



D2(H)

NUMERO 427.436

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una  
PATENTE DE INVENCION

Solicitante: THE ASSOCIATED PORTLAND CEMENT MANUFACTURERS LIMITED

Domicilio: Portland House, Stag Place, LONDON S.W.1., Inglaterra.

Enunciado: UN METODO PARA LA PREPARACION DE UN MATERIAL DE RELLENO PARA SER UTILIZADO EN LA FABRICACION DE PAPEL.

Prioridad: de la solicitud de patente británica nº 28989/73 del 19 de junio de 1.973.

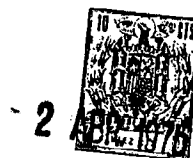
-----  
1.a.



El invento se refiere a la fabricación de papel y más particularmente a un método para preparar un agente de relleno destinado a ser utilizado en la fabricación de papel.

Es conocido que algunos tratamientos con mate-  
5 rias orgánicas de las partículas de los agentes minerales de relleno corrientemente utilizados en la fabricación de papel pueden no solamente aumentar la retención del agente de relleno en la hoja de papel durante su formación en el proceso de fabricación de papel, sino que también puede  
10 aumentar la resistencia de la hoja húmeda en la máquina de fabricación de papel, permitiendo así que la máquina funcio- ne más rápidamente y de modo más económico. Además, dichos tratamientos presentan la ventaja suplementaria, cuando se utilizan materiales de relleno reactivos a los ácidos, no  
15 solamente de reducir esta reactividad a los ácidos, evitan- do por tanto la utilización de cantidades excesivas de alum- bre de fabricantes de papel (sulfato de aluminio) sino redu- cir también los problemas de formación de espuma cuando se utiliza el proceso convencional de encolado con resina/alum-  
20 bre. En el pasado, los agentes de relleno reactivos a los ácidos han presentado problemas considerables al ser utiliza- dos conjuntamente con este proceso, debido a la reacción quí- mica de los agentes de relleno con el ácido producido por la hidrólisis del alumbre.

25 Un tratamiento conocido de este tipo consiste en precipitar o coagular los polímeros procedentes de la so- lución coloidal acuosa en presencia de un agente de relleno. Cuando el agente de relleno es reactivo a los ácidos, el grado de la reacción ácida puede ser reducido en un valor  
30 útil por este medio. Por tanto, se ha propuesto preparar una

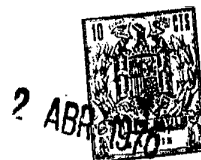


suspensión de agente de relleno en una solución coloidal acuosa de alginato de sodio y de un almidón modificado y coagular el polímero mediante adición de la suspensión a un material de fabricación de papel. Si la adición del agente de relleno se hace de manera continua en la extremidad húmeda de la máquina de fabricación de papel, la coagulación del polímero puede ser realizada simultáneamente mediante adición previa o simultánea de alumbre al material de fabricación de papel.

En la técnica anterior, se han descrito otros varios métodos de tratamiento de las partículas minerales para obtener agentes de relleno de papel mejorados. En un procedimiento, la suspensión de partículas minerales en una solución coloidal acuosa del polímero se hace de manera que presente un carácter gelatinoso. Esto permite la formación de elementos agentes de relleno/polímero de mayor tamaño que las partículas minerales añadidas a un material de fabricación de papel, que contiene una solución de un agente gelificante o precipitante, o conjuntamente con éste. Cuando más gelatinosa o parecida a un gel es la suspensión de partículas minerales, tanto menor es la tendencia a que se produzca su dispersión en partículas minerales separadas. A este efecto, se añade ventajosamente una proporción de precipitante o gelificante a la suspensión de partículas minerales, en una solución de polímeros coloidales, antes de su adición al material de fabricación de papel que contiene gelificante o precipitante o conjuntamente con la adición ulterior de una cantidad suplementaria de gelificante o precipitante. Este procedimiento puede llamarse procedimiento de pre-gelificación de adición al papel de un agente relleno mineral con polímero.



Aunque en las fábricas de papel adaptadas a este procedimiento de pre-gelificación se han obtenido resultados favorables, en otras fábricas se han presentado dificultades. En primer lugar, se han experimentado dificultades para dispersar los polímeros que forman las soluciones coloidales gelatinosas utilizando el equipo de la fábrica de papel. Además, y particularmente con las partículas minerales presentes y después de añadir el gelificante o el precipitante, se ha comprobado que era difícil mezclar y bombear la suspensión de partículas minerales viscosas y particularmente gelificadas. Igualmente, se comprobó que no había manera satisfactoria de controlar el tamaño y la forma de los elementos constituidos por las partículas minerales y el polímero que se forman a partir de la suspensión gelatinosa de partículas minerales en solución polimérica coloidal después de añadir gelificante al material de fabricación de papel. El procedimiento que consiste en descomponer el gel para formar elementos constituidos por partículas minerales y polímero en el material de fabricación de papel depende ampliamente de la energía de mezclado y de las condiciones a las cuales este material se somete a continuación. Esto constituye un inconveniente, ya que, puesto que el valor de la adición de la suspensión de partículas minerales y polímero y de la formación de elementos especiales a partir de esta depende ampliamente de la formación de elementos de tamaño más importante que el tamaño de las partículas minerales componentes, es importante evitar la formación de grumos de tamaño suficiente para que sean visibles y perjudiciales en el papel acabado que se fabrica. Si los elementos constituidos por las partículas



minerales y los polímeros gelificados son descompuestos debido a un mezclado excesivo, es posible que se pierdan las propiedades de resistencia a los ácidos y de resistencia mecánica del papel, conjuntamente con la pérdida de otras ventajas tales como una mejor retención del agente de relleno.

Igualmente, se ha comprobado que aunque la resistencia a los ácidos de los elementos compuestos por partículas minerales y polímeros se ve mejorada, cuando más elevado es el contenido de sólidos de la dispersión de partículas minerales en solución coloidal polimérica, tanto más difícil es conseguir un contenido de sólidos muy superior al 40% en peso con los equipos normales de fabricación de papel por el procedimiento de pre-gelificación descrito más arriba. Por tanto, se ve claramente que es preferible preparar una suspensión de partículas minerales con un contenido de sólido más elevado en solución polimérica que presenta buenas propiedades de circulación y que evita la fase de gelificación inicial de modo que la gelificación se produzca en el momento de la formación de los elementos compuestos de agentes de relleno y polímero y que no presenta dificultades para su mezclado y su bombeo.

