(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 675 222**

(51) Int. CI.:

***D21H 17/67*** (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2004 PCT/SE2004/001970**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **07.07.2005 WO05061793**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2004 E 04809143 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 1704282**

(54) Título: **Material de carga para un procedimiento de fabricación de papel**

(30) Prioridad:

**22.12.2003 EP 03445149**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
**09.07.2018**

(73) Titular/es:

**AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V. (100.0%)**
**Velperweg 76**
**6824 BM Arnhem, NL**

(72) Inventor/es:

**VAN DER HORST, PETER, MARTEN;**
**SANNE, ERIK;**
**ANDERSSON, KJELL, RUNE;**
**GARCIA-LINDGREN, CHERRYLEEN;**
**WALLBERG, MARIE-LOUISE y**
**WÄNNSTRÖM, SUNE**

(74) Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

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 un procedimiento de fabricación de papel

La presente invención se refiere a un material de carga que comprende sal de calcio y un derivado de celulosa. La invención se refiere además a un método para obtener el material de carga, al uso del material de carga en la fabricación de papel, a un proceso para fabricar papel en el que se usa el material de carga como un aditivo así como al papel que comprende el material de carga.

Antecedentes de la invención

Un papel altamente relleno con un material de carga constituye una tendencia consagrada en la industria papelera, no solamente debido a los ahorros en el uso disminuido de fibra sino también debido a la calidad mejorada del producto, tal como una opacidad más alta y una mejor imprimibilidad. Los materiales de carga basados en carbonato de calcio se usan corrientemente, a causa de sus superiores propiedades de diseminación de la luz. Una desventaja principal en la producción de un papel relleno en alto grado, particularmente con unos materiales de carga que tienen una alta área de superficie, reside en el alto consumo de un agente de encolado. Por lo tanto, según va aumentando el contenido de material de carga en el papel, se requiere una mayor cantidad de agente de encolado con el fin de obtener unos correspondientes resultados del encolado. Por lo tanto, las suspensiones celulósicas son más difíciles de encolar cuando aumenta la cantidad del material de carga.

Un encolado se realiza principalmente con los fines de conseguir repelencia del agua en un papel o cartón y de reducir la adsorción en los bordes por efecto de mecha. Él afectará también a las propiedades mecánicas del papel y del cartón, tales como la estabilidad dimensional, el coeficiente de fricción, la plegabilidad y la resistencia al plegado. Adicionalmente, un encolado puede mejorar la imprimibilidad, específicamente controlando la diseminación y la adhesión de la tinta.

El procedimiento de encolado implica la deposición de unas sustancias hidrófobas, corrientemente citadas como agentes de encolado, sobre la superficie de las fibras. Los agentes de encolado corrientemente empleados son unos agentes de encolado no reactivos con celulosa, p.ej. unos agentes de encolado basados en colofonia, y unos agentes de encolado reactivos con celulosa, p.ej. unos dímeros de alquil cetena ("AKD") y unos anhídridos de ácidos tales como el anhídrido de un ácido alquenil succínico ("ASAD"). Es conocido, sin embargo, que los agentes de encolado reactivos con celulosa, es decir el AKD y el ASA, experimentan una hidrólisis que compite con la deseada reacción con las fibras. Además de ello, pueden producirse pérdidas por encolado en el producto final debido a la inversión o migración de la cola, la evaporación de la cola, el desgaste mecánico del producto, etc.

Bartz y colaboradores han observado que durante la presencia una fluidez aumentada de una cera de AKD, algo de AKD podría penetrar y después de ello ser atrapada en la estructura de poros del material de carga (Bartz, W.; Darroch, M.E.; Kurrle, F.L., "Eficiencia y reversión del encolado con un dímero de alquil cetena en papeles rellenos con carbonato de calcio", Tappi Journal, volumen 77, nº 12, 1994). Esto ocurre particularmente con la forma escalenoédrica de un PCC, que tiene la estructura de roseta porosa y una alta área de superficie. Voutilainen ha mostrado que unos materiales de carga con una alta área de superficie adsorben al AKD incluso mejor que las fibras (Voutilainen, P., "Adsorción competitiva de un dímero de alquil cetena sobre fibras de pasta papelera y materiales de carga de $CaCO_3$", Proceedings from International Paper and Coating Chemistry Symposium, 1996). La presencia de óxidos de Al y de Si en la superficie del material de carga puede adsorber adicionalmente a un almidón catiónico contenido en las partículas de AKD. También se ha propuesto que existe una fuerte interacción o posiblemente incluso una unión entre el AKD y el material de carga de carbonato de calcio. Estos mecanismos propuestos con el material de carga son naturalmente indeseados, y deberían hacerse esfuerzos para minimizar esta interacción.

Para mejorar la eficacia de encolado, se sugiere en la patente de los EE.UU. 5.514.212 que la superficie del pigmento puede ser modificada con un complejo de un almidón y un jabón aniónico. El almidón cocido procedente de maíz o patata es convertido en un complejo con sales de ácidos grasos y precipitado sobre las superficies del pigmento cuando se mezcla con una suspensión de calcio precipitada o con el material de suministro para fabricación de papel que contiene altos niveles de iones de calcio.

La patente de EE.UU. nº 5.972.100 sugiere un sistema que compone de una cola reactiva con celulosa (tal como AKD), un agente dispersante catiónico (tal como un almidón catiónico o unas poliamidas) y un material de carga. Aparte de un encolado mejorado, la invención permite un control independiente tanto del cargamento con el material de carga y el encolado por separado.

Además de ello, el documento de solicitud de patente internacional WO 95/13324 se refiere a un carbonato de calcio tratado con un derivado de celulosa tal como una carboximetil celulosa de sodio ("CMCD") que tiene un grado de sustitución de 0,7. 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.

La patente de EE.UU. nº 3.730.830 divulga un procedimiento para fabricar papel, específicamente un papel fotográfico, que comprende el uso de fibras de polímeros sintéticos. Antes de la adición de las fibras sintéticas a la suspensión de fibras, se añade un pigmento inorgánico o carbón a una suspensión que contiene una carboximetil

celulosa y las fibras sintéticas, consiguiendo de esta manera una uniforme dispersión de las fibras poliméricas junto con las fibras de celulosa en la pasta de papel.

El documento WO 02/086238 describe un material de carga para papel que comprende material de celulosa específico. El uso de un derivado de celulosa de la invención no se describe ni se sugiere.

El documento de patente U.S. 5.492.560 describe el uso de una carboximetil celulosa específica para tratar un material de carga inorgánico. El uso de un material de celulosa de la invención no se describe ni se sugiere.

