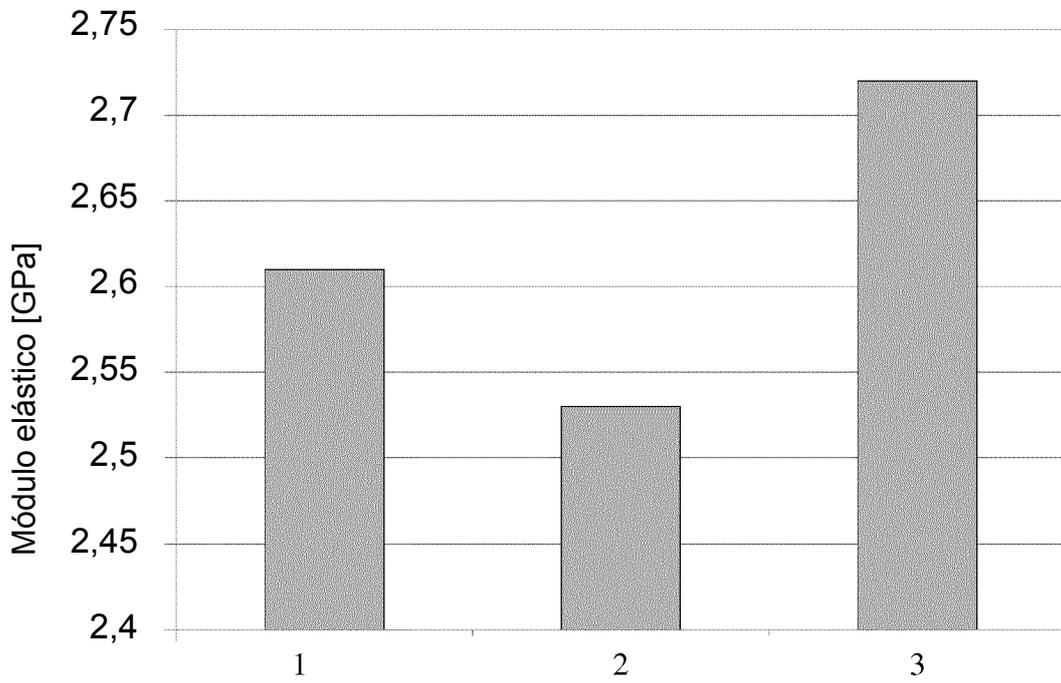
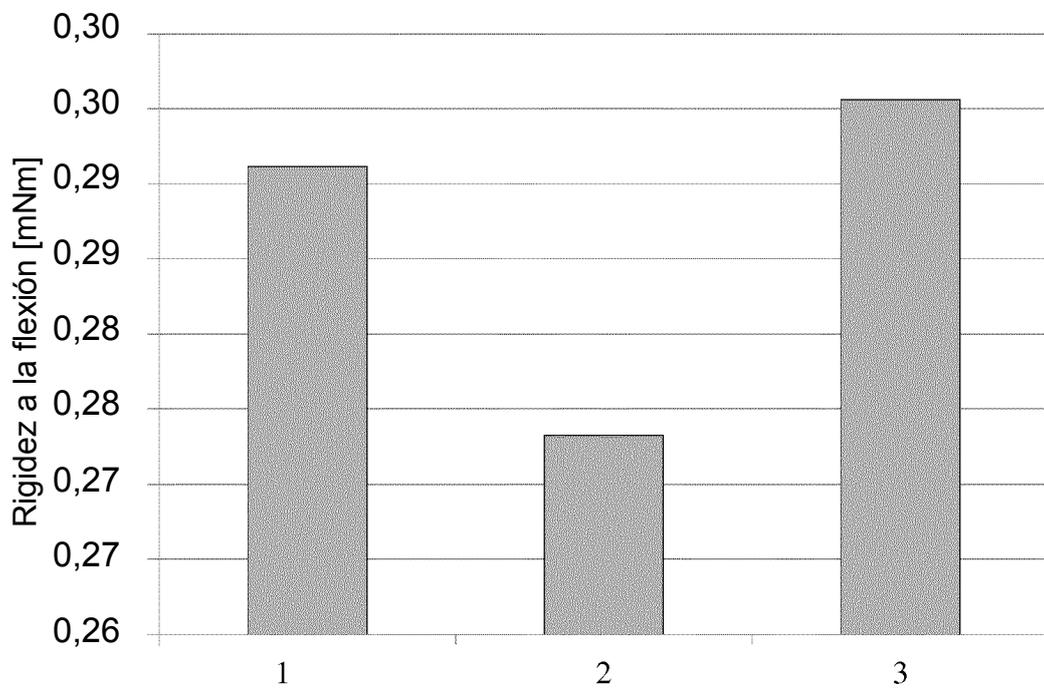


