

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 574 007**

51 Int. Cl.:

**D21H 17/68** (2006.01)

**D21H 17/25** (2006.01)

**D21H 23/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2005 E 05752686 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 1778916**

54 Título: **Material de carga para procedimiento de fabricación de papel**

30 Prioridad:

**22.06.2004 EP 04445072**

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

**14.06.2016**

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL N.V. (100.0%)  
P.O. BOX 9300  
6800 SB, ARNHEM, NL**

72 Inventor/es:

**SANNE, ERIK;  
ANDERSSON, KJELL y  
NYANDER, JOHAN**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 574 007 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

Material de carga para procedimiento de fabricación de papel

5 La presente invención se refiere a un material de carga que comprende arcilla y derivado de celulosa. La invención se refiere adicionalmente a un método para fabricar el material de carga, el uso del material de carga en la fabricación de papel, un procedimiento para fabricar papel en el que usa el material de carga como aditivo así como un papel que comprende el material de carga.

### Antecedentes de la invención

10 En la producción de papel con carga, es alimentada una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas, materiales de carga y aditivos, denominada soporte, a la caja formadora que expulsa el soporte sobre un alambre formador. Se purga agua del soporte a través del alambre formador de manera que se forma una banda húmeda de papel sobre el alambre, y la banda es adicionalmente deshidratada y secada en la sección de secado de la máquina de papel.

15 El papel con elevado contenido de carga es una tendencia establecida en la industria papelera no solamente debido al ahorro en el uso disminuido de fibra sino debido también a la calidad mejorada del producto, como una mayor opacidad y una mejor capacidad de impresión. Para un papel supercalandrado (papel SC) y muchas calidades de papel que contienen fibras mecánicas, la arcilla de caolín es el material de carga más comúnmente usado. Las partículas de arcilla tienen una forma de laminillas o placas y en el calandrado las laminillas están uniformemente orientadas, proporcionando un brillo o suavidad elevados al papel. La cantidad de material de carga puede ser tan elevada como 30% o más.

20 Un grado elevado de material de carga provoca una disminución en la resistencia del papel así como formación de pelusas y polvo. Una regla general para el uso del material de carga en papel es que un aumento de 10% en el contenido de material de carga disminuye la resistencia en 20%. Se producen problemas con la formación de pelusa y polvo a medida que los fragmentos de fibras y materiales de carga no están apropiadamente unidos en el papel. Esto puede proporcionar un problema específico en la impresión rotativa de papel SC, denominado puntos perdidos, cuando se pierde tinta en puntos en la impresión.

25 La adición de un agente aglutinante puede aumentar la resistencia del papel así como disminuir la formación de pelusa y polvo. Entre otros materiales, ha sido usado almidón como un agente aglutinante. Sin embargo, en la fabricación de papel SC, el calandrado del papel se hace a una carga de 100-350 kN/m. El almidón hace que el papel sea quebradizo y se puede romper a estas cargas elevadas. El almidón hace también que el papel sea más denso ya antes del calandrado. Por lo tanto, no se usa almidón o solo pequeñas adiciones (1-2 kg/tonelada de papel seco) en la fabricación de papel SC.

30 La CMC convencional es añadida a veces al extremo húmedo como un aditivo de resistencia. Sin embargo, entonces el problema es que la deshidratación se ralentiza considerablemente. Puede ser usada una tercera posibilidad con aditivos de resistencia sintéticos, pero a menudo son bastante caros.

35 Para todas las calidades de papel con elevados contenidos de material de carga, la resistencia del papel, el purgado y la retención de material de carga son cuestiones importantes. A veces se añade apresto, y entonces el consumo de apresto es mayor cuando se aumentan los contenidos de material de carga y/o cuando no se usa almidón.

40 En documento EP 758695 A2 describe una lámina dispersable en agua y un cigarrillo que usa la lámina. La lámina comprende un papel de base resoluble en agua hecha de materias primas fibrosas y una capa de revestimiento dispersable en agua que contiene polímeros solubles en agua y un compuesto alcalino. El papel de base resoluble en agua se fabrica a partir de una mezcla de fibras dispersables en agua y ácido fibroso de carboximetil-celulosa o ácido fibroso de carboxietil-celulosa.

45 El documento US 5.759.346 describe un método para mejorar la resistencia y reducir la formación de pelusa y polvo en la producción de papel tisú. El material de carga es una arcilla de caolín que ha sido pre-tratada con un almidón catiónico.

El documento WO 01/86067 describe un método para pre-tratar un material de carga con un polímero hidrófobo, que es un polímero sintético que comprende monómeros de acrilato y estireno. El uso del material de carga pretratado mejora la resistencia en húmedo y reduce la formación de pelusa del papel.

50 Adicionalmente, el documento WO 95/13324 se refiere a carbonato de calcio tratado con un derivado de celulosa como carboximetil-celulosa de sodio ("CMC") que tiene un grado de sustitución de 0,70. Dicho carbonato de calcio tratado es usado como material de carga en suspensiones alcalinas de fabricación de papel con lo que se aumenta el brillo del papel.

Hay todavía una necesidad de un material de carga que proporcione un procedimiento mejorado de fabricación de papel y mejores propiedades del papel producido. Se desearía proporcionar un material de carga que haga posible

la producción de papel con elevado contenido de carga que muestre excelentes propiedades de impresión y mecánicas. Sería deseable también proporcionar un material de carga que sea compatible con los adyuvantes de purgado y retención y que conduzca así a un buen purgado, retención y funcionamiento de la máquina de papel. Sería también deseable proporcionar un procedimiento simple y eficaz para producir un material de carga que muestre las características anteriores.