Se ha comprobado también que si la suspensión de partículas minerales/polímero tiene las propiedades de viscoelasticidad (circulación lenta) y de dilatación reológica en un grado suficiente, pueden formarse elementos filiformes mediante la introducción de la suspensión en una solución precipitante en condiciones adecuadas. Dichos elementos filiformes, si presentan dimensiones comparables con las de las fibras de celulosa de la pulpa de madera, son claramente ventajosos para mejorar la distribución del



agente de relleno en el papel, para ayudar a la retención del agente de relleno en la hoja, y para mejorar la resistencia de la hoja húmeda y del papel seco. La producción de dichos elementos filiformes ha sido descrita en el ejemplo 5 7 de la Solicitud de Patente de Gran Bretaña número pero la solución polimérica utilizada era una combinación de caseina y de poliacrilato solubilizado en álcali. Desafortunadamente, estos polímeros son demasiado costosos para ser utilizados de manera general, y en un trabajo anterior 10 realizado por el mismo Solicitante, se ha sugerido que no podían obtenerse resultados satisfactorios por lo menos sin añadir al almidón proporciones notables de alginatos. El objeto del invento consiste en permitir la producción de elementos constituidos por agente de relleno y polímeros a 15 partir de una suspensión de agente de relleno fabricada utilizando un polímero económico y fácilmente disponible, concretamente el almidón. Se ha comprobado que el almidón no degenerado formará soluciones dotadas de propiedades de fibras largas y que estas soluciones pueden ser cargadas con 20 un agente de relleno para producir suspensiones que conservan sus propiedades de formación de fibras largas y que pueden formar elementos poliméricos altamente estables con un tamaño razonablemente uniforme y controlable, siempre y cuando se satisfagan algunas condiciones.

25 De acuerdo con el invento, se proporciona un método para preparar un agente de relleno destinado a ser utilizado en la fabricación de papel a partir de partículas minerales finamente divididas, que consiste en preparar una suspensión reológicamente dilatante de por lo menos 30% en 30 peso de partículas minerales en una solución de almidón no



degenerado que presenta propiedades de formación de fibras largas, y triturando la suspensión en una solución de agente gelificante para formar elementos de tamaño comparable al de las fibras naturales del papel, estando la solución gelificante suficientemente concentrada para gelificar la solución de almidón antes de que se produzca una dispersión sustancial de las partículas minerales.

Es preferible que el agente de relleno mineral sea blanco de España sólo, o mezclado con arcilla para porcelana o dióxido de titanio, pero pueden emplearse arcilla de porcelana u otros agentes de relleno minerales o mezclas de los mismos.

Una amplia gama de almidones naturales formarán soluciones dotadas de las propiedades de fibras largas deseadas. Sin embargo, estas propiedades se pierden muy rápidamente a no ser que se tomen medidas especiales, y en la mayoría de los casos no sobreviven al pre-tratamiento aplicado a los almidones disponibles en el comercio que han sido pre-gelatinizados para que sean solubles en agua fría.

En condiciones prácticas utilizadas en la fábrica de papel, las producciones de almidón natural se deterioran demasiado rápidamente para ser utilizadas salvo en circunstancias particularmente favorables, y también son particularmente propensas a efectos de choque coloidal que se describen más detalladamente en lo que sigue. Una solución a este problema incluye la adición al almidón de una cantidad eficaz de un aditivo antidegradante.

Los aditivos antidegradantes se conocen en la industria de la panadería como agentes antiagriamiento en el pan y otros productos de panadería, y se utilizan también



ABR. 1975

en otros sectores de la industria alimenticia conjuntamente con materiales provistos de un elevado contenido de almidón, para impedir la degeneración de cualquier parte del contenido de almidón que pueda estar incluida en una solución coloidal. En estas aplicaciones, deben emplearse aditivos aceptables en productos alimenticios pero estas restricciones no se aplican usualmente a la fabricación de papel, y aditivos noniónicos o catiónicos dotados de las propiedades anti-degradantes necesarias y que presentan un valor de H.L.B. (Equilibrio Hidrófilo-Lipófilo) inferior a 10 son aceptables. Los aditivos aniónicos tales como el estearato de sodio y el resinato de sodio no son aceptables ya que dan lugar a la precipitación de compuestos de calcio insolubles que resultan en la formación de una espuma de partículas estabilizada durante el proceso de fabricación de papel. Los aditivos que tienen un valor elevado de H.L.B. no son aceptables ya que reducen la tensión superficial del agua de la máquina dando lugar a la producción de una espuma que tiende a interferir con el encolado.

Unos ejemplos de agentes antidegradantes adecuados son los compuestos noniónicos tales como alcohol estearilo o de oleilo, monoestearato de glicerol, monoestearato de polioxietileno (por ejemplo Myrj 45, comercializado por Honeywill Atlas Ltd.), los polifenoles, hidrocarburos de cadena larga tales como cera de parafina sola o conjuntamente con alcoholes volátiles o éteres alcohólicos para que sean dispersibles en agua, o compuestos catiónicos dispersibles en ácidos que contienen una cadena de hidrocarburos saturados o no saturados preferentemente no ramificados tales como un radical linoléico, laurilo, estearilo, o cetilo.



Se ha comprobado que la utilización de dichos aditivos antidegradantes permite la gelificación de los polímeros utilizados en el invento empleando soluciones gelificantes de concentraciones más bajas. Sin embargo, los agentes antidegradantes del tipo descrito más arriba han demostrado tener un efecto perjudicial sobre las propiedades de circulación de las soluciones de almidón y no permiten usualmente la consecución de propiedades de fibras extremadamente largas que son preferibles para obtener la mejor formación de elementos filiformes. Además, muchos de los aditivos son aceites o ceras cuya introducción no es siempre aceptable para los fabricantes de papel.

Como variante a la utilización de aditivos antidegradantes convencionales, hemos comprobado que las propiedades de fibras largas se mantienen más tiempo en soluciones de almidón modificadas por la adición de borax o ácido bórico, y que los almidones comerciales boratados pregelatinizados conservan la capacidad de formar soluciones que tienen propiedades de formación de fibras largas. Los almidones naturales preferidos son el almidón de patata, el almidón de maíz ceroso, y el almidón de tapioca, prefiriéndose la utilización de álcali y de ácido bórico o de borax para preparar las soluciones de dichos almidones. Las soluciones recién preparadas de almidones boratados pregelatinizados dan también buenos resultados. Pueden utilizarse otros compuestos aceptables en la fabricación de papel y eficaces como agentes antidegradantes, siempre y cuando no destruyan las propiedades de formación de fibras largas de la solución de almidón.

