

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 552**

51 Int. Cl.:  
**D21H 17/69** (2006.01)  
**D21H 21/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04727307 .3**  
96 Fecha de presentación: **14.04.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1620599**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.02.2006**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE PAPEL.**

30 Prioridad:  
**15.04.2003 FI 20030568**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**06.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**06.02.2012**

73 Titular/es:  
**KEMIRA OYJ**  
**PORKKALANKATU 3**  
**00180 HELSINKI, FI**

72 Inventor/es:  
**AHLGREN, Jonni y**  
**STRENGELL, Kimmo**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

**ES 2 373 552 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

Procedimiento de fabricación de papel

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de papel, en el que una carga se somete a pre-tratamiento y se suspende en forma de suspensión de agua, se combina la suspensión de agua obtenida con una suspensión acuosa que contiene fibras de celulosa con el fin de formar una pasta diluida, se trata la pasta diluida obtenida al menos con un agente de retención de catión y se filtra la pasta diluida tratada y se seca para formar papel. La invención también se refiere al uso de partículas coloidales inorgánicas en la producción de papel.

Con frecuencia, se usan las fibras basadas en celulosa y también una carga en forma de partículas como materias primas en la producción de papel. La carga sustituye a fibras más costosas y normalmente mejora las propiedades ópticas del papel.

El uso de una carga supone el problema de la pobre retención sobre la red de papel formada. Las partículas de la carga presentan un diámetro medio típicamente menor que 0,1 mm, mientras que las fibras basadas en celulosa presentan un tamaño típico de más que 1 mm. De este modo, las partículas de carga pasan a través de la cinta sinfín metálica de la máquina de preparación de papel, cuyas aberturas típicamente presentan un diámetro del orden de 0,2 mm, y de este modo las partículas presentan una pobre retención. De nuevo, la pobre retención tiende a provocar la obstrucción de la máquina, y de otro modo también resulta ineconómico, ya que se tiene que bombear el mismo material a través del sistema varias veces.

Se han desarrollado varios agentes de retención para una retención mejorada. Dichos agente comprenden, por ejemplo compuesto de aluminio, tales como sulfato de aluminio y poli(cloruro de aluminio), almidón catiónico, polielectrolitos catiónicos de cadena corta, tales como poli(cloruro de dialildimetil amonio) (poliDADMAC), polielectrolitos de cadena larga tales como poliacrilamidas de carga catiónica o aniónica y los denominados sistemas coloidales aniónicos tales como bentonita y soles de sílice. Entre éstos, las poliacrilamidas presentan la acción de retención más eficaz.

Típicamente, estos coloides aniónicos se usan juntos con un polímero de retención catiónico, tal como poliacrilamida y/o almidón catiónico. Estos sistemas presentan la característica típica de la adición inicial de un polímero a la pasta diluida que contiene partículas de carga y fibras de celulosa, floculando el polímero la sustancia finalmente dividida presente en la pasta diluida, incluyendo la carga. A medida que la pasta diluida avanza hacia la cinta sinfín metálica, es sometida a fuerzas de cizalladura, que descomponen los flóculos. Esto da lugar a flóculos descompuestos, que presentan sobre su superficie la carga de superficie catiónica generada por medio del polímero de retención. Posteriormente, cuando se añade un coloide cargado aniónicamente a la pasta diluida, reúne los flóculos descompuestos juntos, mejorando de este modo tanto la retención de finos como la eliminación de agua de la red.

Dichos sistemas conocidos basados en el polímero catiónico y el coloide aniónico comprenden el sistema Hydrocol de Ciba, entre otros el documento de EE.UU. 4 753 710, 4 913 775, el documento de EP 707673 y el documento de EE.UU. 6 063 240, en los que el coloide aniónico es típicamente bentonita, y el sistema de Compozil de Akzo Nobel, en el que el coloide aniónico es típicamente un sol de sílice coloidal. En algunos sistemas, tal como en sistemas de Organosorb, por ejemplo en el documento EP 17353 y documento de EE.UU. 4 305 871, se añade el coloide aniónico a la pasta diluida antes que el polímero de retención catiónico.

No obstante, en esta aplicación sola, los coloides aniónicos presentan el inconveniente de que los flóculos duros tienden a formarse alrededor de ellos, dando lugar esto a flóculos a manchas bien definidas detectables visualmente sobre el papel. También, en la presente solicitud, los coloides aniónicos no funcionan de manera apropiada en todos los procedimientos de fabricación de papel.

Típicamente, las cargas no solo sustituyen fibras de celulosa más costosas sino que también mejoran las propiedades ópticas del papel. No obstante, existen también cargas más caras con propiedades ópticas excelentes en uso. El óxido de titanio  $TiO_2$  es un buen ejemplo de dicha carga. Presenta un diámetro medio de partícula muy pequeño, del orden de 200 nm únicamente, de manera que presenta una retención particularmente problemática. Debido a que también es un material eficaz y costoso, se han llevado a cabo esfuerzos satisfactorios para minimizar su consumo. Para garantizar la retención de dióxido de titanio, se tienen que usar sistemas de retención eficaces. No obstante, este supone el riesgo de demasiada floculación eficaz de las partículas de dióxido de titanio, de manera que no se distribuyen de manera uniforme en el papel y presentan un impacto menos eficaz sobre las propiedades ópticas del papel. De nuevo, esto requiere dosificaciones mayores.

Se conoce previamente el hecho de someter una carga a pre-tratamiento con diferentes sustancias para lograr una mejor eficacia de retención. Los procedimientos normales comprenden el tratamiento de la carga con un polímero catiónico orgánico, bien un polímero catiónico con elevado contenido de cadenas cortas o bien un polímero de retención con cadenas largas. Wilengowski et al, discuten en su artículo Zellst. Pap (Leipzig) (1987), 36(1), 21-4, el tratamiento de caolín con polyDADMAC. Gill también usó polímeros catiónicos para el pre-tratamiento de cargas en su patente EP 445953, igual que Tajiri y Araki en su patente JP 08041798. Kim y Jo informaron sobre el uso de polímeros de retención para el pre-tratamiento de cargas en su artículo Paplu, Chong Gisul (1993), 25(2), 31-31.

También se sabe que el almidón catiónico se ha usado como pre-tratamiento de cargas, entre otros, Stepankova y Moranova describen en su artículo Pap. Celul. (1988), 43(6), 123-6 un pre-tratamiento de caolín con almidón cerámico y el efecto de mejora del pre-tratamiento sobre la retención de la carga.

5 También se conoce el uso de otros agentes de pre-tratamiento de carga catiónicos para una retención de carga mejorada: Tang y Chen describieron en su artículo Wujiyan Gongye (2000), 32(5), 26-27 el pre-tratamiento de carbonato molido con un agente de modificación de superficie catiónica. Tomney et al. describieron en su artículo Pulp Pap. Can. (1998), 99(8), 66-69, el pre-tratamiento de carga con un coagulante. Lauzon dibujó en su patente EP 491346 el pre-tratamiento de una carga con derivados de polímero catiónico. Roick y LLOYD describieron en su artículo Appita J. (1994), 47(1), 55-8, como mejoró la retención de caolín calcinado cuando se sometió a pre-  
10 tratamiento con un compuesto de aminosilano. La patente GB 1204511 comprende el tratamiento de una carga mediante la formación de una suspensión acuosa de la carga, que se estabiliza por ejemplo con una sal de poli(ácido silícico).

Estos ejemplos, muestran que la retención mejorada del pigmento inorgánico se ha conseguido normalmente mediante la adición de compuestos catiónicos orgánicos o compuestos solubles al pigmento.

15 El uso de partículas inorgánicas en la preparación de los productos de pigmento ha sido sugerida en el documento de EE.UU. 2003/024437, que divulga composiciones para modificar las características de pigmentos mediante la precipitación de sólidos inorgánicos en presencia de un tensioactivo apropiado, por ejemplo partículas de forma esférica de carbonato de calcio depositadas sobre partículas de base de  $TiO_2$ . El documento WO 97/18268 divulga  
20 partículas de pigmento de  $TiO_2$  que comprenden partículas inorgánicas considerablemente discretas, tales como óxidos de silicio, titanio o silicatos de cinc, calcio o magnesio, que se dispersan sobre la superficie de  $TiO_2$ . El documento de EE.UU. 6. 143 064 divulga un producto de pigmento en forma de partículas, formado por 30 a 90 % en peso de partículas de carbonato de calcio precipitado unidas a las superficies de las partículas de pigmento de dicho producto.

