

JS-52041

REHECHA I

275576

22 JUN. 1962



1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 17 de Marzo de 1962, con el Número 275.576

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de J.M.HUBER CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en Brown's Dock and Navesink River Roads, Locust, Nueva Jersey, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE PRODUCIR UNA SUSPENSION ACUOSA ESTABLE"

La presente invención se refiere a suspensiones estabilizadas de arcilla, de calidad adecuada para cargas y a un método de estabilizar tales suspensiones.

5 En la manufactura del papel, se utiliza normalmente la arcilla en suspensión acuosa, para colores de recubrimiento y/o como carga. Como la arcilla se transporta usualmente en seco, cada usuario necesita mantener equipos para el transporte y manejo de la arcilla seca, así como equipos para preparar una suspensión acuosa de la arcilla antes de su empleo.

10



La arcilla de calidad de carga, aquí mencionada, contiene una elevadísima proporción de material grueso; por ejemplo, hay una que contiene un 64% de partículas mayores de 2 micras, 40% de mayores de 5 micras y sólo un 36% de partículas más finas de 2 micras. Otro ejemplo de arcilla de carga contiene un 60% de partículas más gruesas de 5 micras y tan sólo un 22% de más finas de 2 micras.

Los tamaños de partículas que aquí se emplean vienen expresados en micras medidas en función de los diámetros esféricos equivalentes, mediante procedimientos normales de ensayo en los que se utiliza la ley de sedimentación de Stokes.

Según se describe en la patente U.S. 2.440.601, se vienen fabricando suspensiones estabilizadas de arcillas de recubrimiento de calidades más finas, en las que hay más de un 65% de partículas de arcilla más finas de 2 micras, incrementando la concentración de arcilla a más de un 68% en presencia de un desfloculante. Este y otros procedimientos conocidos para obtener suspensiones estabilizadas de arcillas de calidad de recubrimiento no pueden emplearse con las arcillas, más gruesas, de calidad de carga, ya que las partículas más gruesas se separan rápidamente por sedimentación.

Es objeto principal del presente invento, proporcionar una suspensión acuosa estable de arcillas de calidad de carga, y un método de obtener tales suspensiones.

Otro objeto de la invención consiste en crear una suspensión fluida estable de arcilla gruesa de calidad de carga, que puede ser transportada y manejada en estado fluido, y que quedará en forma de suspensión estable duran-



te un periodo suficiente para permitir el transporte y manejo normales.

Otro objeto de la invención consiste en crear una suspensión acuosa estable de arcilla gruesa de calidad de carga, que puede utilizarse en la fabricación del papel y otras en lugar de la arcilla seca.

Estos y otros objetos de la invención se irán desprendiendo de la descripción que sigue y de las reivindicaciones finales.

La presente invención se lleva a la práctica en general poniendo en dispersión una arcilla de calidad de carga, en agua que contiene un desfloculante y un agente espesativo del agua. El agente espesativo del agua se halla presente en cantidad suficiente para incrementar la viscosidad de la arcilla desfloculada de un 25% a un 800% aproximadamente, pero no por encima de unas 4000 centipoises (cp).

Las arcillas de calidad de carga empleadas con éxito en este procedimiento pasarán esencialmente por completo, al ser empastadas, a través de un tamiz de malla 325 que retendrá las partículas mayores de 44 micras. La arcilla tiene de 20% a 60% de partículas más gruesas de 5 micras, y de 35% a 80% de mayores de 2 micras. La presencia de al menos 20% de la arcilla en forma de partículas más finas de 2 micras, según se ha visto, facilita materialmente el aumento de viscosidad causado por el tratamiento con un agente espesativo.

En la preparación de suspensiones acuosas estables que contengan de 55% a 75% de arcilla, la arcilla debe encontrarse en condición de gran dispersión. La condición

275576

22



desfloculada puede conseguirse siguiendo cualquiera de los métodos ya conocidos y mediante el uso de cualquiera de los desfloculantes conocidos, de los cuales pueden citarse como ejemplos la sosa cáustica, carbonato de sosa, silicato sódico, amoniaco, desfloculantes "Tanol" (producidos por Rohm & Haas Company, Filadelfia, U.S.A.) y en particular fosfatos, algunos de los cuales con el trisódico, pirofosfato tetrasódico, hexametáfosfato sódico, pirofosfato sódico ácido, fosfato tetrasódico y tripolifosfato sódico. La dispersión se ajusta normalmente a un pH superior a 5, y de preferencia comprendido aproximadamente entre 6 y 7.