Desafortunadamente, las soluciones de almidón



que tienen las propiedades deseadas de fibras largas en un grado acentuado han demostrado que tienden a perderlas cuando se hacen intentos para incorporar cantidades sustanciales de relleno mineral en ellas a no ser que esto se haga lentamente con un mezclado muy enérgico. Se ha comprobado que para evitar a menudo una pérdida permanente de las propiedades de formación de fibras largas, es esencial evitar el choque coloidal durante la mezcla de la solución de almidón con el agente de relleno. Un método para conseguir este objeto consiste en añadir la solución de almidón muy progresivamente, por lo menos en el comienzo, a una suspensión acuosa del agente de relleno mientras se somete continuamente la mezcla a una agitación. Otro método consiste en formar una suspensión de agente de relleno antes de mezclarlo con la solución de almidón, incorporar en la suspensión un agente dispersante que inhibe el choque coloidal durante la mezcla de la suspensión de agente de relleno con la solución de almidón. En algunos casos, la inhibición del choque coloidal es tan eficaz que el almidón boratado solubilizado puede ser disuelto directamente en una suspensión de agente de relleno.

En cualquier caso se prefiere mucho la incorporación de un agente de dispersión orgánico polimérico en la mezcla. La utilización de un agente de dispersión facilita la manipulación de las suspensiones que contienen elevadas concentraciones de agente de relleno mineral mejorando sustancialmente sus propiedades de circulación. Además, en ausencia de un agente dispersante de este tipo, la concentración de la solución de la sal soluble en agua, generalmente alumbre de fabricación de papel, necesaria para coagular el almidón en los elementos sin que se produzca una dispersión



BR. 1975

notable de las partículas de agente de relleno que contienen, ha demostrado ser inadecuadamente elevada. La formación de dicha dispersión de partículas únicas es indeseable porque el producto resultante presenta pocas ventajas respecto a un sistema de agente de relleno de papel normal y porque cuando las partículas de relleno están constituidas por carbonato de calcio, se obtiene un grado de resistencia a los ácidos mucho más reducido.

Desafortunadamente, se ha comprobado que numerosos agentes de dispersión ampliamente utilizados no dan satisfacción en la presente aplicación. Se ha comprobado que solamente algunos poliacrilatos y polimetacrilatos presentan la combinación deseada de propiedades tanto para actuar como agente de inhibición de choque coloidal durante la preparación de la mezcla almidón/agente de relleno, como para facilitar la coagulación del almidón por la solución gelificante de concentración reducida sin que se produzca una dispersión de las partículas de agente de relleno. Cuando el agente de relleno es blanco de España o contiene una proporción sustancial de blanco de España, se ha comprobado que los defloculantes a base de poliacrilato o polimetacrilato preparados especialmente para ser utilizados con carbonatos de calcio sintéticos, son adecuados. Un ejemplo de un defloculante de este tipo es el que está comercializado por Allied Colloids Ltd., bajo el nombre de Dispex (Marca Comercial Registrada) W. Se cree que las propiedades especiales de estos agentes dispersantes particulares se deben a que son complejos de poliacrilatos metálicos generalmente poliacrilatos de zinc. La conveniencia de cualquier defloculante particular puede ser comprobada por (a) la verificación



ABR. 1975

de su eficacia como defloculante para el agente de relleno utilizado, (b) la comprobación de su eficacia para evitar la dispersión de la mezcla de almidón y de agente de relleno en una solución de alumbre diluída, tal y como puede ponerse en evidencia por la ausencia de turbiedad en la solución después de que una cierta parte de la mezcla haya sido triturada en ella, y (c) la verificación de cualquier tendencia de la solución de almidón a formar un gel. Puede preverse que un agente dispersante que da buenos resultados en las tres pruebas será satisfactorio, pero se observará que los agentes dispersantes a base de poliacrilatos, ámpliamente utilizados en la dispersión de blancos de España no son adecuados ya que tienden a gelificar la suspensión y a destruir sus propiedades de formación de fibras largas.

Es preferible que la solución de coagulante con tenga alumbre de fabricación de papel o aluminato de sodio con una concentración incluída entre 0,25% y 5% en peso, pero es posible añadir una cantidad suplementaria de ácido sulfúrico para obtener una "solución ácida de alumbre".

Dichas soluciones de alumbre están disponibles en el comercio. Una solución de sal de circonio o una mezcla de una sal de este tipo con alumbre puede también ser utilizada, o incluso una solución de carbonato de circonilo de amonio.

La trituración de la mezcla puede ser realizada añadiendo la mezcla al gelificante o al precipitante mientras este último se somete a fuerzas cortantes que lo dividen en elementos algo filiformes o sometiendo la mezcla a una trituración mecánica durante el proceso de mezclado, preferentemente por un procedimiento de división o corte único de modo que los elementos formados no sean ulteriormente



desmenuzados por su recirculación a través de la zona de corte o proyectando la mezcla en la solución de precipitante o de gelificante, por ejemplo a través de hileras, mientras se la somete a fuerzas cortantes. En cada caso, las condiciones de trituración se eligen preferentemente para dar a los elementos un diámetro esférico equivalente similar al de las fibras de celulosa natural de los materiales de fabricación de papel, normalmente de 20 micrones aproximadamente.

La solución de precipitante o gelificante puede estar constituida por materiales de fabricación de papel al cual se ha añadido alumbre de fabricación de papel u otro agente gelificante antes de la mezcla o simultáneamente con esta operación. La trituración de la mezcla en un material de este tipo puede producirse continuamente en la caja de cabeza, la caja de mezclado o la caja de circulación de una máquina de fabricación de papel. Con el objeto de obtener una más elevada concentración local del compuesto que da lugar a la precipitación o a la gelatinización, la mezcla puede ser triturada solamente en una parte del agua que penetra en la caja, a la cual se ha añadido una parte del compuesto, mezclándose a continuación esta porción con el resto.

Se comprobará que las condiciones de trituración exigidas para obtener elementos del tamaño deseado varían de acuerdo con la composición de la suspensión y la naturaleza de la solución gelificante. Sin embargo, se ha comprobado que es fácil ajustar la intensidad del proceso de trituración experimentalmente con el objeto de obtener el resultado deseado.



La formación de elementos filiformes se realiza preferentemente eyectando la suspensión de agente de relleno en el aire de manera eficaz para triturar y estirar la suspensión eyectada en filamentos finos. Estos filamentos son proyectados en una solución coagulante. Aunque este método sea muy adecuado para ser utilizado a grán escala, existen también otros métodos para uso experimental. Por ejemplo, la solución puede ser estirada bajo la influencia de su peso, o eyectada directamente a partir de una hilera en una solución precipitante, la cual se desplaza a continuación o está ya en movimiento rápido con relación a la hilera, con el objeto de estirar la solución a partir del punto de inyección, formando filamentos finos. Este proceso de estirado es necesario debido al fenómeno de hinchazón de hilera que se produce en el orificio de la hilera.