25 El documento FR 2 773 167 (o el documento 99/35193) divulgan el uso de espaciadores inorgánicos en un sistema de agente opacificante con el objetivo de mejorar también la retención de  $TiO_2$ . El procedimiento comprende mezclar con una dispersión acuosa de  $TiO_2$  una dispersión acuosa de espaciador inorgánico, en condiciones tales que las dos especies minerales se combinan para dar flóculos minerales mixtos, en el que las partículas de  $TiO_2$  se encuentran espaciadas globalmente unas de otras por medio de partículas espaciadoras y/o de agregados.

30 Actualmente se han encontrado que el procedimiento de producción de papel descrito anteriormente puede mejorar la retención de carga mediante pre-tratamiento de la carga con partículas coloidales inorgánicas, cuya tamaño medio de partícula en agua es menor que 100 nm. En la técnica anterior, la retención de carga se mejoró mediante adiciones de compuestos solubles poliméricos o catiónicos. Además, resulta sorprendente que el pre-tratamiento con un coloide inorgánico mejore la retención.

35 El pre-tratamiento con un coloide inorgánico aniónico resulta particularmente ventajoso, ya que da lugar a beneficios especiales.

En primer lugar, el coloide aniónico cubre las partículas de carga por medio de una carga aniónica, de manera que flocculan más fácilmente durante la adición del agente de retención catiónico, y re-flocculan después de cualquier  
40 tratamiento con fuerza de cizalladura. La retención mejora y el consumo de agente de retención catiónico disminuye. En segundo lugar, únicamente las partículas de carga que presentan una función importante serán cubiertas con el coloide aniónico. Otras partículas menos importantes permanecen sin cubrir. En otras palabras, se requiere una cantidad menor de coloide aniónico para la retención de carga. En tercer lugar, una parte grande las partículas de carga son cubiertas con coloide aniónico y quedan retenidas. Esto da lugar a ahorros en cuanto a la carga.

45 Cuando se usan de forma ordinaria como parte del sistema de retención en el ciclo corto de un procedimiento de producción de papel, los coloides aniónicos no resultan útiles en todos los procedimientos de producción de papel. El pre-tratamiento de la carga con un coloide aniónico también favorece la operatividad de dicho procedimiento. Debido a que las partículas de coloides se encuentran ya añadidas a la carga, también se puede adivinar su distribución uniforme sobre las superficies de la carga, facilitando de este modo la distribución de partículas finas tales como dióxido de titanio sobre el papel. Esto aparece como un efecto óptico más eficaz de los pigmentos, entre  
50 otras cosas.

Por consiguiente, la invención presenta una marcada ventaja sinérgica con respecto a la técnica anterior.

55 La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de papel, consistiendo el papel en un producto liso formado considerablemente por fibra de celulosa y producido mediante la eliminación de agua del lodo fibroso sobre la cinta sinfin metálica. De acuerdo con la invención, se somete la carga a pre-tratamiento, implicando éste el pre-tratamiento de la fibra antes de que se combine con una suspensión acuosa que contiene fibras de celulosa. En este contexto, la carga soporta cualesquiera sólidos añadidos sobre la formulación de papel y que presentan un tamaño medio de partícula menor que el tamaño medio de las fibras de celulosa. Los inventores se refieren al trabajo de Kirk-Othmer, Encycl. Chem. Tech. 3. Ed. Vol 16, páginas 777 a 780. Las cargas preferidas se presentan a continuación.

- El coloide inorgánico de la invención consiste en partículas muy pequeñas al menos parcialmente con carga negativa, cuya longitud medida de diámetro en agua es menor que 100 nm. El coloide aniónico implica partículas que presentan grupos aniónicos sobre su superficie. Estos grupos pueden ser, por ejemplo, contraiones de cationes metálicos disueltos. Los coloides típicos usados en la presente invención comprenden partículas de silicato coloidales, tales como silicatos sintéticos, silicatos de tipo Mg y Al, sílice coloidal, sílice pirógena y microgel de polisilicato, microgel de poli(ácido silícico) y derivados de éstos modificados con aluminio.
- Los silicatos sintéticos incluyen por ejemplo sílice aleada o pirógena, gel de sílice y silicatos de metal sintéticos. El último grupo incluye, por ejemplo, el grupo de productos "Laponite", cuyos miembros son principalmente silicatos de metal sintéticos basados en metal de magnesio. Los silicatos de metal de tipo Mg y Al comprenden, entre otros, tipos de arcillas expansivas, es decir esmectita, tales como montmorillonita, en ocasiones también denominada bentonita, hectorita, vermiculita, baidelita, saponita y sauconita, y también silicatos de aleación y de derivado basados en éstos. Los tipos de sílice coloidal incluyen, entre otros, sol de sílice estructurado y no estructurado. Los soles de sílice no estructurados comprenden, entre otros, productos "BMA" de Akzo y soles de sílice no estructurados que comprenden, entre otros, productos "Vinsil" de Kemira. La sílice pirógena se comercializa bajo el nombre comercial de "Aerosil" (Degussa), entre otras cosas. Típicamente, el coloide orgánico aniónico es un polímero orgánico aniónico, cuyas partículas son un copolímero de monómero soluble en agua y monómero insoluble en agua o un polímero soluble en agua reticulado. Dicho polímero forma una micro-emulsión con agua.
- En la realización más preferida, el coloide aniónico es un silicato de metal coloidal que pertenece a los silicatos sintéticos, cuyo catión predominante es magnesio. El coloide ha mostrados los mejores resultados. Se comercializa bajo el nombre de producto de "Laponite" (Rockwood).
- Como se ha mencionado anteriormente, se determinó que el coloide inorgánico a usar en la invención consistía en partícula con un diámetro medio en agua menor que 100 nm. Preferentemente, se encuentra dentro del intervalo de 1 a 100 nm. El último tamaño también satisface la definición de coloide usada comúnmente. Entre otros, Römpps-Chemie-Lexikon, VII Aufl., 3. Teil, s. 1821.
- El diámetro medio de partícula de coloide inorgánico se encuentra dentro del intervalo de 1-80 nm, preferentemente de 1-50 nm, y del modo más ventajoso dentro del intervalo de 1-25 nm. Preferentemente, el área específica, (BET), que depende de forma natural del tamaño de partícula, está dentro del intervalo de 30-1000 m<sup>2</sup>/g, de manera más ventajosa dentro del intervalo de 100-1.000 m<sup>2</sup>/g.
- En una realización preferida de la invención, la carga se somete a pre-tratamiento con un coloide inorgánico en una cantidad dentro del intervalo de 50-10.000 g/t, preferentemente de 500-5.000 g/t, calculado sobre la cantidad total de carga seca. El coloide se puede introducir en la carga de cualquier forma, en estado seco o como suspensión, con la condición de que se garantice una mezcla eficaz con la carga. Se pueden usar dispositivos de elutriación y agitación comúnmente disponibles. Se pueden añadir las partículas de coloides bien sobre la carga seca, sometiendo a elutriación la mezcla en agua, o en estado seco o como suspensión sobre la suspensión de carga previamente preparada. Preferentemente, la superficie de carga está formada al menos parcialmente por dichas partículas de carga.
- Se puede llevar a cabo el pre-tratamiento bien pre-tratando toda la cantidad de carga con coloide, o bien pre-tratando únicamente una parte de la cantidad de carga de la pasta diluida con un coloide, mientras que preferentemente la segunda parte es una suspensión de celulosa en agua. En el último caso, la parte en peso de coloide del peso total del coloide y la parte pre-tratada de la cantidad de carga se encuentran dentro del intervalo de 0,5-20 kg/t, preferentemente dentro del intervalo de 1-10 kg/t.
- No obstante, preferentemente las partículas de coloide se usan como suspensión acuosa o como sol, que se añade a la suspensión de carga como tal. La concentración de dicha suspensión de coloide o sol depende del tipo de coloide usado y típicamente se encuentra dentro del intervalo de 0,5-30 %, preferentemente de 1-10 %.
- La invención comprende el pre-tratamiento de la carga. Su definición general se aporta anteriormente. En una realización preferida de la invención, es una sustancia inorgánica en forma de partículas. Dicha sustancia inorgánica en forma de partículas puede no solo sustituir sustancias de fibras más costosas, sino también mejorar el brillo del papel, la opacidad, la formación, la suavidad y la compatibilidad con la tinta de impresión. Preferentemente, la sustancia inorgánica en forma de partículas se escoge entre el grupo que consiste en caolín, caolín calcinado, carbonato de calcio, talco, dióxido de titanio, sulfato de calcio y silicato sintético y cargas de hidróxido de aluminio.
- Se usa caolín tanto en forma carga de sustituto como en forma de pigmento de revestimiento. Es un silicato de aluminio hidratado no costoso de origen natural. Se usa especialmente carbonato de calcio en las calidades de impresión de libros y papel para cigarrillos. Se puede producir como sub-producto en caustificación en las fábricas de pasta o se puede obtener como piedra caliza pulverizada o creta.
- El dióxido de titanio TiO<sub>2</sub> es la carga óptima. Además, en la presente invención, para mejorar la retención, resulta ventajoso mejorar las propiedades ópticas del papel, tal como la opacidad. Esto es porque se usa frecuentemente en los papeles de calidad fina. Hay dos formas de dióxido de titanio que se puede usar: anatasa y rutilo. Debido al precio extremadamente elevado del dióxido de titanio en comparación con otras cargas, se usa un cantidades muy