Los agentes espesativos que, según se ha visto, resultan eficaces, son usualmente carbohidratados orgánicos de gran peso molecular que se hinchan o disuelven en agua: tales como las gomas, resinas o jabones. Entre los agentes de este tipo están las féculas (almidones) hinchadas, jabones, derivados celulósicos, goma de "Karaya", goma guar, cloruro de distearil-dimetil-amonio, poliacrilato sódico y alginato sódico.

Las dispersiones, según las enseñanzas de la invención, se forman agregando la arcilla seca, sin dejar de agitar a agua que contiene un desfloculante en cantidad suficiente para producir una dispersión completa de la materia sólida en el agua, formando una lechada o pasta. A continuación se agrega a la lechada el agente espesativo, al tiempo que se prolonga la agitación, produciéndose un aumento superior al 25% en la viscosidad de la lechada o suspensión. Si así conviene, puede aumentarse el pH mediante la adición de un caustico diluido, en pequeñas cantida-

275576



des. El agente espesativo puede estar en el agua con el defloculante antes de agregar la arcilla, o puede incluso ponerse en el agua antes que el defloculante.

5 También pueden prepararse dispersiones a partir de una torta de filtración de arcilla, tratándola con un defloculante y un agente espesativo. Las dispersiones obtenidas directamente de tortas de filtración de arcilla contendrán usualmente alrededor de 70% de materia sólida.

10 La defloculación de arcillas en agua mediante tratamiento químico reduce la viscosidad del sistema y separa las partículas en tamaños de mayor o menor discontinuidad. Suponiendo que se apliquen fuerzas mecánicas adecuadas para desintegrar agregados de arcilla, el rendimiento de la defloculación depende en gran parte del tipo y la
15 cantidad de sustancia química dispersante. Una vez defloculada la arcilla, las partículas individuales se hacen susceptibles a la sedimentación diferencial. Estos sedimentos se van haciendo espesos y firmes, y así cierran herméticamente las salidas del fondo del recipiente impidiendo
20 el paso de líquido procedente de la suspensión que hay encima, aún cuando el líquido se halle sometido a una fuerza considerable.

25 El grado de sedimentación depende en gran parte del tamaño de partículas de la arcilla y de su concentración en la suspensión. Por ejemplo, una arcilla de recubrimiento que tenga alrededor de un 80% de sus partículas, en peso, más finas de 2 micras, depositará una considerable cantidad de sedimento procedente de una suspensión al 30%, y poco o nada de sedimento procedente de una suspensión al
30 70%. Las arcillas que contengan menos de 50% de particu-



5 las más finas de 2 micras producirán usualmente, si están completamente desfloculadas, depósitos de importantes cantidades de material procedente de una suspensión hasta del 70%, lo que hace a tales lechadas inútiles en la práctica para el transporte en vagones cisterna.

10 La viscosidad de las suspensiones al 70% depende del tratamiento químico que se efectúa, y en particular de la composición de partículas de la arcilla. Si bien una viscosidad de varios millares de centipoises puede
15 permitir el bombeo, es preferible, naturalmente, que tales viscosidades no excedan de unas 500 centipoises. Dichas suspensiones permiten siempre que ello resulte conveniente, el vaciado de los vagones cisterna por la acción de la gravedad. Por tanto, el resultado deseado según las
20 enseñanzas de este invento consiste en habilitar una suspensión estable que contiene 70% en peso de arcilla en partículas relativamente gruesas y que tiene una viscosidad que permitirá el libre paso o fluencia desde los vagones cisterna al cabo de un período de tránsito de unos 14 días o más.

Las arcillas beneficiadas y refinadas por la J.M. Huber Corporation han sido usadas en la práctica del invento, y estas arcillas tienen la siguiente distribución de tamaños de partículas:

275576



TABLA A

Distribución de tamaños de partículas, % en peso

	Arcillas	Residuo en tamiz de malla 325 de 44 micras	Mayores de 10 micras	Mayores de 5 micras	Más finas de 2 micras
5.	Cruda limpia (sin arena) de la mina Huber nº 20	0,24	9,0	20,0	62,4
	Arcilla nº 55 (Esp)	0,17	11,6	25,1	55,4
10	Huber SWW	0,012	16,0	31,0	48,8
	Huber CWF	0,32	19,5	39,9	35,9
	Fracción gruesa Huber	0,8	36,8	59,7	22,6

15 La arcilla nº 55 es una arcilla experimental producida por mezcla de la cruda limpia (desarenada) arriba--mencionada, con Huber SWW.