Para la producción eficaz de elementos filiformes, se necesitan propiedades marcadas de formación de fibras largas que dan a la solución de almidón la propiedad de "hilabilidad". Esta propiedad puede ser determinada sumergiendo una espátula en una muestra de la suspensión y dejando que la solución caiga a alguna distancia en el aire. Con una buena propiedad de "hilabilidad", se forman filamentos finos.

Se obtienen ventajas especiales a partir de la naturaleza física de los elementos de relleno obtenidos por este procedimiento. Estos elementos podrán ser claramente distinguidos de los flóculos que se producen en los materiales de fabricación de papel conocidos debido a la aglomeración floja de las fibras de celulosa y de las partículas de relleno en flóculos. En este caso el agente de relleno tien



de generalmente a interferir con la unión de las fibras de modo que la cantidad de agente de relleno que puede ser utilizada de esta manera está limitada. En el procedimiento descrito aquí, la mezcla de solución de polímero y de agente de relleno se tritura mientras su contenido de polímero se gelifica o se precipita, dando la elevada concentración de partículas de agente de relleno en la mezcla la formación de grumos de partículas de agente de relleno los cuales al secarse se unen conjuntamente y con las fibras por medio del polímero. No solamente las partículas de relleno, si son reactivas a los ácidos están protegidas del ataque del ácido por el polímero gelificado o precipitado, sino que los grumos, los cuales según el proceso de trituración pueden ser filiformes, son coherentes y se incorporan fácilmente en el papel hecho con este material, permitiendo la incorporación de una mayor cantidad de agente de relleno. Desde luego, de hecho, es posible producir en laboratorio hojas parecidas al papel utilizando una suspensión de elementos de agente de relleno filiformes preparados de acuerdo con el invento sin ningún contenido de fibras de celulosa, aunque dicha hoja carezca de flexibilidad y de resistencia al desgarre. Un factor muy importante desde el punto de vista práctico es el incremento de la resistencia de la hoja en estado húmedo y de la resistencia en estado seco para un contenido de agente de relleno dado, una mejor retención del agente de relleno y una mejor distribución del agente de relleno en la hoja respecto a la que puede obtenerse con contenidos de fibras de celulosa convencionales. Esto permite un funcionamiento más rápido de las máquinas de fabricación de papel y/o la producción de papeles más finos y/o la utilización de un mayor



contenido de agente de relleno.

Se ha comprobado que las propiedades de formación de fibras largas y de dilatancia reológica de la suspensión, favorecen, en el presente caso, la formación de elementos de tamaño uniforme cuyas dimensiones pueden ser controladas fácilmente para que tomen los valores deseados, mediante un reglaje de la intensidad del proceso de trituración. Las suspensiones o los lodos gelificados que no están dotados de estas propiedades son extremadamente difíciles de triturar en elementos de tamaño de dimensiones idénticas.

El invento se ilustrará más completamente por medio de los ejemplos siguientes, en los cuales, el Ejemplo I describe un método conocido de preparación de suspensiones de agente aglomerante en la fabricación de papel.

EJEMPLO I

Se preparó una mezcla de 110 partes en peso de caolín, calidad E, (procedente de la English China Clays Ltd.), 4 partes en peso de almidón aniónico pre-gelatinizado Stadex 740 (Marca Comercial Registrada), procedente de la Starch Products Ltd., Slough, y 0,4 partes en peso de alginato de sodio SP/WH/F, (de la Alginate Industries Ltd.,) añadiendo agua dulce para formar una pasta que se mezcló hasta la desaparición de los grumos de polímeros. La mezcla puede ser vertical solamente cuando su contenido de sólidos es inferior a 48%, e incluso cuando se añade al caolín 0,4% en peso de polimetacrilato de sodio bajo la forma de defloculante Dispex (Marca Registrada) N40 de la Allied Colloids Ltd., puede ser vertical solamente cuando su contenido de sólidos no es superior a 60%. Cuando el contenido de sólido es inferior, se forman flóculos al ser vertida la mezcla en una



1975

solución de alumbre de fabricación de papel de un pH de 4,0, pero estos flóculos son demasiado inestables para ser útiles en el proceso de fabricación de papel. Cuando se mezcla a una solución de alumbre o se vierte en ella bajo agitación, con un contenido de sólidos más elevado se forman flóculos similares conjuntamente con los grumos.

#### EJEMPLO II

100 partes en peso de caolín (Calidad E, de la English China Clays Ltd.) y 0,3 partes en peso de polimetacrilato de sodio (Dispex N40) se mezclaron con agua dulce para obtener una suspensión dotada de dilatación reológica. 15 partes en peso de monocesteato de glicerol (Dimodan - Marca Registrada - R, de Grindley Company Ltd) se agitó durante 30 minutos a 60°C con 85 partes en peso de agua dulce para dar una dispersión líquida transparente homogénea de un pH de 4,3, añadiéndose una cantidad suficiente de esta dispersión a una mezcla de 4,5 partes en peso de almidón de patata bruto y 100 partes en peso de agua desionizada para obtener 0,25% en peso de almidón de monocesteato de glicerol. La mezcla se calentó a 85°C para gelatinizar el almidón de patata, y a continuación se sometió a una cocción durante 30 minutos a esta temperatura bajo agitación. A continuación se mezcló lentamente y cuidadosamente la suspensión de caolín en la solución coloidal de almidón de patata para formar una mezcla reológicamente dilatante dotada de algunas propiedades de formación de fibras largas con un contenido de sólidos de 41% y una fluidez suficiente para que la mezcla pueda ser distribuida a través de tuberías.

Al ser triturada la mezcla virtiéndola bajo agitación en agua dulce cuyo pH había sido ajustado en 4,0



con alambre de fabricación de papel, se formaron grumos filiformes de partículas de agente de relleno de tamaño uniforme, cuyas dimensiones eran similares a las de las fibras de papel. Estos grumos tenían una resistencia razonable y podían ser incorporados fácilmente en el papel.

Los ejemplos que siguen ilustran la excelente resistencia a los ácidos de las suspensiones preparadas de acuerdo con el invento así como, si se desea obtener buenos resultados, la importancia de mantener una elevada concentración de agentes de relleno, de utilizar agentes anti-degradación, y de triturar la mezcla en una solución que formará un gel de almidón sin dispersar sustancialmente las partículas de agente de relleno. En estos ejemplos, se utilizaron dos técnicas, A, y B, para realizar pruebas de resistencia a los ácidos de las suspensiones de agente de relleno.