El documento US 2003/188738 describe que se pueden usar en la fabricación de papel co-aditivos aniónicos. Se menciona la carboximetil celulosa como un posible co-aditivo. No hay divulgación o sugestión del uso de un material e celulosa según la invención.

Subsiste todavía una necesidad de un material de carga que proporcione un procedimiento mejorado de fabricación de papel y mejores propiedades del papel producido. Sería deseable proporcionar un material de carga que hiciera posible la producción de un papel relleno en alto grado, que mostrase excelentes propiedades de impresión y mecánicas. Sería también deseable proporcionar un material de carga que redujese la demanda de encolado y de este modo diese como resultado una eficiencia de encolado mejorada. Sería también deseable proporcionar un material de carga que fuese compatible con los agentes auxiliares del drenaje y de la retención y de este modo condujese a un buen drenaje, una buena retención y una buena maquinabilidad en la máquina papelera. También sería deseable proporcionar un procedimiento simple y eficiente para producir un material de carga que muestre las anteriores características.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere generalmente a un material de carga que comprende sal de calcio y un derivado de celulosa anfótero. La presente invención además se refiere generalmente a un material de carga que comprende sal de calcio y un derivado anfótero de carboxialquil celulosa. La invención también se refiere generalmente a un método de obtención del material de carga mezclando un material que contiene una sal de calcio con un derivado de celulosa, el uso del material de carga como un aditivo en la fabricación de papel así como al papel que comprende el material de carga. La invención además se refiere generalmente a un proceso de fabricación de papel en el que la carga se introduce en una suspensión celulósica acuosa.

Más específicamente, la invención se refiere a un material de carga que comprende sal de calcio y un derivado de celulosa anfótero que tiene un grado de sustitución de grupos iónicos netos de hasta aproximadamente 0,65. La invención también se refiere a un material de carga que comprende sal de calcio y un derivado de celulosa anfótero que tiene un grado de sustitución de grupos carboxialquilo de hasta aproximadamente 0,65. La invención se refiere además a un método de producción de un material de carga que comprende mezclar un material que contiene una sal de calcio con un derivado de celulosa anfótero que tiene un grado de sustitución de grupos iónicos netos de hasta aproximadamente 0,65. La invención también se refiere además a un método de producción de un material de carga que comprende mezclar un material que contiene una sal de calcio con un derivado de celulosa que tiene un grado de sustitución de grupos carboxialquilo de hasta aproximadamente 0,65. La invención también se refiere además a un material de carga obtenible mediante estos métodos. La invención se refiere además a un proceso de obtención de papel que comprende proporcionar una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas, introducir en la suspensión un material de carga que comprende sal de calcio y un derivado de celulosa anfótero que tiene un grado de sustitución de grupos iónicos netos de hasta aproximadamente 0,65 y deshidratar la suspensión para formar una red o lámina de papel. La invención también se refiere a un proceso de obtención de papel que comprende proporcionar una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas, introducir en la suspensión un material de carga que comprende sal de calcio y un derivado de celulosa anfótero que tiene un grado de sustitución de grupos carboxialquilo de hasta aproximadamente 0,65, y deshidratar la suspensión para formar una red o lámina de papel. En el proceso de obtención de papel, el material de carga se puede introducir en la suspensión celulósica por adición de la sal de calcio y un derivado de celulosa juntos como una composición única.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona una nueva carga que es adecuada para uso en la fabricación de papel. Se ha encontrado sorprendentemente que el material de carga de acuerdo con la invención hace posible reducir algunos de los problemas que están asociados con los materiales de carga corrientemente usados en la fabricación de papel y que se incorporan en un papel. Más específicamente, empleando el material de carga de este invento en procedimientos de fabricación de papel se hace posible proporcionar un papel con excelentes propiedades para impresión, p.ej. una alta lisura, una alta opacidad y una alta blancura, unas mejoradas propiedades mecánicas, p.ej. resistencia en seco, resistencia a la tracción, enlace de Scott y rigidez a la flexión, y un mejorado efecto de encolado. Unas ventajas adicionales mostradas por la presente invención incluyen una buena y/o mejorada deshidratación y retención de materiales finos, que conduce a beneficios en términos de maquinabilidad en la máquina papelera.

Cuando se usa el material de carga en conjunción con un agente de encolado, se ha observado que la presente invención hace posible reducir la demanda de encolado y, por lo tanto, mejorar generalmente la eficiencia de

encolado. La mejorada eficiencia de encolado es exhibida para diferentes tipos de agentes de encolado, incluyendo unos agentes de encolado no reactivos con celulosa y reactivos con celulosa, específicamente unos agentes de encolado reactivos con celulosa tales como unos dímeros de cetena y unos anhídridos de ácidos. En particular, la invención proporciona una eficiencia de encolado y una estabilidad de encolado mejoradas de un papel relleno, especialmente con un alto cargamento con un material de carga y/o cuando se usan materiales de carga con altas áreas de superficie.

De acuerdo con la presente invención se ha observado también, inesperadamente, que el derivado de celulosa puede ser mezclado con, y adsorbido sobre, o unido más efectivamente con, el material que contiene una sal de calcio durante una elaboración simple. El material de carga de la presente invención puede ser considerado como un material de carga mejorado o un material de carga tratado con un derivado de celulosa.

De acuerdo con la presente invención se ha encontrado que se pueden obtener muy buenos resultados adicionando el material que contiene sal de calcio y derivado de celulosa anfótero a una suspensión celulósica juntos en una forma pre-mezclada o pre-tratada. El pretratamiento del material que contiene la sal de calcio con el derivado de celulosa proporciona una forma conveniente de procesar separadamente solo un componente de la suspensión celulósica para producir un material de carga modificado, que se puede usar en vez de o reemplazando parcialmente el material de carga convencional. Sin estar ligado a ninguna teoría, se cree que el derivado de celulosa es adsorbido por el material que contiene la sal de calcio cuando se mezclan los componentes.