pequeñas en comparación con otras cargas, y posteriormente es incluso más importante lograr una buena retención e una distribución uniforme en el papel.

El tamaño de partícula preferido de la carga usada en la invención depende de la calidad de la carga. De este modo, el caolín presenta un diámetro medio de partícula típico dentro del intervalo de 500-1.000 nm, el carbonato de calcio dentro del intervalo de 200-400 nm., el talco dentro del intervalo de 1.000-10.000 nm, el dióxido de titanio dentro del intervalo de 150-350 nm y el silicato sintético dentro del intervalo de 100-400 nm. La carga preferida es dióxido de titanio que presenta un diámetro medio de partícula dentro del intervalo de 150-250 nm, de la manera más ventajosa de aproximadamente 200 nm.

La cantidad total de carga usada en la invención calculada sobre el peso seco de pasta diluida es típicamente de 2-80 %, de manera más ventajosa de 10-60 %, del modo más ventajoso de 20-50 %. Cuando se suspende la carga en el procedimiento de la invención para formar una suspensión acuosa antes o después del pre-tratamiento, típicamente la suspensión presenta una concentración dentro del intervalo de 10-70 % y preferentemente de 20-50 %.

La suspensión acuosa o la carga pre-tratada de acuerdo con la invención se combina con una suspensión acuosa de celulosa. Esto se puede llevar a cabo de cualquier forma, pero típicamente esta suspensión acuosa se mezcla con la suspensión acuosa de celulosa. La celulosa puede proceder de pasta papelera producida por medio de cualquier procedimiento, tal como pasta papelera química, mecánica o químio-mecánica, fibras recicladas o una mezcla de éstas. La consistencia de la suspensión acuosa de celulosa depende de las materias primas usadas y del procedimiento de producción de papel adoptado, estando por ejemplo dentro del intervalo de 1-50 g/l, típicamente dentro del intervalo de 5-15 g/l.

La combinación de la suspensión acuosa de carga pre-tratada con una suspensión acuosa de celulosa constituye un objetivo en la pasta diluida acuosa que presenta una consistencia dada, es decir un contenido de materia seca. En una realización de la invención, la suspensión acuosa se combina con una suspensión acuosa de celulosa con el fin de formar una pasta diluida que presenta una consistencia total dentro del intervalo de 3-20 g/l, preferentemente de 5-15 g/l y de la manera más ventajosa de 7-13 g/l. La suspensión se mezcla en el interior del flujo de pasta diluida, bien por medio de un dispositivo de mezcla por separado o por ejemplo mediante bombeo en el interior del flujo de pasta diluida. La pasta diluida puede presentar un pH variable dependiendo del tipo de pasta papelera usada, estando típicamente dentro del intervalo de 4-10, preferentemente de 4,5-9,5.

A continuación, se trata la pasta diluida con una o más sustancias químicas de retención, al menos una de las cuales es un agente de retención catiónico. Agentes típicos de retención catiónicos comprenden compuestos de aluminio tales como sulfato de aluminio y poli(cloruro de aluminio), almidón catiónico, polielectrolitos catiónicos de cadena corta tales como poli(dialil dimetil cloruro de amonio) (poli DADMAC) y polielectrolitos de cadena larga tales como poliacrilamidas cargadas catiónicamente. Preferentemente, el agente de retención catiónico es un polímero catiónico, tal como almidón catiónico, o un copolímero de acrilamida y un comonomero catiónico, por ejemplo un copolímero formado por acrilamida y cloruro de acrilolioxietiltrimetil amonio, que preferentemente presenta un peso molecular por encima de 500.000 g/mol. También se pueden usar poliacrilamidas aniónicas como agentes de retención auxiliares junto con un agente de retención catiónico.

Cuando se trata la pasta diluida con un agente de retención catiónico, la cantidad de agente de retención catiónico se encuentra dentro del intervalo de 25-10.000 g/t, preferentemente dentro del intervalo de 50-1.000 g/t de materia seca de dicha pasta diluida. Se alimenta la pasta diluida tratada con los agentes de retención a través del cabezal sobre la cinta sinfín metálica, donde la pasta diluida es filtrada para formar una red y posteriormente es secada para formar papel.

También se puede tratar la pasta diluida con un coloide aniónico para mejorar la retención. Esto da lugar a un procedimiento, en el que en primer lugar se somete a pre-tratamiento con un coloide aniónico y posteriormente, antes o después de la adición de un agente de retención catiónico, se trata la pasta diluida con un coloide aniónico. El último coloide aniónico puede ser bien el mismo que el coloide inorgánico usado para el pre-tratamiento o bien uno diferente. De la manera más ventajosa, se añade después de la filtración de la pasta diluida, justo antes del cabezal.

Finalmente, se filtra la pasta diluida tratada con sustancias químicas de retención para formar una red sobre la cinta sinfín metálica. Preferentemente, la cinta sinfín metálica presenta un tamaño de apertura de malla de 100-300, de manera que se retira el agua de la pasta diluida y la materia sólida queda retenida sobre la cinta sinfín metálica, formando la red de papel. Finalmente, se seca la red para formar papel.

El procedimiento de la invención puede usar otros agentes de mejora del papel, tal como otras sustancias químicas de retención y tamaños tales como resina, varias ceras de hidrocarburos y ceras naturales, almidón o sus derivados, caseína, emulsiones de asfalto, resinas sintéticas y derivados de celulosa, colorantes tales como tintes orgánicos sintéticos solubles en agua, pigmentos dispersables en agua tal como negro de carbono, colorante de papel hecho a mano, colorante para pasta papelera y colorante de azufre; agentes de mejora de la unión entre fibras tales como: almidón, cauchos naturales, derivados de celulosa modificada, urea y condensados de formaldehído de melamina,

etc.

En el procedimiento de fabricación de papel, con frecuencias se añaden los rechazos revestidos a la pasta diluida. En una realización, preferentemente dichos rechazos revestidos se tratan con un coloide inorgánico que se añade a la suspensión acuosa de celulosa.

- 5 De la manera más ventajosa, el procedimiento de la invención es un procedimiento de fabricación de papel en el que se somete a pre-tratamiento dióxido de titanio y se suspende para formar una suspensión acuosa, se combina la suspensión acuosa obtenida con una suspensión acuosa de celulosa para formar una pasta diluida, se trata la pasta diluida obtenida al menos con un agente de retención catiónico y se filtra la pasta diluida tratada para formar papel, en el que la carga se pre-trata con un silicato de metal coloidal que pertenece a los silicatos sintéticos, en el que el metal predominante es magnesio y que presenta un diámetro medio de partícula en agua dentro del intervalo de 1-25 nm. Se ha confirmado por medio de experimentos que la combinación de dióxido de titanio – silicato de magnesio sintético da lugar a una excelente retención y también a propiedades ópticas excelentes.

- 15 Finalmente, la invención se refiere al uso de un coloide inorgánico que presenta un diámetro en agua dentro del intervalo de 1-100 nm para el pre-tratamiento de la carga en al producción de papel, antes de que se añada la carga a la suspensión acuosa de celulosa. Este uso implica las mismas características especiales y las realizaciones preferidas explicadas anteriormente en conexión con la descripción del procedimiento de producción de papel de la invención.