En la técnica A, típica de los métodos conocidos de determinación de la resistencia a los ácidos de los agentes de relleno, se introdujo un peso suficiente de la suspensión en un cristal de reloj que se lavó a continuación en un vaso de boca ancha y corta altura de 600 mililitros, añadiéndose 5.000 mililitros de agua destilada, teniendo la suspensión resultante una concentración de agente de relleno de 1% en peso. La suspensión se agitó durante este proceso con un agitador magnético, y se prosiguió la agitación durante otros 3 minutos a  $240 \pm 10$  rpm. Se comprobó que la velocidad de agitación es crítica para obtener resultados de pruebas reproducibles. Se introdujo en la lechada así preparada el electrodo de un medidor de pH y se registró el valor del pH.

A continuación se añadió una solución al 5% en



5 peso de sulfato de aluminio calidad analítica, gota a gota, a partir de una bureta, para ajustar el pH de la lechada en 7,2, en caso de necesidad. El pH debe permanecer constante durante por lo menos 1 minuto y se tomarán precauciones para que el pH no baje a un valor inferior a 7,0 durante la adición del alumbre. Se registró el volumen de la solución de sulfato de aluminio al 5% en peso necesario para estabilizar el pH. Cuando el pH se ha mantenido constante en 7,2 durante 1 minuto, se añadieron rápidamente 20 ml de la solución de alumbre al 5%, a partir de un vaso de boca ancha y se puso en marcha un cronómetro. El pH de la suspensión disminuye muy rápidamente hasta alcanzar un valor mínimo que se registra.

15 Después de alcanzar el valor mínimo, el pH sube lentamente debido a la lenta reacción entre el ácido liberado por la hidrólisis del sulfato de aluminio y del agente de relleno reactivo al ácido. Se anota el pH inicialmente cada 5 segundos, pero a continuación se registra el tiempo que transcurre para cada elevación del pH de 0,1. La prueba se prosigue durante 5 minutos y los resultados se inscriben en un gráfico que representa el pH en función del tiempo. A partir de este gráfico, se calcula el pH después de 3 minutos y se utiliza esta cifra en los siguientes ejemplos para comparar la resistencia a los ácidos de la suspensión de las 20 varias muestras.

25 Esta técnica supone que las partículas de agente de relleno están por lo menos parcialmente dispersas antes de gelificar el almidón y es incompatible con el método según el invento. Por tanto, se ha ideado una segunda técnica, 30 B.



En la técnica B, se introduce en una jeringa una cantidad suficiente de la suspensión para que contenga 5 grs de agente de relleno y se inyecta rápidamente en 500 ml de agua destilada a la cual se han añadido 20 ml de solución de sulfato de aluminio al 5% en peso que se agita utilizando un agitador magnético a la velocidad de  $240 \pm 10$  rpm. Se anota el cambio de pH desde el momento de la adición como en el caso anterior y se determina el valor de pH después de los 3 minutos. La fase de inyección de esta técnica asegura la gelificación y la trituración necesarias para el proceso del invento.

El ejemplo III que sigue ilustra los resultados obtenidos cuando no se toman precauciones contra la degradación.

15

EJEMPLO III

Una suspensión de 5 grs de almidón de patata (Starch Products Ltd) en 100 ml de agua destilada se calentó con una buena agitación en un baño de agua a 85°C para formar una solución coloidal y a continuación se diluyó en 60 ml de agua destilada una suspensión de 100 grs de blanco de España natural Snowcal 5SW fabricado por el Solicitante. La solución coloidal y la lechada se mezclaron conjuntamente y se dejaron reposar durante 2 horas. La mezcla, que estaba entonces bastante firme debido a la degradación y a la gelificación resultantes de almidón, se sometió a pruebas de resistencia al ácido por medio de las técnicas A y B, obteniéndose valores de pH después de los 3 minutos de 6,0 y 5,3 respectivamente. Con la técnica A, la adición del alumbre hizo flocular las partículas de agente de relleno pero los flóculos tenían una coherencia reducida y presentaban una re-

30



ABR. 1975

sistencia mediocre a los ácidos. Con la técnica B, en la cual la concentración de agentes de relleno de la suspensión inyectada era de 38% en peso, las suspensiones fueron trituradas por inyección y agitación, pero los grumos de partículas resultantes tenían dimensiones erráticas con algunos grumos indeseables, que no estaban suficientemente aglomerados por el almidón y presentaban solamente una resistencia moderada a los ácidos.

#### EJEMPLO IV

Se repitió el proceso del Ejemplo III pero esta vez, 0,19 grs de un agente de preparación superficial noniónico de reducido contenido de H.L.B., incluyendo una cadena de hidrocarburos rectos y vendido bajo el nombre de Texafor (Marca Registrada), M6 por Glovers Chemical Ltd., se puso en suspensión con el almidón de patata antes de su calentamiento. En este caso, la prueba de resistencia a los ácidos utilizando la técnica B dió como resultado un pH después de los 3 minutos de 4,6, presentando una buena resistencia a los ácidos, y los grumos de partículas de agentes de relleno producidos eran muy coherentes. La mezcla que se inyectó presentó dilatancia reológica y propiedades de formación de fibras largas, y los grumos de partículas de agente de relleno obtenidas durante la inyección eran filiformes.

#### EJEMPLO V

Se repitió el proceso del Ejemplo IV, utilizando 0,25 grs de estearamida en lugar de Texafor M6, incluyendo 0,1 gr de polimetacrilato de sodio (Dispex N40 procedente de la Allied Colloids Ltd.), en la lechada de blanco de España. La reología de la mezcla obtenida fué similar a la del ejemplo anterior. El resultado de la prueba de resistencia a los



ácidos utilizando la técnica B fué similar a la del Ejemplo IV, siendo el pH de 4,5 después de 3 minutos. Utilizando la técnica A, la floculación de las partículas de agentes de relleno se produjo pero los flóculos tenían una débil coherencia y presentaban una mediocre resistencia a los ácidos  
5  
siendo el pH después de 3 minutos, de 6,1.

EJEMPLO VI

Se repitió el proceso del Ejemplo IV, utilizando 1,66 grs de monoestearato de glicerol comercial (Dimodan P de la Grindley y Co.) en lugar del Texafor M6. Se obtuvieron  
10 resultados similares a los del Ejemplo IV y del Ejemplo V.