El material de carga de acuerdo con la invención comprende una sal de calcio y un derivado de celulosa anfótero. Ejemplos de unas apropiadas sales de calcio incluyen carbonato de calcio, sulfato de calcio y oxalato de calcio, preferiblemente carbonato de calcio, y unas mezclas de los mismos. El carbonato de calcio es el constituyente principal en una piedra caliza, un mármol, una greda y una dolomita. El carbonato de calcio se puede obtener directamente a partir de la anterior especie natural de roca más arriba mencionada y se hace referencia a él entonces como carbonato de calcio triturado ("GCC" = acrónimo de ground calcium carbonate). El carbonato de calcio se puede producir también por vía sintética, a lo que se hace referencia corrientemente como carbonato de calcio precipitado ("PCC" acrónimo de precipitated calcium carbonate). El carbonato de calcio se obtiene preferiblemente a partir del hidróxido de calcio y de un material que produce iones de carbonato en la fase acuosa, tal como un carbonato de metal alcalino, o dióxido de carbono. Se pueden usar en la presente invención tanto un GCC como un PCC, preferiblemente un PCC, incluyendo cualquiera de las diversas formas o morfologías cristalinas que existen, p.ej. una calcita de forma romboédrica, prismática, tabular, cuboide y escalenoédrica y una aragonita de forma acicular. El PCC tiene usualmente un área específica de desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 20 $m^2/g$, adecuadamente desde aproximadamente 7 hasta aproximadamente 12 $m^2/g$.

La sal de calcio puede estar presente en forma de una sal de calcio esencialmente pura, incluyendo mezclas de una o más sales de calcio. También puede estar presente en la forma de una mezcla conjuntamente con uno o más otros componentes. El término "material que contiene una sal de calcio", como se usa en el presente contexto, se refiere a un material que comprende una sal de calcio, y opcionalmente uno o más otros componentes. Ejemplos de otros componentes apropiados de este tipo incluyen fibras o fibrillas de celulosa, lignocelulosa o materiales vegetales similares, arcillas inorgánicas, caolín, talco, dióxido de titanio, óxidos de aluminio hidrogenados, sulfato de bario, etc. Preferiblemente, cuando se usan, los otros componentes son idóneos para su uso en la fabricación de papel.

En los materiales que contienen sales de calcio que comprenden fibras o fibrillas de celulosa, lignocelulosa o materiales vegetales similares, al menos parte de la sal de calcio se puede depositar sobre las fibras o fibrillas. El espesor medio de las fibrillas puede ser de desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 10 µm, adecuadamente hasta aproximadamente 5 µm y preferiblemente hasta aproximadamente 1 µm. La longitud media de las fibrillas puede ser de desde aproximadamente 10 µm hasta aproximadamente 1500 µm. Ejemplos de materiales que contienen sal de calcio adecuados incluyen los materiales compuestos descritos en las patentes de EE.UU. $n^{os}$ 5.731.080; 5.824.364; 6.251.222; 6.375.794; y 6.599.391, materiales de este tipo comercialmente disponibles incluyen SuperFill ® de M-Real Oy.

El material de carga de acuerdo con la invención comprende además un derivado de celulosa anfótero. Se prefiere que el derivado de celulosa sea soluble en agua o por lo menos parcialmente soluble en agua o dispersable en agua, preferiblemente soluble en agua o por lo menos parcialmente soluble en agua.

Preferiblemente, el derivado de celulosa es iónico. El derivado de celulosa puede ser aniónico y/o anfótero. Ejemplos de apropiados derivados de celulosa incluyen unos éteres de celulosa, p.ej. unos éteres de celulosa aniónicos y anfóteros. El derivado de celulosa tiene preferiblemente grupos iónicos o cargados, o sustituyentes. Ejemplos de apropiados grupos iónicos incluyen grupos aniónicos y catiónicos. Ejemplos de apropiados aniónicos incluyen un carboxilato, p.ej. carboxialquilo, un sulfonato, p.ej. sulfoalquilo, grupos de fosfato y fosfonato en los que el grupo alquilo puede ser metilo, etilo, propilo y mezclas de los mismos, adecuadamente metilo; adecuadamente el derivado de celulosa contiene un grupo aniónico que comprende un grupo de carboxilato, p.ej. un grupo carboxialquilo. El ion de signo contrario del grupo aniónico es usualmente un metal alcalino o un metal alcalino-térreo, adecuadamente sodio.

Ejemplos de apropiados grupos catiónicos de derivados de celulosa de acuerdo con la invención incluyen sales de aminas, adecuadamente sales de aminas terciarias, y grupos de amonio cuaternario, preferiblemente grupos de amonio cuaternario. Los sustituyentes unidos al átomo de nitrógeno de las aminas y a los grupos de amonio cuaternario puede ser iguales o diferentes y se pueden seleccionar entre grupos alquilo, cicloalquilo y alcoxialquilo, y uno, dos, o más de los sustituyentes juntamente con el átomo de nitrógeno pueden formar un anillo heterocíclico. Los sustituyentes, independientemente uno de otro, comprenden usualmente desde 1 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono, preferiblemente desde 1 hasta aproximadamente 8 átomos de carbono e hidrógeno y opcionalmente átomos de O y/o N. Usualmente la cadena de átomos es un grupo alquileno con desde 2 hasta 18 y adecuadamente desde 2 hasta 8 átomos de carbono, opcionalmente interrumpido o sustituido con uno o más heteroátomos, p.ej. O o N, tal como un grupo alquilenoxi o un grupo hidroxi propileno. Unos preferidos derivados de celulosa que contienen grupos catiónicos incluyen los obtenidos haciendo reaccionar una 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 mezclas de los mismos.

Los derivados de celulosa de este invento pueden contener unos grupos no iónicos tales como unos grupos alquilo o hidroxi alquilo, p.ej. hidroximetilo, hidroxietilo, hidroxipropilo, hidroxibutilo y mezclas de los mismos, p.ej. hidroxietil metilo, hidroxipropil metilo, hidroxibutil metilo, hidroxietil etilo, hidroxipropoílo, y otros similares. En una forma de realización preferida de la invención, el derivado de celulosa contiene tanto grupos iónicos como grupos no iónicos.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, el material de carga comprende una sal de calcio que contiene fibras o fibrillas de celulosa o lignocelulosa y un derivado celulósico que contiene grupos catiónicos. Los grupos catiónicos pueden ser cualquiera de los listados en esta solicitud.

En otra realización preferida de la invención el material de carga comprende una sal de calcio que está sustancialmente exenta de fibras o fibrillas de celulosa o lignocelulosa, y un derivado celulósico anfótero.