### Ejemplos

Principio general para llevar a cabo los ensayos DDJ:

- 20 La pasta diluida usada estaba formada por muestras de fibras a partir de una fábrica de papel, una carga y agua de dilución. El agua de dilución consistió principalmente de un filtrado clarificado procedente de la máquina de fabricación de papel. Se reguló el pH de la pasta diluida hasta el valor deseado.

- 25 Se trató la carga en forma de suspensión con la cantidad deseada de principio activo a examinar antes de añadir la carga a la pasta diluida. Las dosificaciones están indicadas en cantidades de principio activo de la sustancia dosificada por peso de la carga en materia seca, en unidades de g/t (carga). Se añadió la sustancia a examinar a la carga en forma de suspensión acuosa diluida.

Se llevaron a cabo los ensayos de retención con un aparato de Tarro de Drenaje Dinámico (DDJ). El ensayo usó el siguiente procedimiento por etapas:

- 30 1. En el momento 0 s y a una tasa de agitación de 1500 rpm, se vertió una muestra de pasta diluida (150 ml) en el interior del recipiente.
2. En el momento 10 s, se dosificó el polímero en el interior de la pasta diluida.
3. En el momento 45 s, se recogió una muestra de filtrado, 100 ml.

- 35 La cinta sinfín metálica era una cinta sinfín metálica DDJ 125P con aberturas de tamaño de malla 200. El polímero fue una poli(acrilamida) catiónica procedente de Kemira Chemicals, que es un copolímero de acrilamida y cloruro de acrililoxietiltrimetil amonio, y cuya carga es de aproximadamente 1 meq/g y un peso molecular de 7 Mg/mol (PAM 1). Las dosificaciones del polímero se indican como dosificaciones de sustancia por peso de pasta diluida en materia seca, en unidades de g/t.

- 40 Se produjo la consistencia total de las pastas papeleras y de los licores filtrados mediante filtración de la materia sólida por separado y secado en una cámara de calentamiento a una temperatura de 100-105 °C. Se obtuvieron las consistencias de carga de las pasta diluidas y de los licores filtrados mediante combustión de las muestras secas en una cámara de calentamiento a 525 °C durante 3 horas.

### Ejemplo 1

El ejemplo 1 ilustra el modo en el que actúa el silicato de metal coloidal sintético, Laponite RD, con diferentes cargas.

- 45 Los ensayos se llevaron a cabo como ensayos DDJ. Las fibras de pasta diluida consistieron en pastas papeleras de abedul y pulpa de madera blanqueada, que se usaron en la proporción de peso seco de 1:2. Las cargas comprendieron

- Carbonato de calcio precipitado, PCC, tomado en forma de suspensión desde la misma fábrica que las pastas papeleras químicas,
- 50 - Carbonato de calcio pulverizado, GCC, con el nombre comercial de Mikhart 2, fabricante Provencale S.A. y

- Dióxido de titanio, TiO<sub>2</sub>, con el nombre comercial de Kemira RDDI, fabricante Kemira Chemicals Oy. Se usó TiO<sub>2</sub> como mezcla con GCC en la proporción en peso de GCC:TiO<sub>2</sub> = 80:20.

Se usó un filtrado transparente a partir de un máquina de papel fino hasta una consistencia de 10 g/l para diluir las pasta diluidas, seguido de una dilución final con agua sometida a intercambio iónico para el ensayo de consistencia.

- 5 Se trató la carga con varias cantidades de la sustancia objeto de examen, que en estos ejemplos fue un silicato de metal coloidal y sintético siendo magnesio el catión predominante, comercializado bajo el nombre comercial de Laponite RD, fabricante Laporte (en la actualidad Rockwood). Laponite RD presenta un tamaño de partícula de aproximadamente 25 nm y un área específica (BET) de aproximadamente 400 m<sup>2</sup>/g.

- 10 Se preparó una pasta diluida por separado para cada nivel de dosificación de Laponite RD. La dosificación de polímero (PAMI) fue de 400 g/t. Se añadió Laponite RD a la carga en forma de suspensión de 0,5 %. Los ensayos son las medias de dos ensayos paralelos.

La tabla 1 muestra los resultados de los ensayos con diferentes cargas.

**Tabla 1**

Carga y resultados de retención total de pasta papelera fina con la carga tratada antes de ser añadida a la pasta diluida con varias cantidades de Laponite RD						
Carga	Laponite RD g/t (carga)	Consistencia total de pasta diluida g/l	Consistencia de carga de la pasta diluida g/l	pH de la pasta diluida	Retención de carga, %	Retención total, %
PCC	0 (referencia)	8,4	3,4	8,0	11,9	60,5
PCC	500	8,4	3,3	8,0	13,3	61,6
PCC	1000	8,3	3,4	8,1	15,9	63,1
PCC	3000	8,4	3,3	8,0	16,6	63,4
GCC	0 (referencia)	8,3	3,4	8,0	15,7	62,9
GCC	500	8,5	3,4	8,0	19,4	64,2
GCC	1000	8,5	3,3	8,0	20,0	64,3
GCC	3000	8,6	3,4	8,0	20,6	64,3
GCC	5000	8,4	3,3	8,1	20,5	64,5
GCC/TiO <sub>2</sub> 80/20	0 (referencia)	9,2	4,3	8,0		54,1
GCC/TiO <sub>2</sub> 80/20	500	9,6	4,3	8,0		58,5
GCC/TiO <sub>2</sub> 80/20	1000	9,6	4,2	8,1		61,4
GCC/TiO <sub>2</sub> 80/20	3000	9,7	4,2	8,1		63,2

- 15 Este ejemplo muestra claramente que tanto la retención de la carga como la retención total mejoran claramente con Laponite RD dosificada junto con la carga. Además, como regla, cuanto mayor es la dosificación de Laponite RD, mejor es la retención.

**Ejemplo 2**

El ejemplo 1 ilustra la actividad del silicato de metal coloidal sintético , Laponite RD, con pasta papelera mecánica

incluida en la pasta diluida.

Los ensayos se llevaron a cabo como ensayos DDJ. Se usaron dos tipos diferentes de pasta diluidas;

La pasta diluida de pH más elevado contenía pasta papelera termomecánica blanqueada con peróxido (TMP) y pasta de pulpa de madera blanqueada. Se usaron las pastas papeleras en una proporción de peso seco de 4:1.

5 Para la dilución de la pasta diluida, se tomó un filtrado transparente a partir de un máquina de fabricación de papel que operaba en condiciones neutras (pH de aproximadamente 7,5) usando pasta papelera mecánica, por medio de la cual se diluyó la pasta diluida hasta una consistencia de 10 g/l, seguido de una dilución final con agua sometida a intercambio iónico para el ensayo de consistencia.

10 La pasta diluida de pH más bajo contenía pasta papelera termomecánica blanqueada con ditionita (TMP) y pasta de pulpa de madera blanqueada. Se usaron estas pastas papeleras en una proporción de materia seca de 4:1. Para la dilución de la pasta diluida, se tomó un filtrado transparente a partir de un máquina de fabricación de papel que operaba en condiciones ácidas (pH de aproximadamente 5) usando pasta papelera mecánica, por medio de la cual se diluyó la pasta diluida hasta una consistencia de 10 g/l, seguido de una dilución final con agua sometida a intercambio iónico para el ensayo de consistencia.

15 Tanto en la pasta diluida de pH alto como en la pasta diluida de pH bajo se usó caolín como carga, comercializado bajo el nombre de Intramax. Se trató con varias cantidades de sustancia objeto de examen, que, en este ejemplo, fue un silicato de metal coloidal sintético que presentaba magnesio como catión dominante, comercializado bajo el nombre de Laponite RD, fabricante Laporte (actualmente Rockwood).

20 Se preparó una pasta diluida por separado para cada nivel de dosificación de Laponite RD. La dosificación del polímero (PAM 1) fue de 400 g/t. Se añadió Laponite RD a la carga en forma de suspensión de 0,5 %. Los ensayos son valores medios de dos ensayos paralelos.

La tabla 2 muestra los resultados de los ensayos con diferentes cargas.