### Sumario de la invención

La presente invención se refiere generalmente a un material de carga que comprende arcilla y derivado de celulosa. La presente invención se refiere generalmente de forma adicional a un material de carga que comprende arcilla y derivado de carboximetil-celulosa. La presente invención se refiere también generalmente a un método para fabricar el material de carga mezclando arcilla con un derivado de celulosa, el uso del material de carga como un aditivo en la fabricación de papel así como papel que contiene el material de carga. La invención se refiere generalmente de forma adicional a un procedimiento de fabricación de papel en el que el material de carga es introducido en una suspensión celulósica acuosa.

Más específicamente, la invención se refiere a un material de carga que comprende arcilla y un derivado de celulosa que tiene un grado de sustitución de grupos aniónicos netos de 0,05 hasta 0,65 y que contiene grupos catiónicos. La invención se refiere también a un material de carga que comprende arcilla y un derivado de celulosa que tiene un grado de sustitución de grupos carboxialquilo de 0,05 a 0,65 y que contiene grupos catiónicos. La invención se refiere adicionalmente a un método para producir un material de carga que comprende mezclar arcilla con un derivado de celulosa que tiene un grado de sustitución de grupos iónicos netos de 0,05 a 0,65 y que contiene grupos catiónicos. La invención se refiere también a un método para producir un material de carga que comprende mezclar arcilla con un derivado de celulosa que tiene un grado de sustitución de grupos carboxialquilo de 0,05 a 0,65 y que contiene grupos catiónicos. La invención se refiere adicionalmente a un material de carga que puede ser obtenido mediante estos métodos. La invención se refiere adicionalmente a un procedimiento de fabricación de papel que comprende proporcionar una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas, introducir en la suspensión un material de carga que comprende arcilla y derivado de celulosa que tiene un grado de sustitución de grupos iónicos netos de 0,05 a 0,65 y que contiene grupos catiónicos y deshidratar la suspensión para formar una banda o lámina de papel. La invención se refiere también a un procedimiento de fabricación de papel que comprende proporcionar una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas, introducir en la suspensión un material de carga que comprende arcilla y derivado de celulosa que tiene un grado de sustitución de grupos carboxialquilo de 0,05 a 0,65 y que contiene grupos catiónicos, y deshidratar la suspensión para formar una banda o lámina de papel. En el procedimiento de fabricación de papel, el material de carga puede ser introducido en la suspensión celulósica añadiendo la arcilla y el derivado de celulosa separadamente o conjuntamente en forma de una única composición.

### Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un nuevo material de carga que es adecuado para ser usado en la fabricación de papel. Se ha encontrado sorprendentemente que el material de carga según la invención hace posible reducir algo los problemas asociados con los materiales de carga comúnmente usados en la fabricación de papel e incorporados en el papel. Más específicamente, empleando el material de carga de esta invención en procedimientos de fabricación de papel es posible reducir la formación de pelusa y polvo del papel y proporcionar un papel con excelentes propiedades de impresión y mecánicas. Otras ventajas mostradas por la presente invención incluyen una deshidratación buena y/o mejorada y retención de partículas finas, lo que conduce a ventajas en términos de funcionamiento de la máquina de papel.

Cuando se usa el material de carga en la fabricación de papel SC y papel de periódicos, se ha observado que la presente invención hace posible reducir la formación de pelusa y polvo del papel sin afectar adversamente a las propiedades mecánicas del papel producido y sin disminuir la deshidratación y la retención de partículas finas y material de carga en el procedimiento de fabricación de papel.

Según la presente invención, se ha observado que el material de celulosa puede ser mezclado y ser adsorbido más eficazmente o unido a la superficie de arcilla durante un procedimiento sencillo. El material de carga de la invención puede ser considerado como un material de carga modificado o material de carga tratado con derivado de celulosa.

Según la presente invención, se ha encontrado que se pueden obtener muy buenos resultados añadiendo la arcilla y el derivado de celulosa a una suspensión celulósica junto con una forma previamente mezclada o previamente tratada. El pretratamiento de la arcilla con el derivado de celulosa proporciona una forma conveniente de tratar separadamente solamente un componente de la suspensión celulósica para producir un material de carga modificado, que puede ser usado en lugar de los materiales de carga convencionales o sustituirlos parcialmente. Aunque no se desean vinculaciones teóricas, se cree que el derivado de celulosa es adsorbido a la arcilla cuando se mezclan los componentes, y que la adsorción puede tener lugar también in situ en la suspensión celulósica cuando se añaden separadamente los componentes.

El material de carga según la invención comprende una arcilla y un derivado de celulosa. Ejemplos de arcillas adecuadas incluyen las que tienen una forma de laminillas o placas. Ejemplos de arcillas adecuadas incluyen talco,

hidrotalcita, caolín, arcilla calcinada, bentonita o sus mezclas, preferentemente caolín, arcilla calcinada o talco, lo más preferentemente caolín y arcilla calcinada. Ejemplos de arcillas adecuadas incluyen las que tienen un área superficial específica en el intervalo de 2 m<sup>2</sup>/g a 800 m<sup>2</sup>/g, adecuadamente de 2 m<sup>2</sup>/g a 600 m<sup>2</sup>/g, lo más preferentemente de 5 m<sup>2</sup>/g a 20 m<sup>2</sup>/g. El tamaño de partículas es habitualmente es de 0,1 µm a 50 µm, preferentemente de 0,1 µm a 5 µm y, lo más preferentemente de 0,8 µm a 3 µm.