Los términos "grado de sustitución" o "DS", como se usan en el presente contexto, significan el número de sitios de anillos sustituidos de los anillos de beta-anhidroglucosa del derivado de celulosa. Puesto que hay tres grupos hidroxilo en cada anillo de anhidroglucosa de la celulosa, que están disponibles para sustitución, el máximo valor de DS es 3,0. Según una realización preferida de la invención, el derivado de celulosa tiene un grado de sustitución de grupos iónicos neto ("$DS_{NI}$") de hasta aproximadamente 0,65, es decir, el derivado de celulosa tiene un grado medio de sustitución iónica neto por unidad de glucosa de hasta aproximadamente 0,65. La sustitución iónica neta puede ser aniónica neta, catiónica neta o neutra neta. Cuando la sustitución iónica neta es aniónica neta, hay un exceso de grupos aniónicos (grupos aniónicos netos = el número medio de grupos aniónicos menos el número medio de grupos catiónicos, si los hay, por unidad de glucosa) y $DS_{NI}$ es el mismo que el grado de sustitución de grupos aniónicos neto ("$DS_{NA}$"). Cuando la sustitución iónica neta es catiónica neta, hay un exceso 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 $DS_{NI}$ es el mismo que el grado de sustitución de grupos catiónicos netos ("$DS_{NC}$"). Cuando la sustitución iónica neta es neutral neta, el número medio de grupos catiónicos y aniónicos, si los hay, por unidad de glucosa, es el mismo, y $DS_{NI}$, así como $DS_{NA}$ y $DS_{NC}$ son 0. Según otra realización preferida de la invención, el derivado de celulosa tiene un grado de sustitución de grupos carboxialquilo ("$DS_{CA}$") hasta de aproximadamente 0,65, es decir que el derivado de celulosa tiene un grado medio de sustitución con carboxialquilo por unidad de glucosa hasta de aproximadamente 0,65. Los grupos carboxialquilo son adecuadamente grupos carboximetilo y entonces el $DS_{CA}$ al que aquí se hace referencia es el mismo que el grado de sustitución de grupos carboximetilo ("$DS_{CM}$"). De acuerdo con estas realizaciones de la invención, $DS_{NI}$, $DS_{NA}$, $DS_{NC}$ y $DS_{CA}$ independientemente entre sí son habitualmente hasta aproximadamente 0,60, adecuadamente hasta 0,50, preferiblemente hasta aproximadamente 0,45 y más preferiblemente hasta 0,40, mientras que $DS_{NI}$, $DS_{NA}$, $DS_{NC}$ y $DS_{CA}$ son independientemente entre sí usualmente por lo menos 0,01, adecuadamente de por lo menos aproximadamente 0,05, preferiblemente de por lo menos aproximadamente 0,10 y más preferiblemente de por lo menos aproximadamente 0,15. Los intervalos de $DS_{NI}$, $DS_{NA}$, $DS_{NC}$ y $DS_{CA}$ son habitualmente independientemente entre sí desde aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,60, adecuadamente desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 0,50, preferiblemente desde aproximadamente 0,10 hasta aproximadamente 0,45 y más preferiblemente desde aproximadamente 0,15 hasta aproximadamente 0,40.

Los derivados de celulosa que son aniónicos o anfóteros tienen normalmente un grado de sustitución aniónica ("$DS_A$") en el intervalo de desde 0,01 a aproximadamente 1,0 en tanto en cuanto $DS_{NI}$ y $DS_{NA}$ son como se definen en la presente memoria; adecuadamente desde aproximadamente 0,05, preferiblemente desde aproximadamente 0,10, y más preferiblemente desde aproximadamente 0,15 y adecuadamente hasta aproximadamente 0,75, preferiblemente hasta aproximadamente 0,5, y más preferiblemente hasta aproximadamente 0,4. Los derivados de celulosa que son catiónicos o anfóteros pueden tener un grado de sustitución catiónica ("$DS_C$") en el intervalo de desde 0,01 a aproximadamente 1,0 en tanto en cuanto $DS_{NI}$ y $DS_{NC}$ son como se definen en la presente memoria; adecuadamente de desde aproximadamente 0,02, preferiblemente de desde aproximadamente 0,03 y más preferiblemente de desde aproximadamente 0,05 y adecuadamente hasta aproximadamente 0,75, preferiblemente hasta aproximadamente 0,5 y más preferiblemente hasta aproximadamente 0,4. Los grupos catiónicos son adecuadamente grupos de amonio cuaternario y entonces $DS_c$ al que aquí se hace referencia es el mismo que el grado de sustitución de los grupos de amonio cuaternario ("$DS_{QN}$").Para derivados de celulosa anfóteros de este invento $DS_A$ o $DS_c$ puede desde luego ser más alto que 0,65 siempre y cuando que $DS_{NA}$ y $DS_{NC}$, respectivamente,

sean como se han definido en el presente contexto. Por ejemplo si $DS_A$ es 0,75 y $DS_c$ es 0,15 entonces $DS_{NA}$ es de 0,60.

Ejemplos de apropiados derivados de celulosa que tienen unos grados de sustitución como se han definido más arriba incluyen los derivados de una carboxialquil celulosa con un bajo DS, solubles en agua, que se divulgan en unas correspondientes solicitudes de patente también en tramitación, presentadas a nombre de Akzo Nobel N. V. en la misma fecha. Los derivados de celulosa solubles en agua tienen adecuadamente una solubilidad de por lo menos 85 % en peso, basada en el peso total del derivado de celulosa seco, en una solución acuosa, preferiblemente de por lo menos 90 % en peso, más preferiblemente de por lo menos 95 % en peso, y de manera sumamente preferible de por lo menos 98 % en peso.

El derivado de celulosa tiene usualmente un peso molecular medio que es de por lo menos 20.000 Dalton, preferiblemente de por lo menos 50.000 Dalton, y el peso molecular medio es usualmente de hasta 1.000.000 Dalton, preferiblemente de hasta 500.000 Dalton.

Preferiblemente, en el material de carga según la invención, el derivado de celulosa es al menos es parte adsorbido sobre o unido a la sal de calcio u otros componentes presentes en el material que contiene la sal de calcio. Adecuadamente, al menos aproximadamente 10 % en peso, preferiblemente al menos 30% en peso, más preferiblemente al menos aproximadamente 45% en peso y lo más preferiblemente 60% en peso del derivado de celulosa se adsorbe sobre o se une a la sal de calcio u otros componentes presenten en el material que contiene la sal de calcio.

El material de carga de acuerdo con la invención tiene usualmente u n contenido de una sal de calcio de por lo menos 0,0001 % en peso, el contenido de la sal de calcio puede ser de desde aproximadamente 0,0001 hasta aproximadamente 99,5 % adecuadamente desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 90 % en peso, y preferiblemente desde aproximadamente 60 hasta aproximadamente 80 % en peso, basándose en el peso de los materiales sólidos del material de carga, es decir basándose en el peso en seco del material de carga. El material de carga tiene usualmente un contenido de un derivado de celulosa de por lo menos 0,01 % en peso; el contenido del derivado de celulosa puede ser de desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 30 % en peso, adecuadamente de desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 20 % en peso, y preferiblemente de desde aproximadamente 0,3 hasta aproximadamente 10 % en peso, basándose en el peso de los materiales sólidos del material de carga.