20 En los ejemplos que siguen se empleó un tiempo de sedimentación de 14 días, ya que según se ha visto esto es suficiente para permitir embarques o transportes a cualquier punto utilizando normalmente arcillas gruesas de calidad de carga.

Ejemplo I

25 En un recipiente de 35,6 cm de profundidad y 18,7 cm de diámetro se pusieron 1818 g de agua, en la cual se disolvieron 8,620 g de hexametáfosfato sódico. Se hizo girar a 1305 rpm una hoja mezcladora de 7,6 cm por 8 mm situada a 1,3 cm del fondo del recipiente, y se agregaron 30 4342 g (4310 g base seca) de arcilla "Huber CWF" en un --

275576



tiempo de 3 minutos, continuando la mezcla durante 20 minutos más. A continuación se tomo una muestra para ensayos de viscosidad. La muestra se enfrió a 25°C y se mezcló durante 2 minutos en una mezcladora mecánica. Se determinó la viscosidad de la muestra en un aparato de Brookfield a 20 rpm con un eje del número 2. A continuación se devolvió la muestra a la partida de origen.

A esta partida se le agregaron entonces, y mezclaron durante 40 minutos más, 0,862 g de carboximetilcelulosa (CMC-HV-7HP, de la Hércules Powder Company). A continuación se ensayó una segunda muestra, determinando la viscosidad de la misma manera que en la primera muestra. En este momento se determinó también el pH de la partida.

Se realizó luego un ensayo de sedimentación, llenando con unos 1000 ml de lechada un cilindro graduado, y tapándolo luego herméticamente. Se halló el peso de la lechada pesando el cilindro. Se determinó la cantidad de arcilla seca multiplicando el peso de la lechada por el porcentaje de materia sólida de arcilla.

Se dejó reposar durante 14 días la lechada en el cilindro. Se determinó la estabilidad de las suspensiones, evaluando la cantidad y tipo de sedimento que quedaba en el fondo del cilindro una vez escurrido o extraído el efluente al final del período de reposo (sedimentación) prescrito. La lechada se dejó escurrir desde el cilindro, con un ángulo de 45°, el interior de una copa de acero inoxidable. Se puso luego derecho el cilindro, y se sondeó el sedimento de fondo con una varilla, para determinar si era blando o duro, glutinoso, dilatante, etc. A continuación se secó el sedimento en el cilindro y se determinó

275576



el peso del sedimento en seco. Luego se determinó el porcentaje de sedimento por la fórmula siguiente:

$$\frac{\text{Gramos de sedimento en seco}}{\text{gramos de arcilla seca en lechada original}} \times 100 = \% \text{sedimento}$$

5 Se anotaron los siguientes resultados:

Viscosidad de la primera muestra	110
Viscosidad de la segunda muestra	431
pH de la lechada	5,29
% sedimentado en 14 días	6,0

10

Se repitió el ejemplo I como control con el mismo tiempo total de mezcla pero sin utilizar el agente espesante, siendo los resultados los siguientes:

pH de la lechada	5,18
% sedimentado en 14 días	29,9

15

Ejemplo II

Se repitió el ejemplo I empleando como agente desfloculante 28,73 g de Tamol (8,62 g en seco), con los resultados siguientes:

20

Viscosidad de la primera muestra	133
Viscosidad de la segunda muestra	762
pH de la lechada	5,70
% sedimentado en 14 días	3,9

25

Como control se repitió el ejemplo II sin emplear agentes espesante con los siguientes resultados:

pH de la lechada	5,80
% sedimentado en 14 días	39,8

275576



Ejemplo III

Se repitió el ejemplo I empleando 25,86 g de vidrio soluble (12,93 g en seco) como agente desfloculante, y -- 0,431 g de CMC como espesativo con los resultados siguientes:

5

Viscosidad de la primera muestra	111
Viscosidad de la segunda muestra	846
pH de la lechada	5,8
% sedimentado en 14 días	5,4

10

Se repitió el ejemplo II como control sin utilizar espesativo, con los resultados siguientes:

pH de la lechada	5,70
% sedimentado en 14 días	62,6

15

Todas las lechadas de los ejemplos I, II y III empleando espesativo, podían bombearse al final del ensayo de 14 días y resultaron satisfactorias para el transporte.