**Tabla 2**

Carga y resultados de retención total de pasta diluidas que contienen pasta papelera mecánica a dos valores de pH diferentes, siendo la carga tratada con cantidades diferentes de Laponite RD antes de ser añadida a la pasta diluida.					
Laponite RD g/t (carga)	Consistencia total de pasta diluida g/l	Consistencia de carga de la pasta diluida g/l	pH de la pasta diluida	Retención de carga, %	Retención total, %
0 (referencia)	7,9	3,0	7,6	16,4	55,3
500	7,9	3,0	7,6	17,6	57,2
1000	8,0	3,0	7,6	17,7	57,4
0(referencia)	7,9	3,2	5,1	14,5	51,5
500	8,0	3,2	5,0	15,5	51,8
1000	8,0	3,2	5,0	14,9	52,1

25 Este ejemplo muestra claramente que tanto la retención de la carga como la retención total mejoran, aunque menos claramente que con la pasta papelera fina, con Laponite RD dosificada junto con la carga. Además, como regla, cuanto mayor es la dosificación de Laponite RD, mejor es la retención.

**Ejemplo 3**

30 El ejemplo 3 ilustra que las sílices coloidales y las partículas de sílice de otros tipos también actúan como un agente de mejora de la retención cuando la carga se trata como estos antes de ser añadida a la pasta diluida.

Los ensayos se llevaron a cabo como ensayos de DDJ. Las fibras de pasta diluida consistieron en pulpas de abedul y pulpas de madera blanqueadas, que se usaron en la proporción de materia seca de 1:2. La carga consistió en carbonato de calcio pulverizado, GCC, comercializado bajo el nombre de Mikhart 2, fabricante Provencale S.A.

Se diluyeron las pasta diluidas con un filtrado transparente hasta una consistencia de 10 g/l a partir de una máquina

de papel fino, seguido de una dilución final con agua sometida a intercambio iónico hasta la consistencia de ensayo. El filtrado transparente originado a partir de la misma máquina de fabricación de papel que en el ejemplo 1, pero tomado en un momento diferente, de manera que las pasta diluidas presentaron un pH de aproximadamente 8.

Se trató la carga con cantidades diferentes de sustancia objeto de examen, que en este ejemplo fueron

- 5 - se añadió bentonita, cuyo principal componente es montmorillonita, comercializado con el nombre de Altonit SF, suministrador Kemira Chemicals Oy, a la carga en forma de suspensión de 0,2 %. Altonite SF en estado seco presenta un área específica (BET) de aproximadamente 30 m<sup>2</sup>/g y de aproximadamente 400 m<sup>2</sup>/g en estado húmedo,
- 10 - se añadió sílice pirógena, con el nombre comercial de Aerosil MOX 170, fabricante Degussa, a la carga en forma de suspensión de 0,2 %. Aerosil MOX 170 presenta un tamaño de partícula de aproximadamente 15 nm y un área específica (BET) de aproximadamente 170 m<sup>2</sup>/g.
- se añadió un sol de sílice estructurado, con el nombre comercial de BMA 780, productor Akzo Nobel, a la carga en forma de sol de 3 % diluido hasta un contenido de componente activo de 8 %. El tamaño de partícula de BMA 780 no se conoce de forma exacta, no obstante, se supone que es menor que 10 nm.
- 15 - se añadió sol de sílice no estructurado, con el nombre comercial de Vinsil 515, productor Kemira Chemicals Inc., a la carga en forma de sol de 3 % diluido hasta un contenido de principio activo de 15 %. Vinsil 515 presenta un tamaño de partícula de aproximadamente 5 nm y una área específica de aproximadamente 600 m<sup>2</sup>/g.

20 Se preparó una pasta diluida por separado para cada nivel de dosificación. La dosificación del polímero (PAM 1) fue de 400 g/t. Los ensayos son valores medios de dos ensayos paralelos.

La tabla 3 recoge los resultados de ensayo.

**Tabla 3**

Carga y resultados de retención total de pasta papelera fina con la carga tratada antes de ser añadida a la pasta diluida con varias cantidades de los diferentes tipos de sílice coloidal o partículas basadas en silicato					
Sustancia añadida a la carga	Dosificación de la sustancia añadida a la carga, g/l (carga), como principio activo	Consistencia de la pasta diluida total, g/l	Consistencia de carga de la pasta diluida g/l	Retención de la carga, %	Retención total, %
Altonit SF	0 (referencia)	8,1	3,7	3,1	52,8
Altonit SF	1000	8,0	3,5	14,6	58,8
Altonit SF	3000	8,1	3,6	16,8	60,4
Altonit SF	5000	8,2	3,6	17,2	60,8
Altonit SF	10000	8,2	3,6	17,6	60,4
Aerosil MOX 170	0 (referencia)	8,1	3,7	3,1	52,8
Aerosil MOX 170	1000	7,5	3,5	10,1	54,7
Aerosil MOX 170	3000	8,0	3,6	15,1	58,9

(continuación)

Carga y resultados de retención total de pasta papelera fina con la carga tratada antes de ser añadida a la pasta diluida con varias cantidades de los diferentes tipos de sílice coloidal o partículas basadas en silicato					
Sustancia añadida a la carga	Dosificación de la sustancia añadida a la carga, g/l (carga), como principio activo	Consistencia de la pasta diluida total, g/l	Consistencia de carga de la pasta diluida g/l	Retención de la carga, %	Retención total, %
Aerosil MOX 170	5000	8,1	3,5	16,4	60,3
Aerosil MOX 170	10000	7,9	3,5	16,9	59,2
BMA 780	0 (referencia)	8,2	3,4	5,4	57,4
BMA 780	500	8,0	3,5	12,6	58,4
BMA 780	1000	7,8	3,6	15,5	58,3
BMA 780	3000	7,9	3,6	16,8	59,5
BMA 780	5000	8,0	3,6	17,7	60,7
Vinsil 515	0 (referencia)	8,2	3,4	5,4	57,4
Vinsil 515	500	7,8	3,4	10,0	56,7
Vinsil 515	1000	7,8	3,5	11,4	57,9
Vinsil 515	3000	8,0	3,5	17,3	61,3
Vinsil 515	5000	8,2	3,6	17,6	60,0

5 Este ejemplo muestra claramente que tanto la retención de la carga como la retención total mejoraron con las diferentes partículas de sílice coloidal o partículas basadas en silicato junto con la carga. Además, como regla, cuanto más elevada es la dosificación de la partícula, mejor es la retención.

#### Ejemplo 4

El ejemplo 4 muestra como varios tipos de partículas de sílice coloidal y de silicato actúan como agentes de mejora de retención cuando la carga se trata con ellas antes de ser añadida a la pasta diluida, incluso cuando la pasta diluida contiene pasta papelera mecánica.

10 Los ensayos se llevaron a cabo como ensayo de DDJ.

15 Las pastas papeleras consistieron en pasta papelera termomecánica blanqueada con peróxido (TMP) y pulpa de madera blanqueada. Se usaron estas pastas papeleras en una proporción de peso seco de 4:1. La carga fue caolín, comercializado con el nombre comercial de Intramax. Para la dilución de la pasta diluida, se tomó un filtrado transparente de la máquina de fabricación de papel que operaba en condiciones neutras (pH de aproximadamente 7,5) usando pasta papelera mecánica, por medio de la cual se diluyó la pasta diluida hasta una consistencia de 10 g/l, seguido de una dilución final con agua sometida a intercambio iónico hasta la consistencia de ensayo.

Se trató la carga con varias cantidades de sustancia objeto de examen, que fueron las mismas en este ejemplo que las descritas en el Ejemplo 3.

20 Se preparó una pasta diluida por separado para cada nivel de dosificación. La pasta diluida presentó un pH de 7,5. La dosificación del polímero (PAM 1) fue de 400 g/t. Los ensayos son valores medios de dos ensayos paralelos.

La Tabla 4 muestra los resultados de ensayo.

Tabla 4

Carga y resultados de retención total de pasta diluidas que contienen pasta papelera mecánica con la carga tratada antes de ser añadida a la pasta diluida con varias cantidades de tipos diferentes de partículas basadas en silicato coloidal					
Sustancia añadida a la carga	Dosificación de la sustancia añadida a la carga, g/l (carga), como principio activo	Consistencia de la pasta diluida total, g/l	Consistencia de carga de la pasta diluida g/l	Retención de la carga, %	Retención total, %
Altonit SF	0 (referencia)	8,0	2,5	19,4	58,0
Altonit SF	500	8,1	2,5	21,9	60,1
Aerosil MOX 170	0 (referencia)	8,0	2,5	19,4	58,0
Aerosil MOX 170	1000	7,9	2,5	21,3	60,
Aerosil MOX 170	3000	7,9	2,5	21,7	60,6
BMA 780	0 (referencia)	8,0	2,6	22,0	60,9
BMA 780	500	8,1	2,6	24,9	62,1
BMA 780	1000	8,1	2,6	26,0	62,2
Vinsil 515	0 (referencia)	8,0	2,6	22,0	
Vinsil 515	1000	8,2	2,6	22,8	
Vinsil 515	3000	8,3	2,6	23,3	

Este ejemplo muestra claramente que tanto la retención de la carga como la retención total mejoraron con las diferentes partículas de sílice coloidal o partículas basadas en silicato junto con la carga, incluso cuando la pasta diluida contenía pasta papelera mecánica. Además, como regla, cuanto más elevada es la dosificación de la partícula, mejor es la retención.