La arcilla de caolín natural tiene la fórmula química Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Las arcillas de caolín incluyen los denominados silicatos de aluminio 1:1 dioctaédricos. La arcilla de caolín tiene habitualmente un tamaño de partículas de 1 µm a 5 µm, preferentemente de 1 µm a 3 µm. La arcilla de caolín tiene habitualmente un área superficial de 3 m<sup>2</sup>/g a 10 m<sup>2</sup>/g, adecuadamente de 5 m<sup>2</sup>/g a 8 m<sup>2</sup>/g.

La arcilla calcinada tiene la fórmula Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>. La arcilla calcinada tiene habitualmente un área superficial específica de 10 m<sup>2</sup>/g a 20 m<sup>2</sup>/g, adecuadamente de 15 m<sup>2</sup>/g a 17 m<sup>2</sup>/g. La arcilla calcinada tiene habitualmente un tamaño de partículas en el intervalo de 0,8 µm a 4 µm, preferentemente de 0,8 µm a 2 µm.

El material de carga según la invención comprende adicionalmente un derivado de celulosa. Es preferido que el derivado de celulosa sea soluble en agua o al menos parcialmente soluble en agua o dispersable en agua, preferentemente soluble en agua o al menos parcialmente soluble en agua. El derivado de celulosa es iónico. El derivado de celulosa puede ser catiónico o anfótero, preferentemente anfótero. Ejemplos de derivados de celulosa adecuados incluyen éteres de celulosa, por ejemplo, éteres de celulosa anfóteros. El derivado de celulosa tiene grupos iónicos o con carga o sustituyentes. Ejemplos de grupos iónicos adecuados incluyen aniónicos y catiónicos. Ejemplos de grupos aniónicos incluyen grupos carboxilato, por ejemplo, carboxilalquilo, sunfonato, por ejemplo, sulfoalquilo, fosfato y fosfonato, en los que el grupo alquilo puede ser metilo, etilo, propilo y sus mezclas, adecuadamente metilo. Adecuadamente el derivado de celulosa contiene un grupo aniónico que comprende un grupo carboxilato, por ejemplo, un grupo carboxilalquilo. El contraión del grupo aniónico es habitualmente un metal alcalino o metal alcalinotérreo, adecuadamente sodio.

Ejemplos de grupos catiónicos adecuados de derivados de celulosa según la invención incluyen sales de aminas, adecuadamente sales de aminas terciarias y grupos amonio cuaternario, preferentemente grupos amonio cuaternario. Los sustituyentes unidos al átomo de nitrógeno de aminas y grupos amonio cuaternario pueden ser iguales o diferentes y se pueden seleccionar entre grupos alquilo, cicloalquilo y alcoxilalquilo y uno, dos o más de los sustituyentes conjuntamente con el átomo de nitrógeno pueden formar un anillo heterocíclico. Los sustituyentes independientemente unos de otros comprenden habitualmente de 1 a 24 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono. El nitrógeno del grupo catiónico puede estar unido a la celulosa o derivado de la misma por medio de una cadena de átomos que comprende adecuadamente átomos de carbono e hidrógeno y, opcionalmente, átomos de O y/o N. Habitualmente la cadena de átomos es un grupo alquilenoxi con 2 a 18 y, adecuadamente, 2 a 8 átomos de carbono, opcionalmente interrumpida o sustituida uno o más heteroátomos, por ejemplo, O o N como un grupo alquilenoxi o un grupo hidroxipropileno. Los derivados de celulosa preferidos que contienen grupos catiónicos incluyen los obtenidos haciendo reaccionar celulosa o un derivado de la misma con un agente de cuaternización seleccionado entre cloruro de 2,3-epoxipropil-trimetil-amonio, cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil-trimetil-amonio y sus mezclas.

Los derivados de celulosa de esta invención pueden contener grupos no iónicos como grupos alquilo o hidroxialquilo, por ejemplo, hidroximetilo, hidroxietilo, hidroxipropilo, hidroxibutilo y sus mezclas, por ejemplo, hidroxietil-metilo, hidroxipropil-metilo, hidroxibutil-metilo, hidroxietil-etilo, hidroxipropilo y similares. En una realización preferida de la invención, el derivado de celulosa contiene tanto grupos iónicos como grupos no iónicos.

Ejemplos de derivados de celulosa adecuados según la invención incluyen carboxil-celulosas, por ejemplo, carboxilmetil-celulosa, carboxietil-celulosa, carboxilpropil-celulosa, sulfoetil-carboxilmetil-celulosa, carboxilmetil-hidroxietil-celulosa ("CM-HEC"), carboxilmetil-celulosa en la que la celulosa está sustituida con uno o más sustituyentes no iónicos, preferentemente carboxilmetil-celulosa ("CMC"). Ejemplos de derivados de celulosa adecuados y métodos para su fabricación incluyen los descritos en la patente de EE.UU. nº 4.940.785, que se incorpora como referencia a la presente memoria descriptiva.