EJEMPLO VII

Se repitió el proceso del Ejemplo IV, utilizando 0,95 gr de cera de parafina de cadena predominantemente rec-  
15 ta (cera BP 110/115, Shell Mex y BP Ltd) en lugar del Texafor M6. Se obtuvieron resultados similares, siendo el pH después de los 3 minutos, obtenido en las pruebas de resistencia a los ácidos, de 5,95, utilizando la técnica A, y de 4,9 utilizando la técnica B.

EJEMPLO VIII

Se cambió el proceso del Ejemplo VII aumentando la cantidad de almidón de patata utilizada hasta 20 grs. de la cera hasta 1,9 grs y la de blanco de España hasta 200 grs, añadiéndose el almidón de patata cocido a la lechada de blan-  
25 co de España mientras estaba todavía caliente. Se obtuvieron resultados similares, pero la suspensión de acuerdo con el invento obtenida durante la prueba de resistencia a los ácidos, por medio de la técnica B, presentó una mayor resistencia a los ácidos, siendo el pH después de los 3 minutos de  
30 4,2.



EJEMPLO IX

Se repitió el proceso del Ejemplo IV utilizando 0,25 gr de alcohol de oleilo en lugar del Texafor M6. Se obtuvieron resultados similares, presentando las pruebas de resistencia a los ácidos un pH después de los 3 minutos de 6,2 por medio de la técnica A, pero dando sin embargo la suspensión de grumos filiformes y de partículas de aglomerante formada de acuerdo con el invento según la técnica B, un pH después de los 3 minutos de 4,3.

EJEMPLO X

40 grs de almidón de patata bruto procedente de la Starch Products Ltd., Slough, se dispersaron en 360 grs de agua desionizada y se elevó su temperatura hasta 90°C bajo agitación mecánica. La temperatura se mantuvo en 90°C durante 10 minutos. La evidencia de la hilabilidad de la solución coloidal de almidón gelatinizada obtenida, que presentaba marcadas propiedades de formación de fibras largas, se obtuvo por medio de la formación de una aglomeración en el árbol del agitador y tomando una muestra con una espátula, se obtuvo una evidencia suplementaria de la hilabilidad por la tendencia que presentaba a enrollarse en forma de fibra en el árbol del agitador. La muestra se enfrió con agua mientras se seguía agitándola.

200 grs de Snowcal (Marca Registrada) 6ML, blanco de España fabricado por los Solicitantes, se mezclaron a mano con 50 grs de agua desionizada para obtener una pasta firme. La solución de almidón preparada se añadió en pequeñas cantidades a la vez bajo agitación continua después de cada adición hasta que forme una pasta lisa. La suspensión formada por la solución cargada de aglomerante era reoló



gicamente dilatante y tenía una hilabilidad tal que al hacer caer una gota de muestra desde una espátula se formaban filamentos largos.

5 Se tomaron 3 muestras de 87,5 grs de esta sus-  
pensión, mezclándose la segunda muestra con 1 gr de solución  
de poliacrilato comercializada por Allied Colloids Limited,  
bajo el nombre de Dispex N40 para deflocular los agentes de  
relleno minerales y los pigmentos, y la tercera muestra se  
mezcló con 1 gr de una solución de poliacrilato diferente co-  
10 mercializada por el mismo fabricante bajo el nombre de Dispex  
W prevista especialmente para la defloculación de los pig-  
mentos y agentes de relleno a base de carbonato de calcio sin  
tético. No se hizo ninguna adición a la primera muestra.  
Unos especímenes tomados en una espátula se agitaron en una  
15 solución de alumbre de fabricación de papel, (50 ml de una  
solución al 1% en peso) contenida en pequeños vasos de cuello  
ancho. En todos los casos se formaron suspensiones de ele-  
mentos, algunos filiformes, algunos nodulares y algunos lami-  
nares, pero la primera muestra dió un líquido nebuloso flo-  
20 tante en la superficie indicando alguna dispersión de las par-  
tículas de blanco de España.

La segunda muestra era mucho más gelatinosa  
que las otras dos, ya que había perdido algunas de sus pro-  
piedades de formación de fibras largas. Otras pruebas utili-  
25 zando una jeringa hipodérmica para simular una hilera se rea-  
lizaron por tanto, solamente con la tercera muestra incorpo-  
rando Dispex W. Un espécimen de esta muestra se filtró a  
través de un tejido de lana y se llenó con él una jeringa  
hipodérmica provista de una aguja nº 15. Mientras se intro-  
30 ducía el émbolo, se desplazó rápidamente la extremidad de la



aguja a través de una solución al 1% en peso de alumbre de fabricación de papel. Se obtuvieron elementos filiformes similares en tamaño a las fibras de celulosa de pulpa de madera bruta.

5                    Todas estas tres muestras de suspensión de blanco de España en almidón gelatinizado así como la solución de almidón original sin carga se habían degradado y habían perdido una gran parte de sus propiedades de formación de fibras largas después de permanecer a temperatura ambiente durante 6 horas, indicando la importancia de utilizar una solución de almidón recién preparada, y de cargar la solución y formar con ella los elementos filiformes tan pronto como sea posible.

15                    Un experimento similar se realizó, preparando una suspensión con propiedades de formación de fibras largas similares, utilizando en lugar de blanco de España caolín calidad E de la English Clay Sales Ltd., sin añadir poliacrilato. Se obtuvo más nebulosidad en el líquido flotante que en el primer ejemplo anterior cuando se formaron los elementos por agitación en una solución de alumbre al 1% en peso, indicando que se necesita una mayor concentración de alumbre para conseguir la gelificación sin dispersión de las partículas de caolín. En este caso, la adición de Dispex W no produjo ninguna diferencia en el comportamiento de la suspensión.

25                    EJEMPLO XI

Se preparó la siguiente mezcla A.

Almidón de patata bruto	20 grs.
Agua desionizada	280 grs.
Sosa caústica	0,04 gr
30                    Acido bórico	0,08 gr.



El almidón de patata, la sosa caústica y 180 grs de agua desionizada se elevaron a una temperatura de 90°C y se mantuvieron a esta temperatura durante 10 minutos mientras se agitaban. El ácido bórico se añadió a continuación y se  
5 enfrió la muestra mientras se continuaba agitándola. A continuación se añadió el resto del agua.

La muestra demostró excelentes propiedades de formación de fibras largas. Las características de formación de fibras largas se mantuvieron durante varios días, lo que  
10 representa una ventaja considerable respecto al ejemplo anterior.

Se preparó la siguiente mezcla B:

Agua desionizada	50 ml
Dispex W	4 grs.
15 Snowcal 6ML	200 grs.