El material de carga de acuerdo con la invención se puede suministrar en forma de un material sólido que puede estar esencialmente exento de agua. También puede ser suministrado en forma de una composición acuosa. El contenido de la fase acuosa, o de agua, puede variar dentro de amplios límites, dependiendo del método de producción y del uso pretendido.

La presente invención también se refiere a un método de fabricación de un material de carga que comprende mezclar un derivado de celulosa anfótero, por ejemplo cualquiera de los derivados de celulosa definidos en la presente memoria, con un material que contiene una sal de calcio, por ejemplo, cualquiera de los materiales que contienen sal de calcio definidos en la presente memora, que comprende sal de calcio, y opcionalmente uno o más componentes distintos. El derivado de celulosa y el material que contiene sal de calcio se usan adecuadamente en cantidades tales que proporcionan un material de carga según la invención que tiene contenidos de derivado de celulosa y sal de calcio como se definen en la presente memoria.

El derivado de celulosa y el material que contiene la sal de calcio usado pueden estar presentes como sólidos o en composiciones acuosas, y mezclas de los mismos. El material que contiene la sal de calcio está adecuadamente presente como un material finamente dividido. La mezcla se puede conseguir adicionando el derivado de celulosa o viceversa, en un proceso discontinuo, semicontinuo o continuo. Según una realización preferida de la invención, el derivado de celulosa se adiciona como un sólido a una composición acuosa del material que contiene la sal de calcio y la composición obtenido a continuación se somete adecuadamente a dispersión eficaz para disolver el derivado de celulosa, Preferiblemente , la mezcla se realiza firmando primero una fase acuosa de neutra a alcalina, adecuadamente una disolución acuosa, de derivado de celulosa, que después se mezcla con una composición acuosa de material que contiene la sal de calcio. Antes de la mezcla con el material que contiene la sal de calcio la fase acuosa de derivado de celulosa se puede someter a un pretratamiento, por ejemplo, homogenización, centrifugado y/o filtración, por ejemplo para separar derivado de celulosa sin disolver, si lo hubiera, de la fase acuosa.

Preferiblemente, el derivado de celulosa se mezcla con el material que contiene la sal de calcio para permitir al menos que parte del derivado de celulosa se adsorba sobre o se unas al material que contiene la sal de calcio, preferiblemente de forma que se elimine difícilmente del material por disolución con agua, Esto se puede realizar llevando a cabo la mezcla en un periodo de tiempo que sea suficiente para permitir la adsorción sobre la unión. Adecuadamente, el tiempo de mezcla es de al menos aproximadamente 1 min, preferiblemente al menos aproximadamente 5 min, más preferiblemente al menos aproximadamente 10 min y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 20 min. Sin posibles períodos de mezcla de incluso varias horas (1 - 10 h) si se desea alcanzar un grado elevado de unión. Adecuadamente, al menos aproximadamente 10 % en peso, preferiblemente al menos

aproximadamente 30% en peso, más preferiblemente al menos aproximadamente 45 % en peso y lo más preferiblemente al menos 60% en peso del derivado de celulosa es transferido de la fase acuosa y adsorbido sobre o unido a la sal de calcio u otros componentes presenten en el material que contiene la sal de calcio.

El pH de la fase acuosa de derivado de celulosa es ajusta habitualmente por sorción del derivado de celulosa específico usado a un valor de desde aproximadamente 4 a aproximadamente 13, preferiblemente de aproximadamente 6 a aproximadamente 10, más preferiblemente de aproximadamente 7 a aproximadamente 8,5. Se puede usar una base o 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 ácidas, adecuadamente ácido sulfúrico y sus sales ácidas, tales como alumbre. En general, a un pH menor, es decir, a un pH de aproximadamente 4,0 a neutro, la adsorción del derivado de celulosa se mayor, pero la solubilidad disminuye, mientras que a pH mayor la adsorción se redice pero la solubilidad aumenta.

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

Cuando se usa un material que contiene una sal de calcio que también contiene otros componentes además de la sal de calcio, por ej, fibras o fibrillas de celulosa o lignocelulosa, la mezcla y unión del derivado de celulosa se puede realizar simultáneamente con la precipitación de la sal de calcio sobre las fibrillas o fibras o después de la precipitación. También es posible añadir el derivado de celulosa antes de la precipitación. En ese caso, el derivado de celulosa se añade bien durante el golpeteo o en una sorción separada después del golpeteo. El derivado de celulosa se puede adsorber sobre o unirse a las superficies del material que contiene la sal de calcio o fibra o fibrilla y/o sorberse en las fibras o fibrillas. Métodos de adsorción de derivados de celulosa similares a materiales de carga similares se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 5.731.080; 5.824.364; 6.251.222; 6.375.794; y 6.599.391.

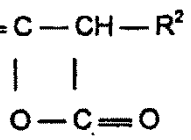
El material de carga obtenido por el método de la invención se puede usar como tal, por ejemplo en la fabricación de papel. Si está presente como una composición acuosa, se puede usar directamente o se puede secar, si se desea, por ejemplo, para simplificar el transporte.

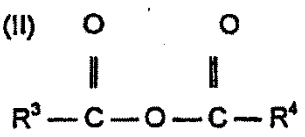
La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de papel, que comprende proporcionar una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas (= "suspensión celulósica"), introducir en la suspensión celulósica un material de carga, p.ej. cualquiera de los materiales de carga que aquí se han definido, y deshidratar la suspensión celulósica para formar una banda continua o una hoja de papel. Preferiblemente el material de carga se introduce en la suspensión celulósica añadiéndola como una única composición. Alternativamente, la sal de calcio o el material que contiene la sal de calcio (p.ej. uno cualquiera de los materiales que contienen una sal de calcio, que aquí se han definido y el derivado de celulosa anfótero (p.ej. cualquiera de los derivados de celulosa que aquí se han definido, se pueden añadir por separado a la suspensión celulósica y el material de carga se forma in situ en la suspensión celulósica.