Los términos "grado de sustitución" o "DS", como se usan en la presente memoria descriptiva, significan el número de sitios de anillos sustituidos de anillos de beta-anhidroglucosa del derivado de celulosa. Como hay tres grupos hidroxilos en cada anillo de anhidroglucosa de la celulosa que están disponibles para una sustitución, el valor máximo de DS es 3,0. Según una realización de la invención, el derivado de celulosa tiene un grado de sustitución de grupos iónicos netos ("DS<sub>NI</sub>") de 0,05 a 0,65, es decir, el derivado de celulosa tiene un grado medio de sustitución iónica neta por unidad de glucosa de 0,05 a 0,65. La sustitución iónica neta puede ser aniónica neta o catiónica neta. Cuando la sustitución iónica neta es aniónica neta, hay un exceso neto de grupos aniónicos (grupos aniónicos netos = el número medio de grupos aniónicos menos el número medio de grupos catiónicos por unidad de glucosa) y DS<sub>NI</sub> es igual al grado de sustitución de grupos aniónicos netos ("DS<sub>NA</sub>"). Cuando la sustitución iónica neta es catiónica neta, hay un exceso neto de grupos catiónicos (grupos catiónicos netos = el número medio de grupos catiónicos menos el número medio de grupos aniónicos, si los hay, por unidad de glucosa) y DS<sub>NI</sub> es igual al grado de sustitución de grupos catiónicos netos ("DS<sub>NC</sub>"). Según otra realización preferida de la invención, el derivado de celulosa tiene un grado de sustitución de grupos carboxilalquilo ("DS<sub>CA</sub>") de 0,05 a 0,65, es decir, el derivado de

celulosa tiene un grado medio de sustitución de carboxialquilo por unidad de glucosa de 0,05 a 0,65. Los grupos carboxialquilo son adecuadamente grupos carboximetilo y entonces el  $DS_{CA}$  referido en la presente memoria descriptiva es igual al grado de sustitución de grupos carboximetilo (" $DS_{CM}$ "). Según estas realizaciones de la invención,  $DS_{NI}$ ,  $DS_{NA}$ ,  $DS_{NC}$  y  $DS_{CA}$  independientemente unos de otros son habitualmente hasta 0,60, adecuadamente hasta 0,50, preferentemente hasta 0,45 y más preferentemente hasta 0,40, mientras que  $DS_{NI}$ ,  $DS_{NA}$ ,  $DS_{NC}$  y  $DS_{CA}$  independientemente unos de otros son 0,10 y, más preferentemente al menos 0,15. Los intervalos de  $DS_{NI}$ ,  $DS_{NA}$ ,  $DS_{NC}$  y  $DS_{CA}$  independientemente unos de otros son habitualmente de 0,05 a 0,60, adecuadamente de 0,05 a 0,50, preferentemente de 0,10 a 0,45 y más preferentemente de 0,15 a 0,40.

Los derivados de celulosa que son anfóteros tienen habitualmente un grado de sustitución aniónica (" $DS_A$ ") en el intervalo de 0,01 a 1,0 en la medida en que  $DS_{NI}$  y  $DS_{NA}$  son como se definen en la presente memoria descriptiva; desde 0,05, preferentemente desde 0,10 y más preferentemente desde 0,15 y adecuadamente hasta 0,75, preferentemente hasta 0,5 y más preferentemente hasta 0,4. Los derivados de celulosa que son catiónicos o anfóteros pueden tener un grado de sustitución catiónica (" $DS_{NCI}$ ") en el intervalo de 0,01 a 1,0 en la medida en que  $DS_{NI}$  y  $DS_{NC}$  son como se definen en la presente memoria descriptiva. Adecuadamente desde 0,02, preferentemente desde 0,03 y más preferentemente desde 0,05 y adecuadamente hasta 0,75, preferentemente hasta 0,5 y, más preferentemente, hasta 0,4. Los grupos catiónicos son adecuadamente grupos amonio cuaternario y entonces  $DS_C$  referido en la presente memoria descriptiva es igual al grado de sustitución de grupos amonio cuaternario (" $DS_{QN}$ "). Para derivados de celulosa anfóteros de esta invención  $DS_A$  o  $DS_C$  pueden ser naturalmente mayores que 0,65 en la medida en que  $DS_{NA}$  y  $DS_{NC}$  son, respectivamente, como se definen en la presente memoria descriptiva. Por ejemplo, si  $DS_A$  es 0,75 y  $DS_C$  es 0,15, entonces  $DS_{NA}$  es 0,60.

Ejemplos de derivados de celulosa adecuados que tienen grados de sustitución como se definió anteriormente incluyen los derivados de carboxialquil-celulosa  $DS$  de baja solubilidad en agua. Los derivados de celulosa solubles en agua tienen adecuadamente una solubilidad de al menos 85% en peso, basado en el peso total del derivado de celulosa seco, en una solución acuosa, preferentemente al menos 90% en peso, más preferentemente al menos 95% en peso y, lo más preferentemente, al menos 98% en peso.

El derivado de celulosa tiene habitualmente un peso molecular medio que es al menos de 20.000 daltones, preferentemente al menos 50.000 daltones y el peso molecular medio es habitualmente hasta 1.000.000 daltones, preferentemente hasta 500.000 daltones.

Preferentemente, en el material de carga según la invención, el derivado de celulosa está al menos en parte adsorbido o unido a la arcilla. Adecuadamente, al menos 10% en peso, preferentemente al menos 30% en peso, más preferentemente al menos 45% en peso y lo más preferentemente al menos 60% en peso del derivado de celulosa está adsorbido o unido a la arcilla.

El material de carga según la invención tiene habitualmente un contenido de arcilla de al menos 0,0001% en peso; el contenido de arcilla puede ser desde 0,0001 hasta 99,5% en peso, adecuadamente de 0,1 a 90% en peso y, preferentemente, de 60 a 80% en peso, basado en el peso de los sólidos del material de carga, es decir, basado en el peso seco del material de carga. El material de carga tiene habitualmente un contenido de derivado de celulosa de al menos 0,01% en peso; el contenido derivado de celulosa puede ser desde 0,01 hasta 30% en peso, adecuadamente de 0,1 a 20% en peso y, preferentemente, de 0,3 a 10% en peso, basado en los sólidos del material de carga.