Se añadieron 100 grs de solución coloidal A a 152 grs de la suspensión B, mezclando a mano, sin tomar precauciones especiales para evitar el choque coloidal. El producto demostró tener una excelente hilabilidad y se coaguló  
20 satisfactoriamente con una solución de alumbre al 0,5%. Se formaron elementos filiformes al ser eyectada la mezcla a partir de una aguja hipodérmica tamaño 1 que se desplazaba a través de la solución de alumbre.

En la práctica, se demostró que era más eficaz y sencillo utilizar almidón pre-gelatinizado y boratado. En  
25 los ejemplos que siguen, se ha utilizado un almidón de este tipo vendido bajo el nombre de Stalex (Marca Registrada) 613 por Starch Products Ltd.

#### EJEMPLO XII

30 En 265 grs. de agua desionizada, se disolvieron



5 grs de ácido bórico calentándolo. A esta mezcla se añadieron 30 grs de almidón de patata bruto lentamente con agitación mecánica para formar una dispersión. A continuación se calentó bajo agitación continua. A 80°C aproximadamente se produjo la gelatinización del almidón. Se continuó la agitación mientras la temperatura se elevaba hasta 95°C en 10 minutos. Se formó una solución coloidal de almidón con propiedades de formación de fibras largas extremadamente acentuadas, conservándose dichas propiedades al enfriarse la mezcla.

10 En 57 grs. de agua desionizada conteniendo 4 grs de Dispex W, se dispersaron a mano 200 grs de blanco de España (Snowcal 6ML) agitando para obtener una suspensión reológicamente dilatante. Se añadió lentamente la suspensión con agitación mecánica a 100 grs. de solución de almidón preparada mientras esta última estaba todavía caliente. Se obtuvo una suspensión con propiedades de formación de fibras largas e hilabilidad excepcionalmente buenas.

#### EJEMPLO XIII

20 10 grs de Stadex 613 y 200 grs de agua desionizada se agitaron mecánicamente a la temperatura del laboratorio para dar una solución coloidal con propiedades de formación de fibras largas e hilabilidad extremadamente buenas, presentando dichas propiedades una buena estabilidad. 100 grs de blanco de España (Snowcal 6ML) se mezclaron a mano para formar una pasta firme con 25 grs de agua desionizada.

25 100 grs de la solución de almidón se añadieron progresivamente a la pasta de blanco de España con agitación continua. Se obtuvo una dispersión que presentaba propiedades de formación de fibras largas razonablemente buenas.

30 A continuación se prepararon las siguientes



muestras.

	1.	2.	3.
Dispersión preparada	87,5 grs	87,5 grs.	87,5 grs.
Dispex N40	- -	2,0 grs.	- -
5 Dispex W	- -	- -	2,0 grs.
Propiedad de las fibras largas	Razonable	Gel	Buenas

10 Las muestras se comprobaron como en el Ejemplo I mediante agitación en una solución de alumbre al 1%. Las muestras 1 y 3 produjeron elementos filiformes y líquidos nebulosos y flotantes transparentes, respectivamente. La muestra 2 formó elementos inaceptables constituidos por grumos de tamaño errático en razón de la falta de propiedades de formación de fibras largas.

15 EJEMPLO XIV

En la fabricación de dispersiones de agente de relleno en una fábrica de papel, es ventajoso que sea posible utilizar un depósito de mezclado para esta operación. Numerosas pruebas se han realizado sin que se pueda conseguir el resultado deseado, en razón del choque coloidal debido a los efectos de adsorción entre las partículas de agentes de relleno y el almidón utilizado. Se ha comprobado eventualmente que los agentes de dispersión poliméricos orgánicos previstos especialmente para la dispersión de carbonatos de calcio sintéticos estaban dotados de la combinación de propiedades adecuada para ser utilizados en la presente aplicación. El Ejemplo que sigue utiliza Dispex W, agente de dispersión a base de poliacrilato fabricado especialmente para ser utilizado con carbonatos de calcio sintéticos.

30 Se hizo una mezcla de



Agua desionizada	200 grs.
Dispex W	8 grs.
Snowcal 6ML	200 grs.

5 Los ingredientes se añadieron a la temperatura de laboratorio en el orden indicado más arriba y la mezcla se agitó mecánicamente hasta obtener una pasta lisa. A esta mezcla se añadió bajo agitación,

Agua desionizada	100 grs.
y a continuación Stadex 613	10 grs. lentamente,

10 La agitación se continuó hasta obtener una suspensión dilatante con propiedades extremas de formación de fibras largas. Las propiedades de formación de fibras largas de esta suspensión de partículas se mantuvieron en un grado útil durante por lo menos 6 horas.

15 EJEMPLO XV

Se mezclaron los siguientes ingredientes conjuntamente a mano:

Snowcal 6ML	200 grs.
Dispex W	4 grs.
20 Stadex 613	10 grs.

25 Esta mezcla se añadió rápidamente a 200 grs de agua desionizada con agitación normal de laboratorio. La agitación se continuó hasta obtener una dispersión de buena hilabilidad. Sin embargo, esta dispersión no era tan lisa como la suspensión obtenida en el Ejemplo V.

EJEMPLO XVI

(a) La suspensión del Ejemplo XIV se mezcló a mano o mecánicamente con una solución de alumbre al 1% y se obtuvo una suspensión de elemento con líquido flotante transparente.

30 (b) Se formó un torbellino en una solución de alumbre



al 1% en un cubo utilizando un agitador mecánico. Se paró el agitador y la suspensión del Ejemplo V se introdujo en el líquido en movimiento vertiéndola lenta y uniformemente desde una cierta altura. Se formaron elementos más finos y más filiformes.

5 (c) A continuación, se sujetó un embudo de filtro en forma de surtidor en el obturador de un frasco de Buchner, en el cual se hizo el vacío. Se introdujo una corriente de alumbre al 1% en el embudo de modo que llene parcialmente el embudo  
10 haciendo pasar una rápida corriente a través del surtidor. Una corriente de la suspensión del Ejemplo V se eyectó a partir de una jeringa hipodérmica provista de una aguja nº 1, en el embudo justo encima del surtidor de modo que pase directamente a través del surtidor conjuntamente con la solución  
15 de alumbre. Se formaron elementos filiformes cuyas dimensiones eran similares a las de las fibras de papel.

#### EJEMPLO XVII

Para la fabricación de papel de impresión, el material situado en la malla de la máquina de papel Fourdrinier tiene generalmente una composición similar a la siguiente:

20	Agua	100 partes en peso
	Pulpa de celulosa, peso en seco	0,5 " " "
	Agente de relleno	0,1 " " "
	Alumbre de fabricación de papel	0,01 " " "
25	Encolado de resina	0,005 " " "

Utilizando un agente de relleno según el invento, puede utilizarse una solución de alumbre que utiliza esencialmente la totalidad de alumbre de la fórmula de material indicada más arriba para coagular la solución de almidón.