En el procedimiento, otros componentes pueden desde luego ser introducidos en la suspensión celulósica. Ejemplos de dichos componentes incluyen unos convencionales materiales de carga, agentes de abrillantamiento óptico, agentes de encolado, agentes auxiliares del drenaje y la retención, agentes para conferir resistencia en seco, agentes para conferir resistencia en húmedo, etc. Ejemplos de apropiados materiales de carga convencionales incluyen caolín, una arcilla de china, dióxido de titanio, un yeso, un talco, carbonatos de calcio naturales y sintéticos, p.ej. una greda, un mármol triturado y carbonato de calcio precipitado, óxidos de aluminio hidrogenados (trihidróxidos de aluminio), sulfato de calcio, sulfato de bario, oxalato de calcio, etc. Cuando el material de carga de acuerdo con la invención se usa conjuntamente con un material de carga convencional, el material de carga de acuerdo con la invención puede estar presente en una proporción de por lo menos 1 % en peso, adecuadamente de por lo menos 5 % en peso, preferiblemente de por lo menos 10 % en peso, más preferiblemente de por lo menos aproximadamente 20 % en peso y adecuadamente hasta de aproximadamente 99 % en peso, basándose en el peso en seco de todos los materiales de carga. Ejemplos de apropiados agentes de encolado incluyen unos agentes de encolado no reactivos con celulosa, p.ej. unos agentes de encolado basados en colofonia, tales como unos jabones basados en colofonia, unos emulsiones/dispersiones basadas en colofonia y unos agentes de encolado reactivos con celulosa, p.ej. unas emulsiones/dispersiones de anhídridos de ácidos tales como unos anhídridos alquenil succínicos (ASA), unos dímeros de alquenil y alquil cetenas (AKD) y unos multímeros. Ejemplos de apropiados agentes auxiliares del drenaje y de la retención incluyen unos productos poliméricos orgánicos, p.ej. unos polímeros catiónicos, aniónicos y no iónicos que incluyen unas polietilen iminas catiónicas, unas poli(acrilamidas) catiónicas, aniónicas y no iónicas, unas poliaminas catiónicas, un almidón catiónico y un guar catiónico: unos materiales inorgánicos, p.ej. unos compuestos de aluminio, unos materiales microparticulados aniónicos tales como unas partículas basadas en sílice coloidal, unas arcillas del tipo de esmectita, p.ej. una bentonita, una montmorillonita; una alúmina coloidal, y unas combinaciones de las mismas. Ejemplos de apropiadas combinaciones de agentes auxiliares del drenaje y de la retención incluyen unos polímeros catiónicos y unos materiales microparticulados p.ej. unas partículas aniónicas basadas en un almidón catiónico y en una sílice coloidal, una poliacrilamida catiónica y

unas partículas basadas en una sílice coloidal aniónica así como una poliacrilamida catiónica y una bentonita o montmorillonita. Ejemplos de apropiados agentes conferidores de resistencia en húmedo incluyen unas poliaminas y unas poli(aminoamidas). Un papel que contiene materiales de carga de acuerdo con la invención y un almidón catiónico muestra muy buenas propiedades de resistencia.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, por lo menos un agente de encolado se introduce en la suspensión celulósica para producir un papel encolado que contiene un material de carga. Preferiblemente, los agentes de encolado son unos agentes de encolado reactivos con celulosa, de los tipos aquí mencionados. Unos apropiados dímeros de cetena tienen la fórmula general (I) siguiente, en donde $R^1$ y $R^2$ representan grupos hidrocarbilo saturados o insaturados, usualmente unos hidrocarburos saturados. teniendo los grupos hidrocarbilo adecuadamente de 8 a 36 átomos de carbono, siendo éstos usualmente unos grupos alquilo de cadena lineal o ramificada que tienen de 12 a 20 átomos de carbono, tales como los grupos hexadecilo y octadecilo. Los dímeros de cetena pueden ser líquidos a la temperatura ambiente, es decir a 25ºC, adecuadamente a 20ºC. Corrientemente, los anhídridos de ácidos pueden ser caracterizados por la fórmula general (II) siguiente, en donde $R^3$ y $R^4$ pueden ser idénticos o diferentes y representar unos grupos hidrocarbilo saturados o insaturados que contienen adecuadamente de 8 a 30 átomos de carbono o donde $R^3$ y $R^4$, conjuntamente con el radical -C-O-C-, pueden formar un anillo de 5 a 6 miembros, que opcionalmente está sustituido adicionalmente con unos grupos hidrocarbilo que contienen hasta 30 átomos de carbono. Ejemplos de anhídridos de ácidos que se usan comercialmente incluyen unos anhídridos alquil y alquenil succínicos y particularmente el anhídrido isooctadecenil succínico.

(I) 

(II) 

Los apropiados dímeros de cetena, anhídridos de ácidos e isocianatos orgánicos incluyen los compuestos que se divulgan en la patente de los EE.UU. nº 4.522.686.

El material de carga de acuerdo con la invención puede ser añadido a la suspensión celulósica en unas proporciones que pueden variar dentro de amplios límites, dependiendo, entre otras cosas, del tipo de suspensión celulósica, del tipo de papel producido, del sitio de la adición, etc. El material de carga se añade usualmente en una proporción situada dentro del intervalo de desde 1 hasta aproximadamente 50 % en peso, adecuadamente de desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 40 % en peso, y usualmente de desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 30 % en peso, basándose en el peso de fibras secas. Correspondientemente, el papel de acuerdo con la invención tiene usualmente un contenido del material de carga de la invención que está situado dentro del intervalo de desde 1 hasta aproximadamente 50 % en peso, adecuadamente de desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 40 % en peso y usualmente de desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 30 % en peso, basándose en el peso de fibras secas.

Cuando se usan otros componentes en el procedimiento, estos componentes pueden ser añadidos a la suspensión celulósica en unas proporciones que pueden variar dentro de amplios límites, dependiendo, entre otras cosas, del tipo y del número de componentes, del tipo de suspensión celulósica, del contenido de material de carga, del tipo de papel producido, del sitio de la adición, etc. Unos agentes de encolado se introducen usualmente en la suspensión celulósica en una proporción de por lo menos aproximadamente 0,01 % en peso, adecuadamente por lo menos aproximadamente 0,1 % en peso, basándose en el peso de fibras secas, y el límite superior es usualmente de aproximadamente 2 % en peso, adecuadamente de aproximadamente 0,05 % en peso. Generalmente los agentes auxiliares del drenaje y de la retención se introducen en la suspensión celulósica en unas proporciones que proporcionan un drenaje y/o una retención mejores que lo que se obtiene cuando no se usan estos agentes auxiliares. Los agentes auxiliares del drenaje y la retención, los agentes conferidores de resistencia en seco y los agentes conferidores de resistencia en húmedo, independientemente unos de otros, se introducen usualmente en una proporción de por lo menos aproximadamente 0,001 % en peso, con frecuencia de por lo menos aproximadamente 0,005 % en peso, basándose en fibras secas, y el límite superior es usualmente de aproximadamente 5 % y adecuadamente de aproximadamente 1,5 % en peso.