El material de carga según la invención puede ser suministrado en forma de un material sólido que puede estar esencialmente exento de agua. Puede ser suministrado también en forma de una composición acuosa. El contenido de fase acuosa, o agua, puede variar dentro de amplios límites, dependiendo del método de producción y el uso previsto.

La presente invención se refiere también a un método para fabricar un material de carga que comprende mezclar un derivado de celulosa, por ejemplo, uno cualquiera de los derivados de celulosa definidos en la presente memoria descriptiva, con arcilla. El derivado de celulosa y la arcilla son usados adecuadamente en cantidades con el fin de proporcionar un material de carga según la invención que tenga contenidos de derivados de celulosa y arcilla como se definen en la presente memoria descriptiva.

El derivado de celulosa y la arcilla pueden estar presentes como sólidos o en composiciones acuosas, y sus mezclas. La arcilla está presente adecuadamente en forma de un material finamente dividido. La mezcla puede ser conseguida añadiendo el derivado de celulosa al material de carga, o viceversa, en un procedimiento discontinuo, semi-discontinuo o continuo. Según una realización preferida de la invención, el derivado de celulosa es añadido en forma de un sólido a una composición acuosa de la arcilla y la composición obtenida seguidamente es sometida de forma adecuada a una dispersión eficaz para disolver el derivado de celulosa. Preferentemente, la mezcla se lleva a cabo formando el primer lugar una fase acuosa neutra o alcalina, adecuadamente una solución acuosa, de derivado de celulosa que seguidamente es mezclado con una composición acuosa de arcilla. Antes de mezclar con la arcilla, la fase acuosa de derivado de celulosa puede ser sometida a un pretratamiento, por ejemplo, homogeneización, centrifugación y/o filtración, por ejemplo, para separar derivado de celulosa sin disolver, si lo hay, de la fase acuosa.

Preferentemente, el derivado de celulosa se mezcla con la arcilla para permitir que al menos parte del derivado de celulosa se adsorba o una a la arcilla, preferentemente de forma que apenas es separada del material mediante dilución con agua. Esto se puede realizar llevando a cabo una mezclado durante un periodo de tiempo que sea suficientemente largo para permitir la adsorción o unión. Adecuadamente, el tiempo de mezcla es de al menos 1 minuto, preferentemente al menos 5 minutos, más preferentemente al menos 10 minutos y, lo más preferentemente, al menos 20 minutos. Son posibles periodos de mezcla de incluso de varias horas (1-10 h) si se desea alcanzar un elevado grado de unión. Adecuadamente, al menos un 10% en peso, preferentemente al menos un 30% en peso, más preferentemente al menos un 45% en peso y, lo más preferentemente, al menos un 60% en peso del derivado de celulosa es transferido desde la fase acuosa y adsorbido o unido a la arcilla u otros componentes presentes en la arcilla.

El pH de la fase acuosa de derivado de celulosa se ajusta habitualmente para la absorción del derivado de celulosa específico usado hasta un valor de 4 a 13, preferentemente de 6 a 10, más preferentemente de 7 a 8,5. Puede ser usada una base o un ácido adecuado para ajustar el pH. Ejemplos de bases adecuadas incluyen bicarbonatos y carbonatos de metales alcalinos e hidróxidos de metales alcalinos, adecuadamente bicarbonato de sodio, carbonato de sodio e hidróxido de sodio. Ejemplos de ácidos adecuados incluyen ácidos minerales, ácidos orgánicos y sales de ácidos, adecuadamente ácido sulfúrico y sus sales de ácidos, como alúmina. En general, a un pH inferior, es decir, un pH de 4,0 a neutro, la absorción del derivado de celulosa es superior pero disminuye la solubilidad, mientras que a un pH superior la absorción se reduce pero aumenta la solubilidad.

La temperatura no es crítica; en operaciones en condiciones no presurizadas la temperatura es normalmente de 10 a 100 °C, preferentemente de 20 a 80 °C. Sin embargo, son más favorables temperaturas superiores, adecuadamente la temperatura de la composición acuosa durante la mezcla es desde 30 hasta 70 °C, más preferentemente de 40 a 60 °C.

El material de carga obtenido mediante el método de la invención puede ser usado como tal, por ejemplo en la fabricación de papel. Si está presente en forma de una composición acuosa, puede ser usado directamente o puede ser secado si se desea, por ejemplo, para simplificar el transporte.

La presente invención se refiere también a un procedimiento para la producción de papel que comprende proporcionar una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas ("suspensión celulósica") introduciendo en la suspensión celulósica un material de carga, por ejemplo, uno cualquiera de los materiales de carga definidos en la presente memoria descriptiva, y deshidratando la suspensión celulósica para formar una banda o lámina de papel. Preferentemente, el material de carga es introducido en la suspensión celulósica añadiéndolo en forma de una composición única. Alternativamente, la arcilla y el derivado de celulosa (por ejemplo, uno cualquiera de los derivados de celulosa definidos en la presente memoria descriptiva) puede ser separadamente añadido a la suspensión celulósica y el material de carga se forma in situ en la suspensión celulósica.

El material de carga según la invención puede ser añadido a la suspensión celulósica en cantidades que pueden variar dentro de amplios límites dependiendo, entre otras cosas, del tipo de suspensión celulósica, tipo de papel producido, punto de adición, etc. El material de carga es añadido habitualmente en una cantidad dentro del intervalo de 1 a 50% en peso, adecuadamente de 5 a 40% en peso y habitualmente de 10 a 30% en peso, basado en el peso de fibras secas. Consecuentemente, el papel según la invención tiene habitualmente un contenido de material de carga de esta invención dentro del intervalo de 1 a 50% en peso, adecuadamente de 5 a 40% en peso y, habitualmente, de 10 a 30% en peso, basado en el peso de fibras secas.