20

Se repitió el ejemplo I empleando diversas cantidades de pirofosfato tetrasódico (PFTS) como agente desfloculante, y distintas cantidades de carboximetilcelulosa -- (CMC) como agente espesativo, con los resultados que se indican en la tabla que sigue:

275576



TABLA B

	Gramos de agente químico agregados a la lechada		pH de lechada	Viscosidad cps	% sedimentación en peso de arcilla en seco	
	PFTS	CMC			7 días	14 días
	<u>Arcilla Huber CWF</u>					
5	8,62	0	6,38	113	27,4	44,6
	8,62	0,151	6,49	146	0	0
	8,62	0,216	6,45	161	0	0,9
	8,62	0,431	6,43	185	0,05	0,05
10	8,62	0,862	6,40	402	0,05	0,05
	<u>Arcilla de carga Huber gruesa</u>					
	12,93	0	6,40	120	48,9	--
	12,93	0,431	6,45	162	2,9	

15

Los ejemplos en los que no se utilizó agente espesativo sirven de control e ilustran el acentuado efecto producido al emplear el agente espesativo en diversas cantidades.

20

Para establecer la importancia del agente desfloculante, se repitió el ejemplo I empleando distintos agentes desfloculantes y haciendo variar la cantidad del agente espesativo, con los resultados que se ilustran en la tabla siguiente:

275543



TABLA C

	Gramos de agente químico agregados a la lechada		pH de lechada	Viscosidad cps	% sedimentación en peso de arcilla en seco	
	PFTS	CMC			7 días	14 días
5	<u>Arcilla Huber CWF</u>					
	Calgon	CMC				
	8,62	0	5,18	110	17,7	29,9
	8,62	0,151	5,21	136	5,4	8,7
	8,62	0,862	5,29	431	2,4	6,0
10	Tamol		CMC			
	8,62	0	5,80	133	20,5	39,8
	8,62	0,151	5,80	189	2,6	5,2
	8,62	0,862	5,70	762	0,3	3,9
15	<u>Arcilla Huber de fracción gruesa</u>					
	Fosfato trisódico	CMC				
	10,78	0	6,50	2,50	10,0	17,0
	10,78	0,431	6,55	342	1,4	3,0

20 Por las tablas B y C puede apreciarse claramente que el fosfato trisódico y el pirofosfato tetrasódico dan los mejores resultados cuando se utilizan con la CMC, pero también se obtienen buenos resultados con otros muchos materiales.

25 Otros ensayos adicionales que se llevaron a cabo indicaron claramente que no se producía cambio alguno apreciable en los porcentajes de sedimentación cuando la proporción de materia sólida (arcilla) en la lechada variaba entre 56% y 72%.

30 Para determinar la aplicabilidad del procedimiento

27557



a arcillas de distinta distribución de tamaños de partículas, se efectuaron ensayos según el procedimiento indicado en el ejemplo I, con las arcillas de Huber arriba relacionadas. Se obtuvieron resultados aceptables con cada una de ellas, aumentando el porcentaje de sedimentación al aumentar el porcentaje de partículas gruesas en la arcilla.

5

Para poner de manifiesto la efectividad de diversos agentes espesativos, se repitió el ejemplo I empleando, en lugar de la carboximetilcelulosa, los espesativos indicados en la tabla que sigue y en las cantidades indicadas. En esta tabla también se ilustra la sedimentación de la arcilla.