#### Ejemplo 5

El ejemplo describe como el silicato de metal de Laponite RD presenta una acción de mejora de la retención cuando los ensayos se llevan a cabo con diferente configuración de ensayo. En esta configuración, se añade la segunda parte de la carga tratada con sílice coloidal y las partículas de silicato a la pasta diluida que contiene la primera parte de la carga.

Se llevaron a cabo los ensayos de retención con un simulador de Conformador de Cinta Móvil. La pasta diluida consistió en pasta diluida alimentada al cabezal de una máquina de fabricación de papel que usa pasta papelera mecánica. Se tomó la muestra de pasta diluida justo antes de las adiciones de agente de retención. Los componentes principales de la pasta diluida a tratar fueron pasta papelera termomecánica (TMP), pulpa de madera y cargas, de los cuales el caolín formó la parte principal. La consistencia de la pasta diluida antes de las adiciones fue de 12 g/l y la pasta diluida presentó un contenido de carga en materia seca de 56 %.

Se prepararon cuatro pasta diluidas diferentes. Se añadieron cuatro suspensiones diferentes de dióxido de titanio a las pasta diluidas, aumentando la consistencia de la pasta diluida hasta 13,2 g/l. Dos de las suspensiones de dióxido de titanio se habían tratado con Laponite RD en una dosificación de 4 kg/t (carga) y dos no se habían tratado de ninguna forma. Los dióxidos de titanio fueron Kemira 920, producto Kemirca Chemicals Oy, y Kemira RDE2, productor Kemira Chemicals Oy. Se usaron estas pasta diluidas en una cantidad de 333 g por ensayo. Las pasta

diluidas presentaron un valor de pH de aproximadamente 5. Las pasta diluidas se describen con más detalle en la Tabla 5.

5 El nivel de vacío logrado mediante el paso de aire a través de la lámina fue de -25 kPa. El período de absorción eficaz fue de 250 ms. La temperatura de la pasta diluida durante los ensayos fue de 50 °C. La tasa de agitación fue de 2000 rpm. Se dosificaron los polímeros 10 s antes de filtrar sobre la red. Se midió el peso de base acondicionado de las láminas y se usó para calcular la retención total.

Los ensayos usaron como polímeros PAM 1 y PAM 2, que es una poliacrilamida catiónica que tiene una carga de aproximadamente 2 meq/g y un peso molecular de aproximadamente 5 Mg/mol, fabricante Kemira Chemicals Oy.

La Tabla 5 muestra los resultados.

10

Tabla 5

Efecto de mejora de Laponite RD sobre la retención de dióxido de titanio							
Ensayo no	Calidad de TiO <sub>2</sub>	Dosificación de Laponite RD, g/l (carga)	Polímero	Dosificación de polímero, g/t	Peso de base de lámina g/m <sup>2</sup>	Retención total, %	Proporción de TiO <sub>2</sub> de ceniza de papel, %
1	Kemira 920	0	PAM 2	400	70,9	58,1	13,4
2	Kemira 920	4000	PAM 2	400	77,8	63,7	15,6
3	Kemira 920	0	PAM 1	200	59,7	48,9	
4	Kemira 920	4000	PAM 1	200	66,5	54,5	
5	Kemira 920	0	PAM 1	400	71,3	58,4	
6	Kemira 920	4000	PAM 1	400	80,9	66,3	
7	Kemira 920	0	Sin polímero	Sin polímero	36,0	29,5	3,9
8	Kemira 920	4000	Sin polímero	Sin polímero	40,3	33,0	8,2
9	Kemira RDE2	0	PAM 2	400	75,0	61,4	14,3
10	Kemira RDE2	4000	PAM 2	400	76,9	63,0	15,0
11	Kemira RDE2	0	PAM 1	200	62,0	50,7	
12	Kemira RDE2	4000	PAM 1	200	64,4	52,7	
13	Kemira RDE2	0	PAM 1	400	75,1	61,5	
14	Kemira RDE2	4000	PAM 1	400	79,0	64,7	
15	Kemira RDE2	0	Sin polímero	Sin polímero	40,2	33,0	6,7
16	Kemira RDE2	4000	Sin polímero	Sin polímero	41,1	33,6	8,5

Los ensayos muestran que en cada momento que el dióxido de titanio contenía Laponite RD, la lámina se ha formado con un peso de base más elevado, aunque la dosificación de pasta diluida ha permanecido igual en todos los ensayos. Esto se debe al hecho de que Laponite RD ha mejorado la retención de las cargas, también de las

contenidas previamente en la pasta diluida. Cabe remarcar que Laponite RD ha mejorado la retención también en los casos en los que no se ha usado polímero de retención (ensayos comparativos 7 y 8 y 15 y 16, respectivamente).

5 La comparación de los ensayos 4-6 del ejemplo permite la evaluación de que se consigue un nivel de retención de 58,4 %, que se logra con una dosificación de PM1 de 400 g/t en la que Kemira 920 no ha sido tratado con Laponite RD, con una dosificación de PAM 1 de aproximadamente 270 g/t, cuando Kemira 920 ha sido tratado con Laponite RD. Por consiguiente, la comparación de los ensayos 12-14 permite la evaluación de que se consigue el mismo nivel de retención de 61,5 %, logrado con la dosificación de PAM 1 de 400 g/t cuando Kemira RDE 2 no ha sido tratado con Laponite RD, con una dosificación de PAM 1 de aproximadamente 350 g/t cuando Kemira RDE 2 ha sido tratado con Laponite RD.

Las láminas en las que se había determinado el contenido de dióxido de titanio de la ceniza tras someter a formación de cenizas mediante un procedimiento de fluorescencia de rayos-X mostraron un contenido de dióxido de titanio más elevado en la ceniza cada una de las veces que el dióxido de titanio contenía Laponite RD. Esto también indica el efecto de mejora de Laponite RD sobre la retención de dióxido de titanio.

15 **Ejemplo 6**

El ejemplo describe como el silicato de metal de Laponite RD presenta un efecto de mejora por un lado sobre la retención y por otro sobre la eficacia óptica.

20 Los ensayos se llevaron a cabo con un simulador de Conformador de Cinta Móvil usando los parámetros de operación descritos en el Ejemplo 5. No obstante, en este caso, la pasta diluida estaba formada por una pasta papelera de tanque de máquina tomada de una máquina de fabricación de papel usando pasta papelera mecánica y que tenía un contenido de carga de aproximadamente 25 % y por un filtrado transparente procedente de la misma máquina de fabricación de papel. Se añadieron a la pasta papelera las cargas usadas por la misma máquina de fabricación de papel, siendo caolín la parte principal, y dióxido de titanio, Kemira 920, y se tomó el caolín calcinado a partir de la misma máquina de fabricación de papel, siendo el contenido final de carga de la materia seca de pasta diluida de aproximadamente 55 %, aproximadamente 7,5 % unidades del cual fue caolín calcinado y aproximadamente 7,5 % unidades fueron dióxido de titanio.

Se mezclaron el dióxido de titanio y el caolín calcinado juntos en forma de suspensiones 30 min antes de ser añadidos a la pasta diluida. Se prepararon dos pasta diluidas, conteniendo una dióxido de titanio, a la cual se habían añadido 4 kg/t (carga) de Laponite RD, y sin adición alguna de Laponite RD a ninguna de las otras.

30 Tras la adición de carga, la consistencia de pasta diluida fue de 13,2 g/l, que se diluyó hasta la consistencia de operación de aproximadamente 10 g/l usando agua del grifo. Las pasta diluidas presentaron un valor de pH de aproximadamente 6. El polímero fue PAM 2.

La Tabla 6 muestra los resultados.