El término "papel", tal como se usa en el presente contexto, incluye no solamente un papel y la producción del mismo sino también otros productos a modo de hojas o de bandas continuas, que contienen fibras celulósicas, tales como por ejemplo cartón y cartulina, y la producción de los mismos. El procedimiento se puede usar en la producción de papel a partir de diferentes tipos de suspensiones acuosas de fibras celulósicas (que contienen celulosa) y las suspensiones deberían contener adecuadamente por lo menos 25 % en peso y preferiblemente por lo menos 50 % en peso de dichas fibras, basándose en una sustancia seca. Las fibras celulósicas pueden estar basadas en fibras vírgenes y/o fibras recicladas, incluyendo fibras de madera o de plantas anuales o perennes. La suspensión celulósica puede contener madera o estar libre de madera, y se puede usar en fibras procedentes de una pasta química, tal como pastas al sulfato, al sulfito y del proceso organosolve, una pasta mecánica tal como una pasta termomecánica, una pasta quimio-termo-mecánica, una pasta de refinadora y una pasta de madera triturada

procedente tanto de una madera dura como de una madera blanda y pueden estar basadas también en fibras recicladas, opcionalmente a partir de pastas destintadas y mezclas de las mismas. La suspensión celulósica tiene adecuadamente un pH en el intervalo desde neutro hasta alcalino, p.ej. desde aproximadamente 6 hasta aproximadamente 10, preferiblemente desde aproximadamente 6,5 a aproximadamente 8,0.

El papel producido puede ser secado, revestido y calandrado. El papel puede ser revestido con, por ejemplo, carbonato de calcio, yeso, silicato de aluminio, caolín, hidróxido de aluminio, silicato de magnesio, talco, dióxido de titanio, sulfato de bario, óxido de zinc, un pigmento sintético y mezclas de los mismos.

El gramaje del papel producido puede variar dentro de amplios límites, dependiendo del tipo de papel producido, usualmente el gramaje está dentro del intervalo de desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 500 g/m$^2$, adecuadamente desde aproximadamente 30 hasta aproximadamente 450 g/m$^2$ y preferiblemente desde 30 hasta aproximadamente 110 g/m$^2$. Preferiblemente, la invención se usa para la producción de un papel para impresión offset sin revestir o revestido, un papel para electrofotografía, un papel fino no revestido y revestido que opcionalmente contiene una pasta mecánica, así como papeles para escribir e imprimir. Un producto especialmente preferido es un papel para impresión offset revestido, en el que se combinan un alto brillo y una opacidad y una voluminosidad altas.

El invento se ilustra adicionalmente en los siguientes Ejemplos, que, sin embargo no se pretende que lo limiten. Las partes y los % se refieren a partes en peso y % en peso respectivamente a menos que se indique otra cosa distinta.

**Ejemplo 1**

Los materiales de carga según la invención y por comparación se prepararon tratando el material que contiene la sal de calcio con derivados de celulosa. Los derivados de celulosa usados eran carboximetil celulosas ("CMC") que tienen $DS_{NI}$ ($DS_{CA}$ = $DS_{CM}$ = $DS_A$ = $DS_{NA}$ = $DS_{NI}$) de 0,3, 0,32 y 0,7, respectivamente, Otros CMC usados eran carboximetil celulosas de amonio cuaternario ("QN-CMC") que tienen $DS_{CA}$ = $DS_{CM}$ = $DS_A$ = 0,4; DSc = $DS_{QN}$ = 0,17; y $DS_{NI}$ = $DS_{NA}$ = 0,4 – 0,17 = 0,23. El grado de pesos moleculares de los derivados de celulosa usados estaba en el intervalo de desde 100.000 a 400.000. Los materiales que contienen sal de calcio usados eran diferentes carbonatos de calcio precipitados ("PCC") que tienen una superficie específica de 5,7 y 10.0 m$^2$/g, respectivamente. Otro material que contiene sal de calcio usado era SuperFill ® (PCC sobre finos de pulpa).

Los materiales de carga se prepararon disolviendo CMC en agua a una consistencia de 0,5 % en peso. Después, la composición de CMC obtenida se añadió a la suspensión de material de carga PCC y se mezcló durante de 25 a 45 minutos a una temperatura de aproximadamente 50 °C. Los materiales de carga según la invención ("Producto de la Invención") y por comparación ("Producto de Comparación") eran los siguientes:

| | |
|---|---|
| Producto de Comparación 1 ("ICP1"): | CMC ($DS_{NI}$ 0,3)-PCC tratado (5,7 m$^2$/g) |
| Producto de Comparación 2 ("ICP2"): | CMC ($DS_{NI}$ 0,3)- PCC tratado (10 m$^2$/g) |
| Producto de Comparación 3 ("ICP3"): | CMC ($DS_{NI}$ 0,32)- SuperFill ® tratado |
| Producto de la Invención 4 ("IP4"): | QN-CMC ($DS_{NI}$ 0,23)- SuperFill ® tratado. |
| Producto de Comparación 1 ("CP1"): | CMC ($DS_{NI}$ 0,7)- PCC tratado (5,7 m$^2$/g) |
| Producto de Comparación 1 ("CP2"): | SuperFill ®. |

**Ejemplo 2**

Se evaluó el encolado del papel producido según la invención y se comparó al papel usado para fines de comparación. El papel se produjo usando ICP1 según el Ejemplo 1. El papel usado para comparación se produjo usando CP1 según el Ejemplo 1 y usando material de carga que no contenía derivado de celulosa.

Se produjeron láminas de papel a partir de pulpa que consistía en pulpa química y que contenía PCC sin tratar en cantidades variables (% en peso, basado en papel seco), como se indicaba en la Tabla 1. A la suspensión en pulpa se añadieron 2,0 kg/tonelada de fibras secas de material de carga según el Ejemplo 1 y material de carga que no contenía derivado de celulosa, 3,0 kg/tonelada de fibras secas de AKD (dispersión acuosa de Eka Keydime C223), y un sistema de retención que comprende almidón catiónico (Eka PL 1510) y partículas de sílice (Eka NP 780). Tanto el almidón catiónico como las partículas de sílice se añadieron en una cantidad de 0,15 kg/tonelada de fibras secas. La secuencia de adición era como se indica a continuación:

| | |
|---|---|
| Adición de CMC-PCC tratado: | 0 s |
| Adición de dispersión de AKD: | 30 s |
| Adición de almidón catiónico: | 45 s |
| Adición de partículas de sílice: | 60 s |
| Formación de láminas: | 75 s |

Las láminas se obtuvieron según un método estándar usando Dynamical Sheet Former ("Formette", CTP Grenoble). El método $Cobb_{60}$ (SCAN-P 12:64) se usó para establecer los resultados de encolado. La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos.