10

270576



TABLA D

	Agente espesativo	% basado en peso del agua	Viscosidad de lechada (cps) Brookfield 20 rpm	% sedimentación en peso de arcilla en seco	
				7 días	14 días
5	Ninguno	0	113	27,4	44,6
	Jaguar MD-3	0,012	138	0,4	3,8
	Jaguar MD-3	0,024	199	0,34	0,4
	Arquard 2 HT.85	0,082	222	0,5	1,0
	Arquard 2 HT.85	0,120	1022	0,33	0,31
10	x Fécula cocida (convertida)	2,40	514	0,28	0,61
	x Fécula cocida (Convertida)	1,40	280	0,27	2,56
	xx Fécula cocida	0,60	204	1,1	6,5
	Alginato sódico	0,094	240	1,05	0,49
	Goma de karaya	0,188	264	3,02	9,25
15	Poliacrilato sódico	0,12	177	2,34	3,62
	Poliacrilato sódico	0,16	274	0,16	1,50
	Cellosize WP 4400	0,012	140	0,29	1,44
	Cellosizw WP 4400	0,024	271	0,35	0,69
	Cellosize WF 4400	0,048	921	0,53	0,44
20	Methocell 4000	0,012	150	0,4	0,82
	Methocell 4000	0,024	390	0,4	1,12
	Methocell 4000	0,048	1281	0,25	0,30
	Estearato sódico (0,2% PPTS + NACH suficiente para elevar el pH a 8,5)	1,20	150	4,82	16,9

25

x Esta es una fécula clorada (Stayco M) de A.E. Staley Mfg. Co.

xx Esta es una fécula natural.

La proporción de materia sólida de arcilla en la lechada afecta tanto a la viscosidad como a la velocidad de

30

275576

22 JUN 1961

sedimentación de la lechada tratada. En la tabla que sigue, se repitió el ejemplo I utilizando 0,2% de PPTS y 0,01% de CMC, con una arcilla que contenía 64% de material más grueso de 2 micras, variando el porcentaje de materia sólida tal como se indica. La tabla muestra asimismo el porcentaje de sedimentación en 14 días para cada concentración.

TABLA E

	<u>% de arcilla</u>	<u>Viscosidad (cps)</u>	<u>% sedimentación en 14 días</u>
10	70	185	0,05
	68	128	0,26
	66	93	0,26
	64	88	0,12
15	56	30	0,22

Así descritas las formas preferidas de realización de este invento, se sobrentiende que puede recurrirse a efectuar numerosas modificaciones sin apartarse por ello de las enseñanzas ni del ámbito del mismo.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A., el 23 de Marzo de 1961, bajo el número 97.752, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presenten para que sean objeto de esta solicitud de Patente de

275576



22

Invencción en España por VEINTE años, son los siguientes:

5 1º.- Un método de producir una suspensión acuosa estable de arcillas que tienen un contenido de sólidos de desde aproximadamente 55% hasta aproximadamente 75%, siendo por lo menos el 35% de las partículas de arcilla mayores de 2 micras, el cual comprende dispersar completamente dicha arcilla en agua con un agente desfloculante para formar una pasta o lechada e incrementar (en más del 25%) la viscosidad de la pasta con un agente espesante.

10 2º.- Un método según el punto 1, en el cual el incremento en viscosidad no es mayor del 800%.

3º.- Un método según los puntos 1 ó 2, en el cual la viscosidad es incrementada hasta un valor no mayor de 4000 centipoises.

15 4º.- Un método según los puntos 1 ó 2, en el cual la viscosidad de la pasta o lechada es incrementada hasta un valor no mayor de aproximadamente 500 centipoises.

20 5º.- Un método según cualquiera de los puntos 1 a 4, en el cual por lo menos el 20% de las partículas de arcilla son más finas que 2 micras.

6º.- Un método según cualquiera de los puntos 1 a 5, en el cual el agente espesante es un hidrato de carbono de alto peso molecular, el cual se hincha o disuelve en agua.

25 7º.- Un método según cualquiera de los puntos 1 a 5, en el cual el agente espesante es por lo menos uno de los siguientes: gomas, resinas, jabones, almidones hinchados, derivados de celulosa, goma karaya, goma guar, cloruro de distearil dimetilamonio, poliacrilato sódico, carboximetilcelulosa y alginato sódico.

30 8º.- Un método según cualquiera de los puntos 1 a 7,

5 JUN 1962

en el cual el agente desfloculante es por lo menos uno de los siguientes: sosa cáustica, carbonato de sosa, silicato sódico, amoniaco, desfloculantes tamol, fosfato trisódico, polifosfato potásico, fosfato tetrasódico, hexametáfosfato sódico, pirofosfato ácido de sodio, pirofosfato tetrasódico y tripolifosfato sódico.

9º.- Un método de producir una suspensión acuosa estable.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 JUN 1962

Alberto de Elizabete
Por Fianza
Alberto

275576