Fig. 3



**Fig. 4**



**Fig. 5**

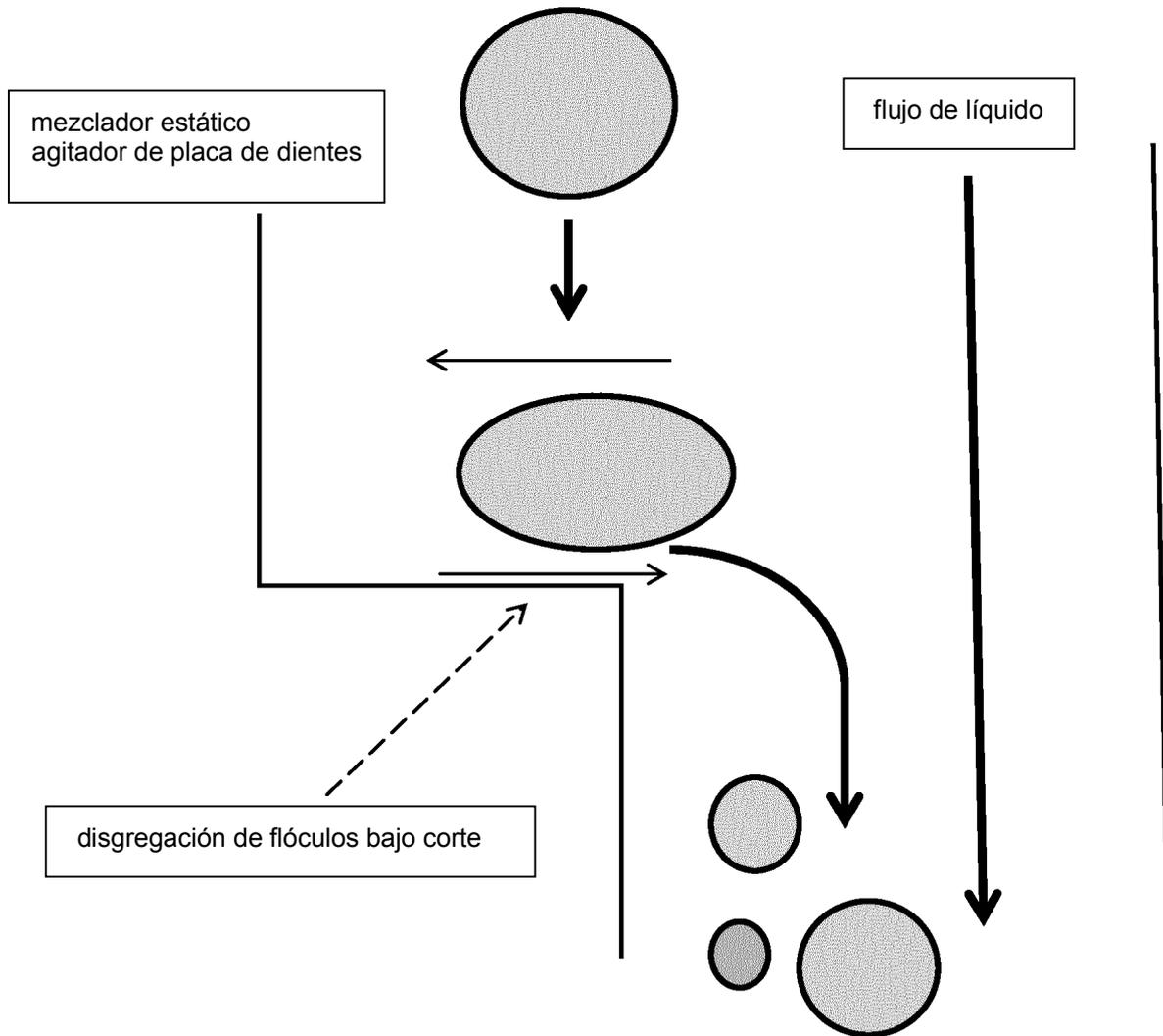


Fig. 6