**Tabla 6**

Efecto de mejora de Laponite RD sobre la retención de dióxido de titanio y eficacia óptica				
Laponite RD junto con TiO <sub>2</sub>	Dosificación de polímero, g/l	Peso de base de la lámina acondicionada, g/m <sup>2</sup>	Brillo ISO de la lámina medido en el lado superior, %	Brillo ISO de la lámina medido sobre al cinta sinfín metálica, %
No	180	57,2	77,0	75,2
No	225	59,7	78,2	76,0
No	270	61,9	78,6	76,2
No	315	62,7	78,7	76,7
No	349	65,2	79,1	76,9
Si	124	56,7	78,1	76,3
Si	163	60,0	79,0	76,8
Si	203	62,7	79,3	77,2

Si	242	64,0	79,5	77,8
Si	282	66,7	80,1	78,2

Principalmente, los resultados todavía muestran que la misma dosificación de polímero da lugar a una lámina más pesada cuando se ha tratado el dióxido de titanio con Laponite RD. Esto se debe al efecto de mejora de Laponite RD sobre la retención de carga. El examen de las láminas muestra que el mismo nivel de base en peso da lugar a un brillo de lámina más elevado cuando el dióxido de titanio se ha tratado con Laponite RD. Esto es debido a una mayor retención de dióxido de titanio sobre la lámina bajo el efecto de Laponite RD.

### Ejemplo 7

El ejemplo 7 describe como un silicato de metal coloidal sintético, Laponite RD, presenta una acción de mejora sobre la retención de carga, incluso cuando no se usa ningún agente de retención.

Los ensayos se llevaron a cabo con ensayos DDJ de acuerdo con el principio general, no obstante, sin usar ningún polímero de retención. Las fibras de pasta diluida fueron pasta papelera de abedul y pulpa de madera blanqueada, que se usaron en una proporción de peso seco de 1:2. Las fibras fueron carbonato de calcio pulverizado, GCC, con el nombre comercial de Mikhart 2, producto Provencale S.A.

Para la solución de pasta diluida, se tomó un filtrado transparente de la máquina de papel fino hasta una consistencia de 10 g/l, seguido de una dilución final con agua sometida a intercambio iónico hasta la consistencia de ensayo.

Los ensayos se llevaron a cabo con dos pasta diluidas que de otro modo eran idénticas, exceptuando que la carga de una pasta diluida se pre-trató con la sustancia examinada antes de añadir la carga a la pasta diluida. Se trató la carga con silicato de metal coloidal sintético, siendo magnesio el catión predominante, comercializado con el nombre de Laponite RD, productor Laporte (actualmente Rockwood). Laponite RD presenta un tamaño de partícula de aproximadamente 25 nm y un área específica (BET) de aproximadamente 400 m<sup>2</sup>/g. Se usó Laponite RD en una cantidad de 3 kg/t (carga).

La Tabla 7 recoge los resultados de ensayo con diferentes cargas. Los resultados de ensayos son valores medios de dos ensayos paralelos.

**Tabla 7** Resultados de ensayo y retención total en pasta papelera fina con la carga tratada con Laponite RD antes de ser añadida a la pasta diluida

Laponite RD, g/t (carga)	Consistencia total de pasta diluida, g/l	Consistencia de carga de pasta diluida, g/l	pH de pasta diluida	Retención de carga, %	Retención total, %
0 (referencia)	7,9	3,1	8,0	4,4	57,2
3000	7,9	3,2	8,0	16,1	43,9

Este ejemplo indica claramente que tanto la retención de carga como la retención total se mejoraron de manera indistinta con Laponite RD dosificado junto con la carga, aunque los ensayos no usaran ningún polímero de retención.

### Ejemplo 8

El ejemplo 8 es una comparación entre el uso de micropartículas de acuerdo con la invención y de acuerdo con la técnica anterior.

Los ensayos se llevaron a cabo como ensayos DDJ de acuerdo con el principio general, no obstante, con la siguiente dosificación usada como secuencia de dosificación:

1. En el momento 0 s y a una tasa de agitación de 1.500 rpm, se vertió una muestra de pasta diluida (500 ml) en el interior del recipiente.
2. En el momento 10 s, se dosificó una sustancia química ANN1 en el interior de la pasta diluida.
3. En el momento 35 s, se dosificó una sustancia química ANN2 en el interior de la pasta diluida.
3. En el momento 45 s, se recogió una muestra de filtrado de 100 ml.

En el procedimiento de la técnica anterior, se añadió la micropartícula a la pasta diluida en ANNS posición de dosificación en forma de suspensión de 0,4 %.

La fibras de pasta diluida consistieron en pasta papelera de abedul y pulpa de madera blanqueada, que se usaron en una proporción de peso seco de 1:2. Las cargas fueron carbonato de calcio pulverizado, GCC, con el nombre comercial de Mikhart 2, productor Provencale S.A.

5 Para la solución de pasta diluida, se tomó un filtrado transparente a partir de la máquina de papel fino hasta una consistencia de 10 g/l, seguido de dilución final con agua sometida a intercambio iónico hasta la consistencia de ensayo.

10 Los ensayos se llevaron a cabo con dos pasta diluidas que por otra parte fueron idénticas, exceptuando que la carga de una pasta diluida se pre-trató con la sustancia examinada antes de añadir la carga a la pasta diluida. Se trató la carga con silicato de metal coloidal, siendo magnesio el catión predominante, comercializado con el nombre de Laponite RD, productor Laporte RD (actualmente Rockwood). Laponite RD presenta un tamaño de partícula de aproximadamente 25 nm y un área específica (BET) de aproximadamente 400 m<sup>2</sup>/g. Se usó Laponite RD en una cantidad de 3 kg/t (carga).

Los resultados de ensayo con dos modos de uso de las micropartículas se recogen en la Tabla 8. Los resultados de ensayo son valores medios de dos ensayos paralelos.

**Tabla 8** Resultados de retención de carga y retención total en la pasta papelera fina, con la micropartícula usada de acuerdo con la invención y de acuerdo con la técnica anterior

Laponite RD, g/t (carga)	Sustancia química ANN1	Dosificación de ANN1, g/t de pasta diluida seca	Sustancia química ANN2	Dosificación de ANN2, g/t de pasta diluida seca	Consistencia total de pasta diluida, g/t	Consistencia de carga de pasta diluida, g/l	pH de pasta diluida	Retención de carga, %	Retención total, %
0 (técnica anterior)	PAM 1	200	Laponite RD	1200*)	7,9	3,1	8,0	4,7	58,0
0	PAM 1	300	Laponite RD	1200	7,9	3,1	8,0	16,1	61,9
0	PAM 1	400	Laponite RD	1200	7,9	3,1	8,0	21,3	67,2
3000 (Invención)	-	-	PAM 1	200	7,9	3,2	8,0	18,2	64,1
3000	-	-	PAM 1	300	7,9	3,2	8,0	19,8	66,9
3000	-	-	PAM 1	400	7,9	3,2	8,0	26,6	67,5

\*) corresponde a la dosificación de 3.000 g/t (de carga) dosificados directamente en el interior de la carga con la proporción de carga/fibra usada en los ensayos

Cuando se comparan mutuamente los resultados de los ensayos con las mismas cantidades de polímero de retención, este ejemplo muestra claramente que el uso de la micropartícula de Laponite RD de acuerdo con la invención resulta más ventajoso que el procedimiento de la técnica anterior.

**Ejemplo 9**

- 5 El ejemplo 9 es una comparación entre el uso de las micropartículas de acuerdo con la invención y de acuerdo con la técnica anterior. El ejemplo usó una micropartícula diferente que la del ejemplo 8.

10 Los ensayos se llevaron a cabo como ensayos DDJ como en el ejemplo 8, no obstante, la micropartícula del procedimiento de la técnica anterior fue bentonita, cuyo principal componente es montmorillonita, con el nombre comercial de Altonit SF, suministrador Kemira Chemicals Oy. Altonit SF en estado seco presenta un área específica (BET) de aproximadamente 30 m<sup>2</sup>/g y de aproximadamente 400 m<sup>2</sup>/g en estado húmedo.

En el procedimiento de la técnica anterior, se añadió la micropartícula a la pasta diluida en el punto de dosificación de ANN2 en forma de suspensión de 0,5 %.

La tabla 9 muestra los resultados de ensayo. Los resultados de ensayo son valores medios de dos ensayos paralelos.