En el procedimiento, pueden ser introducidos naturalmente otros componentes en la suspensión celulósica. Ejemplos de estos componentes incluyen materiales de carga convencionales, agentes abrillantadores ópticos, agentes de apresto, floculantes coagulantes, adyuvantes de purga y retención, agentes de resistencia en seco, agentes de resistencia en húmedo, etc. Ejemplos de materiales de carga convencionales adecuados incluyen caolín, arcilla de China, dióxido de titanio, yeso, talco, carbonatos de calcio naturales y sintéticos, por ejemplo, pizarra, mármol triturado y carbonato de calcio precipitado, óxido de aluminio hidrogenado (trihidróxidos de aluminio), sulfato de calcio, sulfato de bario, oxalato de calcio, etc. Cuando se usa el material de carga según la invención junto con un material de carga convencional, el material de carga según la invención puede estar presente en una cantidad de al menos 1% en peso, adecuadamente al menos 5% en peso, preferentemente al menos 10% en peso, más preferentemente al menos 20% en peso y adecuadamente hasta 99% en peso, basado en el peso seco de todos los materiales de carga. Ejemplos de agentes de apresto adecuados incluyen agentes de apresto no reactivos con celulosa, por ejemplo, agentes de apresto basados en colofonia como jabones basados en colofonia, emulsiones/dispersiones basadas en colofonia y agentes de apresto reactivos con celulosa, por ejemplo, emulsiones/dispersiones de anhídridos como anhídridos alquencil-succínicos (ASA), dímeros de alquencil- y alquil-cepeno (AKD) y multímeros. Ejemplos de adyuvantes de purga y retención adecuados incluyen productos polímeros orgánicos, por ejemplo, polímeros catiónicos, aniónicos y no iónicos que incluyen polietileno-iminas catiónicas, poliácridamidas catiónicas, aniónicas y no iónicas, poliaminas catiónicas, almidón catiónico y goma guar catiónica; materiales inorgánicos, por ejemplo, compuestos de aluminio, materiales de micropartículas aniónicas como partículas basadas en sílice coloidal, arcillas de tipo esmectita, por ejemplo, bentonita, montmorillonita, alúmina coloidal y sus combinaciones. Ejemplos de combinaciones adecuadas de agentes de purga y retención incluyen polímeros catiónicos y materiales de partículas aniónicas, por ejemplo, almidón catiónico y partículas basadas en

silíce coloidal aniónica, poliacrilaminada catiónica y partículas basadas en sílice coloidal aniónica así como poliacrilamida catiónica y bentonita o montmorillonita. Ejemplos de agentes de resistencia en húmedo adecuados incluyen poliaminas y poliaminoamidas. El papel que contiene material de carga para la invención y almidón catiónico muestra muy buenas propiedades de resistencia.

- 5 El término “papel”, como se usa en la presente memoria descriptiva, incluye no solamente papel y su producción, sino también otros productos de láminas o de tipo banda que contienen fibras celulósicas como, por ejemplo, cartón y papel cartón y su producción. El procedimiento puede ser usado en la producción de papel a partir de diferentes tipos de suspensiones acuosas de fibras celulósicas (que contienen celulosa) y las suspensiones deben contener adecuadamente al menos 25% en peso y, preferentemente, al menos 50% en peso de estas fibras, basadas en una sustancia seca. Las fibras celulósicas pueden estar basadas en fibras vírgenes y/o recicladas, incluidas fibras de madera o plantas caducas o perennes. La suspensión celulósica puede ser con contenido de madera o exenta de madera y puede estar basada en fibras de pasta química como pastas de sulfato, sulfito y disolventes orgánicos, pasta mecánica como pasta termo-mecánica, pasta químico-termo-mecánica, pasta de refinería y pasta de madera triturada, tanto de madera dura como de madera blanda, y puede estar basada también en fibras recicladas, opcionalmente a partir de pastas destintadas y sus mezclas. La suspensión celulósica tiene adecuadamente un pH en el intervalo ácido a neutro a alcalino, por ejemplo, de 4 a 10, preferentemente de 5 a 8.

La invención se ilustra adicionalmente en los siguientes ejemplos que, sin embargo, no está previsto que la limiten. Las partes y % se refieren a partes en peso y % en peso, respectivamente, salvo que se establezca otra cosa.

#### Ejemplo 1

- 20 Se fabricaron materiales de carga según la invención tratando arcilla con derivados de celulosa. Los derivados de celulosa usados fueron carboximetil-celulosa (“CMC”) (según la técnica anterior) y carboximetil-celulosa de amonio cuaternario (“QN-CMC”) (según la invención). El peso molecular de la CMC fue <200.000 daltones. La arcilla usada en los ejemplos fue arcilla de caolín.

Los tipos de CMC usados para tratar la arcilla fueron los siguientes:

- |    |          |  |
|----|----------|--|
| 25 | CMC 0.35 | $DS_{CA} = 0,35$ (técnica anterior)                          |
|    | CMC 0.5  | Gabrosa PA 947 Azko Nobel $DS_{CA} = 0,5$ (técnica anterior) |
|    | QN-CMC   | $DS_{CA} = 0,4$ y $DS_{QN} = 0,17$ (invención)               |

Preparación de arcilla modificada con CMC:

- 30 La CMC se disolvió en primer lugar en agua hasta una consistencia de 0,5% en peso. Posteriormente, se añadió la composición de CMC a la suspensión de material de carga de arcilla y se mezcló durante 35 a 40 minutos a una temperatura de 50 °C.