30 Una suspensión del agente de relleno preparado en suspensión



5 en la solución de alumbre conjuntamente con la cola de resina, preferentemente del tipo Bewoid, se introduce continuamente en la circulación del material diluido de la máquina de papel, en la caja de mezclado o después de ésta donde se mezclan el agua de retorno y el material espeso. Esto significa que 0,1 parte del agente de relleno debe formar elementos de agente de relleno por medio de 0,01 parte de alumbre o 2 partes de solución de alumbre acuosa al 0,5%.

10 Para que el encolado sea satisfactorio, el pH debe mantenerse ácido. Con agente de relleno constituido por blanco de España, esta condición no se obtiene en razón de la neutralización del ácido. Los agentes de relleno preparados de acuerdo con el invento a partir de blanco de España tienen al respecto propiedades mejoradas.

15 Para indicar la mejora en el mantenimiento de las condiciones ácidas que puede preverse utilizando un agente de relleno preparado de acuerdo con el invento, se ha ideado una prueba utilizando una jeringa hipodérmica calibrada para introducir 2,7 gramos de una suspensión la cual, como en el Ejemplo V, contiene 1,0 gramos de agente de relleno. La suspensión se mezcló a 20 ml de solución de alumbre a 0,5% y la suspensión de elementos de relleno se diluyó con 20 1 litro de agua neutra desionizada. El cambio de pH en función del tiempo se observó mientras se agitaba suavemente con un agitador magnético. El pH inicial estaba incluido 25 entre 5,0 y 6,0, y después de 5 minutos pasó a 6,7. Una prueba de control en la cual se empleó una suspensión de 1,0 g de Snowcal 6ML disperso en agua dió un valor inicial similar del pH pero al cabo de 3 minutos 40 segundos se alcanzó un 30 pH de 7,0.



Además, una muestra de suspensión de elementos filiformes preparados de acuerdo con el Ejemplo XVI (c) se virtió en un grán volumen de agua desionizada para detener cualquier reacción y los elementos filiformes se lavaron mediante decantación y se concentraron en una pasta. Se determinó el contenido de sólidos y se dispersó una cantidad de pasta conteniendo 1 gramo de blanco de España en 1 litro de agua neutra desionizada, se añadieron 20 ml de una solución de alumbre al 0,5% y se agitó la suspensión resultante. Se observó el cambio de pH de la suspensión agitada. Después de 25 minutos el pH era de 6,8 demostrando que se había producido una marcada reducción en el grado de neutralización del alumbre ácido por el blanco de España.

EJEMPLO XVIII

Se ha comprobado que aunque el Dispex N40 es un defloculante excelente para el caolín Calidad E en dispersión acuosa, el Dispex W es completamente ineficaz. Sin embargo, el dispersante Dispex N40 tiene una fuerte tendencia a gelificar las soluciones de almidón boratado Stadex 613. Además, particularmente con proporciones reducidas de Dispex N40, la coagulabilidad de las suspensiones de arcilla en la solución de almidón por medio de soluciones diluídas de alumbre era mediocre. La adición de una proporción sustancial de blanco de España a la arcilla demostró mejorar las propiedades de formación de fibras largas de la suspensión y mejorar la coagulabilidad de la solución de almidón por las soluciones diluídas de alumbre.

La mezcla siguiente ha demostrado presentar buenas propiedades reológicas e igualmente una buena coagulabilidad en una solución de alumbre:



Snowcal 6ML	50 gramos
Caolín Calidad E	50 gramos
Agua desionizada	33 gramos

5 Estos elementos se mezclaron conjuntamente y a continuación se añadió:

Dispex W	2 gramos
----------	----------

A continuación se añadieron progresivamente a la mezcla 100 gramos de una solución coloidal al 5% de Stadex 613 recién gelatinizada, hasta obtener una pasta lisa.

10 Esta muestra demostró unas buenas propiedades de hilabilidad y de coagulación en una solución de ajumbre al 1%.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes

15

REIVINDICACIONES

1.- Método para preparar un agente de relleno destinado a ser utilizado en la fabricación de papel partido de partículas minerales finamente divididas, caracterizado por las etapas que consisten en preparar una suspensión reológicamente dilatante de por lo menos 30% en peso de partículas minerales en una solución de almidón no degradado que presenta propiedades de formación de fibras largas, y triturar la suspensión en una solución gelificante para formar elementos de tamaño comparable al tamaño de las fibras naturales de papel, estando la solución gelificante suficientemente concentrada para gelificar la solución de almidón antes de que pueda producirse una dispersión sustancial de las partículas minerales.

25 2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque se incorpora en la solución de almidón una canti-

30



dad eficaz de un agente antidegradante.

5 3.- Método según la reivindicación 2, caracterizado porque el aditivo antidegradante es un aditivo antidegradante noniónico o catiónico que tiene un valor H.L.B., inferior a 10.

4.- Método según la reivindicación 2, caracterizado porque el aditivo antidegradante es ácido bórico o borax.

10 5.- Método según una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque las partículas minerales son blanco de España.

6.- Método según una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque se incorpora en la suspensión un agente dispersante.

15 7.- Método según una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque se forma una suspensión acuosa de partículas minerales, y se añade esta suspensión a una solución de almidón preparada por separado, de manera suficientemente lenta y con un mezclado adecuado para evitar el choque coloidal.

20 8.- Método según la reivindicación 7, caracterizado porque se forma una suspensión acuosa con las partículas minerales, con la ayuda de un agente dispersante.

25 9.- Método según la reivindicación 7, caracterizado porque las partículas minerales están constituidas por lo menos por blanco de España, y el agente dispersante es un agente dispersante a base de poliacrilato de formulación especial para que sea utilizado en la dispersión del carbonato de calcio sintético.

30 10.- Método según una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la suspensión se



tritadura mecánicamente en la solución gelificante.

5 11.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la suspensión se eyecta en la solución gelificante mientras se la somete a unas fuerzas cortantes.

12.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución gelificante es una solución de alumbre de fabricación de papel.

10 13. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por: UN METODO PARA LA PREPARACION DE UN MATERIAL DE RELLENO PARA SER UTILIZADO EN LA FABRICACION DE PAPEL.

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de treinta y cinco páginas mecanografiadas.

Madrid, 19 de junio de 1.974  
BERNARDO UNGRIA

P. D.  


20