**Tabla 9** Resultados de retención de carga y retención total en la pasta papelera fina, con la micropartícula usada de acuerdo con la invención y de acuerdo con la técnica anterior

Laponite RD, g/t (carga)	Sustancia química ANN1	Dosificación de ANN1, g/t de pasta diluida seca	Sustancia química ANN2	Dosificación de ANN2, g/t de pasta diluida seca	Consistencia total de pasta diluida, g/t	Consistencia de carga de pasta diluida, g/l	pH de pasta diluida	Retención de carga, %	Retención total, %
0 (técnica anterior)	PAM 1	200	Altonit SF	1000	7,9	3,1	8,0	10,1	59,6
0	PAM 1	300	Altonit SF	1000	7,9	3,1	8,0	17,0	63,5
3000 (invención)	-	-	PAM 1	200	7,9	3,2	8,0	18,2	64,1
3000	-	-	PAM 1	300	7,9	3,2	8,0	19,8	66,9

Este ejemplo también muestra claramente que el uso de micropartículas de acuerdo con la invención resulta el más ventajoso de los dos procedimientos.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la fabricación de papel, en el que una carga se pre-trata con partículas coloidales inorgánicas mediante la combinación de una suspensión acuosa o un sol de partículas coloidales inorgánicas y una suspensión de carga acuosa, se combina la suspensión acuosa obtenida con una suspensión acuosa que contiene fibras de celulosa para formar una pasta diluida, se trata la pasta diluida obtenida al menos con un agente de retención catiónico, y se filtra la pasta diluida tratada y se seca en forma de papel, **que se caracteriza porque** la carga se pre-trata con partículas coloidales aniónicas que presentan un tamaño medio de partícula en agua menor que 100 nm.
- 10 2. El procedimiento definido en la reivindicación 1, **que se caracteriza porque** la carga se trata con partículas coloidales aniónicas de manera que la superficie de las partículas de carga consista al menos parcialmente en partículas coloidales aniónicas.
3. El procedimiento definido en la reivindicación 2, **que se caracteriza porque** las partículas coloidales aniónicas consisten en silicato sintético y/o hectorita.
- 15 4. El procedimiento definido en la reivindicación 2, **que se caracteriza porque** las partículas coloidales aniónicas consisten en esmectita o en silicato (bentonita) basado en montmorillonita.
5. El procedimiento definido en la reivindicación 2, **que se caracteriza porque** las partículas coloidales aniónicas consisten en sol de sílice coloidal y/o poli(ácido silícico).
- 20 6. El procedimiento definido en la reivindicación 2 ó 3, **que se caracteriza porque** las partículas coloidales aniónicas consisten en silicato de metal alcalino que pertenece a silicatos sintéticos y que preferentemente presentan magnesio como catión predominante.
7. El procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza porque** las partículas coloidales aniónicas presentan un diámetro medio de partícula dentro del intervalo de 1-80 nm, preferentemente dentro del intervalo de 1-50 nm, de la manera más ventajosa dentro del intervalo de 1-25 nm.
- 25 8. El procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza porque** el polvo formado por partículas coloidales aniónicas presenta un área específica (BET) dentro del intervalo de 30-1.000 m<sup>2</sup>/g, preferentemente dentro del intervalo de 100-1.000 m<sup>2</sup>/g.
9. El procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza porque** la carga se pre-trata con partículas coloidales aniónicas en una cantidad que varía dentro del intervalo de 50-10.000 g/t, preferentemente dentro del intervalo de 500-5.000 g/t, calculado sobre la cantidad total de carga seca.
- 30 10. El procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza porque** la cantidad de carga total que se pretende para la pasta diluida se pre-trata con partículas coloidales aniónicas.
11. El procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza porque** únicamente una parte de la cantidad de carga que se pretende para la pasta diluida se pre-trata con partículas coloidales aniónicas, mientras que la otra parte preferentemente es una suspensión acuosa de celulosa.
- 35 12. El procedimiento definido en la reivindicación 11, **que se caracteriza porque** la proporción en peso de partículas coloidales aniónicas en el peso total de estas partículas y la parte pre-tratada de la cantidad de carga se encuentran dentro del intervalo de 0,5-20 kg/t, preferentemente dentro del intervalo de 1-10 kg/t.
- 40 13. El procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza porque** la suspensión o el sol de partículas coloidales aniónicas presenta una concentración de 0,5-30 %, preferentemente de 1-10 %.
14. El procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza porque** la carga es una sustancia aniónica en forma de partículas.
- 45 15. El procedimiento definido en la reivindicación 14, **que se caracteriza porque** la sustancia aniónica en forma de partículas se escoge entre el grupo que comprende caolín, caolín calcinado, carbonato de calcio, talco, dióxido de titanio, sulfato de calcio, silicato sintético y cargas de hidróxido de aluminio y mezclas de éstos.
16. El procedimiento definido en la reivindicación 15, **que se caracteriza porque** la sustancia aniónica en forma de partículas es dióxido de titanio.
- 50 17. El procedimiento definido en la reivindicación 16, **que se caracteriza porque** el dióxido de titanio presenta un diámetro medio de partículas dentro del intervalo de 150-350 nm, de manera más ventajosa de aproximadamente 200 nm.
18. El procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza porque** la

cantidad total de carga representa de 10-60 %, preferentemente de 20-50 %, de la cantidad total de peso seco de la pasta diluida.

19. El procedimiento definido en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza porque** la suspensión de carga acuosa presenta una concentración de 5-70 %, preferentemente de 20-50 %.
- 5 20. El procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza porque** la celulosa de la suspensión acuosa de celulosa procede de pasta papelera química, mecánica o quimio-mecánica, fibras recicladas o una mezcla de éstas.
21. El procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza porque** la suspensión acuosa de celulosa presenta una consistencia dentro del intervalo de 1-50 g/l, preferentemente dentro del intervalo de 5-15 g/l.
- 10 22. El procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza porque** la suspensión acuosa se combina con una suspensión acuosa de celulosa para formar una pasta diluida que presenta una consistencia total dentro del intervalo de 3-20 g/l, preferentemente de 5-15 g/l, de la manera más ventajosa de 7-13 g/l.
- 15 23. El procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza porque** el agente de retención catiónico es un polímero catiónico que presenta un peso molecular de al menos 500.000 g/mol, preferentemente de al menos 1.000.000 g/mol.
24. El procedimiento definido en la reivindicación 23, **que se caracteriza porque** el polímero catiónico es almidón catiónico o un copolímero de acrilamida y un comonomero catiónico.
- 20 25. El procedimiento definido en la reivindicación 24, **que se caracteriza porque** el copolímero de acrilamida y el comonomero catiónico son un copolímero de acrilamida y cloruro de acrilolioxietiltrimetil amonio que presentan preferentemente un peso molecular por encima de 500.000 g/mol.
26. El procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones 23-25, **que se caracteriza porque** la cantidad de polímero catiónico se encuentra dentro del intervalo de 25-10.000 g/t, preferentemente dentro del intervalo de 50-1.000 g/t de materia seca de dicha pasta diluida.
- 25 27. El procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza porque** la pasta diluida se trata con partículas coloidales aniónicas, que pueden ser idénticas o diferentes de dichas partículas coloidales aniónicas usadas para el pre-tratamiento de la carga.
28. El procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza porque** la pasta diluida se filtra a través de una cinta sinfín metálica de acero que presenta un tamaño de aberturas de malla de 100-300 para formar papel.
- 30 29. El procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza por** el uso de otros agentes de mejora del papel, preferentemente otras sustancias químicas de retención y aglutinantes de tamaño, colorante y fibra.
- 35 30. El procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza porque** el dióxido de titano se pre-trata con silicato de metal coloidal que pertenece a silicatos sintéticos y que presentan magnesio como metal predominante y un diámetro medio de partícula dentro del intervalo de 1-25 nm.
- 40 31. El uso de partículas coloidales aniónicas que presentan un tamaño medio de partícula en agua menor que 100 nm en la fabricación de papel para el pre-tratamiento de la carga antes de la adición de la carga al interior de una suspensión acuosa que contiene fibras de celulosa, combinándose dichas partículas coloidales aniónicas en forma de suspensión acuosa o de sol con una suspensión acuosa de carga, seguido de la adición de la carga al interior de una suspensión acuosa que contiene fibras de celulosa para formar una pasta diluida y el tratamiento de dicha pasta diluida con al menos un agente de retención catiónico.