#### Ejemplo 2

- 35 En el siguiente ejemplo, se preparó papel SC (super-calandrado) usando arcilla de caolín tratada con carboximetil-celulosa (CMC). La CMC usada fue QN-CMC (invención) y CMC 0.5 (técnica anterior) como se describe en el ejemplo 1. La preparación de la arcilla modificada con CMC se hizo como se describe en el ejemplo 1. El papel SC fue seguidamente ensayado en cuanto al contenido de cenizas, retención total y formación de pelusa.

- 40 Las láminas de papel se produjeron a partir de un suministro de pasta SC que consistía en 80% de pasta mecánica y 20% de pasta química. La suspensión de suministro contenía 50% de material de carga de arcilla, tenía una consistencia de 0,5 % en peso, pH de 7,7 y conductividad de 0,3 mS/cm. A la suspensión de pasta o la suspensión de arcilla se añadió una cantidad de arcilla seca de 2% de CMC/tonelada. Se añadió también un sistema de retención que contenía polímero catiónico (polímero de retención Eka PL 1510) y partículas de sílice (sílice de retención Eka NP 442). Tanto el polímero como las partículas de sílice se añadieron en una cantidad de 0,2 kg/tonelada de fibras secas. La secuencia de adición fue la siguiente:

- |    |  |              |
|----|--|--------------|
|    | Adición de CMC separada cuando se usó: | 0 segundos   |
| 45 | Adición de material de carga:          | 15 segundos  |
|    | Adición de polímero de retención:      | 30 segundos  |
|    | Adición de sílice de retención:        | 45 segundos  |
|    | Preparación de la lámina:              | 105 segundos |

- 50 Las láminas de papel preparadas en los siguientes ejemplos se prepararon según la forma estándar usando una lámina Dynamical Sheet Former (“Formette”, CTP Grenoble).

## ES 2 574 007 T3

Las láminas de papel fueron ensayadas en cuanto retención y contenido de cenizas, véase la tabla 1. CMC 0.5 separada significa que se añadió la CMC 0.5 antes que la arcilla sin tratar.

Tabla 1

Ensayo nº	Tipo de CMC y adición	Nivel de cenizas [%]	Retención total [%]
1	QN-CMC en arcilla (invención)	39,8	83,0
2	CMC 0.5 en arcilla (técnica anterior)	34,2	76,0
3	CMC 0.5 separada (técnica anterior)	36,1	78,2

- 5 Las láminas se ensayaron también en cuanto a la formación de pelusa, véase la tabla 2. La formación de pelusa se midió aplicando una cinta adhesiva bien definida a un área de la superficie de papel y tirando mecánicamente a continuación de la cinta a una fuerza y ángulo específicos. Se miden seguidamente la cantidad de pelusa, fragmentos de fibras y material de carga presentes en la cinta. Esta medición se hizo también después de calandrar las láminas de papel.

10 Tabla 2

Ensayo nº	Tipo de CMC y adición	Formación de pelusa [mg] sin calandrado	Formación de pelusa [mg] después del calandrado
1	QN-CMC en arcilla (invención)	2,5	4,5
2	CMC 0.5 en arcilla (técnica anterior)	4,2	9,4
3	CMC 0.5 separada (técnica anterior)	4,3	10,0

### Ejemplo 3

- 15 En este ejemplo, se preparó papel de periódico usando una arcilla tratada con CMC. La CMC usada fue CMC 0.35 (técnica anterior) y CMC 0.5 (técnica anterior) como se definen en el ejemplo 1. La arcilla usada fue arcilla de caolín. La preparación de la arcilla modificada con CMC se hizo como se describe en el ejemplo 1. Se midió en el papel el índice de resistencia a la tracción y los resultados se exponen en la tabla 3.

- 20 Se produjeron láminas de papel a partir de un suministro de pasta de papel de periódico que consistía en 75% de pasta mecánica y 25% de pasta de papel de periódico destintada. La suspensión de suministro contenía 10% de material de carga de arcilla calcinada, tenía una consistencia de 0,3%, un pH de 7,2 y una conductividad de 1,0 mS/cm. A la suspensión de pasta o a la suspensión de arcilla se añadió una cantidad de arcilla seca de 2% de CMC/tonelada. La secuencia de adición fue la siguiente:

Adición de CMC separada cuando se usó:	0 segundos
Adición de material de carga:	15 segundos
Preparación de la lámina:	105 segundos

- 25 Las láminas de papel preparadas en los siguientes ejemplos se prepararon según la forma estándar usando una lámina Dynamical Sheet Formar ("Formette", CTP Grenoble).

CMC 0.5 separada significa que la CMC 0.5 se añadió antes que la arcilla sin tratar.

Tabla 3

Ensayo nº	Tipo de CMC y adición	Índice de tracción [kNm/kg]
1	CMC 0.35 en arcilla (técnica anterior)	31,5
2	CMC 0.5 en arcilla (técnica anterior)	29,3
3	CMC 0.5 separada (técnica anterior)	29,6

Ejemplo 4

5 Se preparó un suministro de papel SC usando una arcilla tratada con CMC. Se usaron tres tipos diferentes de CMC para fabricar el material de carga, CMC 0.35 (técnica anterior), CMC 0.5 (técnica anterior) y QN-CMC (invención). Los tipos de CMC son como se define en el ejemplo 1. La preparación de la arcilla modificada con CMC se hizo como se describió en el ejemplo 1, pero la CMC y la suspensión de material de carga de arcilla se mezclaron durante 15 minutos o 4 horas, respectivamente.