Tabla 1

| Ensayo No. | Contenido de papel PCC | Material de carga | $Cobb_{60}$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 18% | CP1 | 45 |
| 2 | 19% | ICP1 | 25 |

**Ejemplo 3**

En este ejemplo, se evaluaron los procedimientos de obtención de papel en los que (i) CMC-PCC tratado se añadió a la suspensión de pulpa, y (ii) CMC y PCC (sin tratar) se añadieron separadamente a la suspensión de pulpa.

Se produjeron láminas de papel del mismo tipo usado en el Ejemplo 2 y que contenían 30% en peso, basado en papel seco, de PCC sin tratar (área específica de 10 $m^2/g$) o CMC ($DS_{NI}$0.3)-PCC tratado (10 $m^2/g$) (ICP2 según el Ejemplo 1). A la suspensión de pulpa se añadieron 4 kg/tonelada de fibra seca de almidón catiónico (PB 970), 3,0 kg/tonelada de fibras secas de AKD (dispersión de encolado acuosa Eka Keydime C223), y un sistema de retención que comprende poliacrilamida catiónica (Eka PL 1310) y partículas de sílice (Eka NP 780). Tanto la poliacrilamida catiónica como las partículas de sílice se añadieron en una cantidad de 0,20 kg/tonelada de papel seco. Cuando se usó PCC sin tratar, se añadió separadamente 1,0 kg/tonelada de CMC que tiene un $DS_{NI}$ de 0,3. No se hizo adición separada de CMC cuando se añadió CMC-PCC tratado. La secuencia de adición era como se indica a continuación:

| | |
|---|---|
| Adición de almidón catiónico: | 0 s |
| Adición de CMC-PCC tratado / PCC sin tratar: | 30 s |
| Adición separada de CMC: | 35 s |
| Adición de AKD: | 45 s |
| Adición de poliacrilamida catiónica: | 60 s |
| Adición de partículas de sílice: | 75 s |
| Formación de láminas: | 90 s |

Las láminas de papel se evaluaron como en el Ejemplo 2. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 1

| Test No. | Modo de Adición | Material de carga | $Cobb_{60}$ |
|---|---|---|---|
| 1 | Separadamente añadidas | PCC sin tratar + CMC | 65 |
| 2 | Añadida CMC-PCC tratada | ICP2 | 35 |

**Ejemplo 4**

Los productos del Ejemplo 1 se usaron y evaluaron en los procesos de fabricación de papel. Las láminas de papel se fabricaron a partir de un proveedor de fibra que contenía 70% en peso de pulpa de madera dura mezclada y 30% en peso de madera blanda refinada a 22° y 25° SR, respectivamente, en un método similar al Ejemplo 3 excepto que no se usó almidón catiónico y se hizo uso de material de carga SuperFill ® sin tratar (CP2) o material de carga CMC-SuperFill ® tratado (ICP3 y IP4), que se añadió en una cantidad para proporcionar una lámina de papel que contenía 30% en peso de material de carga SuperFill ®. La secuencia de adición era como se indica a continuación:

| | |
|---|---|
| Adición de material de carga SuperFill®: | 0 s |
| Adición of poliacrilamida catiónica: | 45 s |
| Adición de partículas de sílice: | 75 s |
| Adición de AKD: | 90 s |

Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

| Ensayo No. | Material de carga | $Cobb_{60}$ |
|---|---|---|
| 1 | CP2 | 80 |
| 2 | ICP3 | 50 |
| 3 | IP4 | 21 |

**REIVINDICACIONES**

1. Un material de carga que comprende sal de calcio y derivado de celulosa

caracterizado por que

el derivado de celulosa es un derivado de celulosa anfótero que contiene grupos catiónicos y grupos aniónicos,

el derivado de celulosa tiene una sustitución aniónica neta, en donde hay un exceso de grupos aniónicos, y

el derivado de celulosa tiene un grado de sustitución de grupos aniónicos netos de hasta 0,65, en donde los grupos aniónicos netos se definen como el número medio de grupos aniónicos menos el número medio de grupos catiónicos por unidad de glucosa.

2. El material de carga según la reivindicación 1, caracterizado por que el grado de sustitución es al menos 0,05 a 0,4.

3. El material de carga según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que el grado de sustitución es de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,40.

4. El material de carga según la reivindicación 1, 2 o 3, caracterizado por que el derivado de celulosa es éter de celulosa.

5. El material de carga según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el derivado de celulosa contiene grupos carboximetilo.

6. El material de carga según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el derivado de celulosa contiene grupos amonio cuaternarios.

7. El material de carga según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el derivado de celulosa es al menos parcialmente soluble en agua.

8. El material de carga según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material de carga tiene un contenido de derivado de celulosa desde 0,3 a 10% en peso, basado en el peso de los sólidos del material de carga.

9. El material de carga según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material de carga tiene un contenido de sal de calcio de desde 60 a aproximadamente 80% en peso, basado en el peso de los sólidos del material de carga.

10. El material de carga según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la sal de calcio es carbonato de calcio.

11. El material de carga según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la sal de calcio es carbonato de calcio precipitado.

12. El material de carga según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que la sal de calcio es carbonato de calcio molido.

13. El material de carga según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material de carga además comprende fibras o fibrillas de celulosa o lignocelulosa.

14. El material de carga según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material de carga está esencialmente exento de fibras o fibrillas de celulosa o lignocelulosa.

15. Papel encolado que comprende un material de carga según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

16. El papel encolado según la reivindicación 15, caracterizado por que el material de carga total del papel es de 5 a 40 % en peso, basado en el papel seco.

17. Un proceso para la producción de papel encolado que comprende proporcionar una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas, introducir en la suspensión un material de carga según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, y deshidratar la suspensión para formar una banda continua o una hoja de papel.

18. El proceso según la reivindicación 17, caracterizado por que el material de carga se añade en una cantidad de 5 a 30% en peso, basado en fibra seca.

19. El proceso según la reivindicación 17 o 18, caracterizado por que además comprende añadir un agente de encolado reactivo con celulosa a la suspensión.