10 El suministro de papel SC que se usó consistía en 80% de pasta mecánica y 20% de pasta química. La suspensión de suministro contenía 50% de material de carga de arcilla, tenía una consistencia de 0,25%, un pH de 7,8 y una conductividad de 0,3 mS/cm. A la suspensión de arcilla se añadió una cantidad de arcilla seca de 2% de CMC/tonelada y a la suspensión de pasta se añadieron un sistema de retención que contenía polímero catiónico (polímero de retención Eka polymer PL 1510) y partículas de sílice (sílice de retención Eka NP 780). Tanto el polímero como las partículas de sílice se añadieron en una cantidad de 1 kg/tonelada de fibras secas. La secuencia de adición fue la siguiente:

Adición de material de carga tratado con CMC:0 segundos

15 Adición de polímero de retención: 15 segundos

Adición de sílice de retención: 30 segundos

Deshidratación: 45 segundos

Los valores de la deshidratación se presentan en la tabla 4.

Tabla 4

Ensayo nº	Tipo de CMC	Pretratamiento de material de carga durante 4 h Tiempo de deshidratación (s)	Pretratamiento de material de carga durante 15 minutos Tiempo de deshidratación (s)
1	CMC 0.35 (técnica anterior)	45,0	48,8
2	QN-CMC (invención)	40,4	33,0
3	CMC 0.5 (técnica anterior)	64,7	58,7

20

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un procedimiento para la producción de papel, que comprende proporcionar una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas, introducir en la suspensión un material de carga que comprende en forma previamente mezclada una arcilla y un derivado de celulosa que tiene un grado de sustitución de grupos iónicos netos de 0,05 a 0,65, en que el derivado de celulosa contiene grupos catiónicos, y deshidratar la suspensión para formar una banda o lámina de papel.
2. Un material de carga que comprende arcilla y derivado de celulosa que tiene un grado de sustitución de grupos iónicos netos de 0,05 hasta 0,65, en que el derivado de celulosa contiene grupos catiónicos.
- 10 3. Un método para fabricar un material de carga, que comprende mezclar arcilla con un derivado de celulosa que tiene un grado de sustitución de grupos iónicos netos de 0,05 a 0,65, en que el derivado de celulosa contiene grupos catiónicos.
4. El procedimiento según la reivindicación 1, el material de carga según la reivindicación 2 o el método según la reivindicación 3, caracterizados porque el grado de sustitución es de al menos 0,10.
- 15 5. El procedimiento según la reivindicación 1 ó 4, el material de carga según la reivindicación 2 ó 4 o el método según la reivindicación 3 ó 4, caracterizados porque el grado de sustitución es de 0,15 a 40.
6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 4 y 5, el material de carga según una cualquiera de las reivindicaciones 2, 4 y 5 o el método según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizados porque el derivado de celulosa es un éter de celulosa.
- 20 7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 4 a 6, el material de carga según una cualquiera de las reivindicaciones 2 y 4 a 6 o el método según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, caracterizados porque el derivado de celulosa contiene grupos carboximetilo.
8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 4 a 7, el material de carga según una cualquiera de las reivindicaciones 2 y 4 a 7 o el método según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, caracterizados porque el derivado de celulosa contiene grupos amonio cuaternario.
- 25 9. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 4 a 7, caracterizado porque el derivado de celulosa es aniónico.
10. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 4 a 8, el material de carga según una cualquiera de las reivindicaciones 2 y 4 a 8 o el método según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7 y 9, caracterizados porque el derivado de celulosa es anfótero.
- 30 11. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 4 a 10, el material de carga según una cualquiera de las reivindicaciones 2, 4 a 8 y 10 o el método según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8 y 10, caracterizados porque el derivado de celulosa es al menos parcialmente soluble en agua.
- 35 12. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 4 a 11, el material de carga según una cualquiera de las reivindicaciones 2, 4 a 8, 10 y 11 o el método según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8, 10 y 11, caracterizados porque el material de carga tiene un contenido de derivado de celulosa de 0,3 a 10% en peso, basado en peso de los sólidos del material de carga.
- 40 13. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 4 a 12, el material de carga según una cualquiera de las reivindicaciones 2, 4 a 8 y 10 a 12 o el método según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8 y 10 a 12, caracterizados porque el material de carga tiene un contenido de arcilla de 50 a 80% en peso, basado en el peso de los sólidos del material de carga.
14. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 4 a 13, el material de carga según una cualquiera de las reivindicaciones 2, 4 a 8 y 10 a 13 o el método según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8 y 10 a 13, caracterizados porque la arcilla es una arcilla de caolín.
- 45 15. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 4 a 14, el material de carga según una cualquiera de las reivindicaciones 2, 4 a 8 y 10 a 14 o el método según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8 y 10 a 14, caracterizados porque la arcilla es arcilla calcinada.
16. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 4 a 15, el material de carga según una cualquiera de las reivindicaciones 2, 4 a 8 y 10 a 15 o el método según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8 y 10 a 15, caracterizados porque la arcilla es talco.
- 50 17. Papel, que comprende un material de carga según una cualquiera de las reivindicaciones 2, 4 a 8 y 10 a 16.
18. El papel según la reivindicación 17, caracterizado porque el contenido total de material de carga del papel es de

5 a 40% en peso, basado en el papel seco.

19. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 4 a 16, caracterizado porque el material de carga es añadido en una cantidad de 5 a 30% en peso, basado en fibra seca.