

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 682 080**

51 Int. Cl.:

**D21H 13/26** (2006.01)

**D21H 17/00** (2006.01)

**D21H 21/18** (2006.01)

**C08L 3/02** (2006.01)

**C09C 3/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.10.2011 PCT/US2011/055759**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.04.2012 WO12051175**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2011 E 11833246 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 2627821**

54 Título: **Composición del relleno y método de producción de materiales compuestos**

30 Prioridad:

**15.10.2010 US 393373 P**

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

**18.09.2018**

73 Titular/es:

**CEREALUS HOLDINGS LLC (50.0%)**

**25 Clearwater Avenue**

**Waterville, ME 04901, US y**

**UNIVERSITY OF MAINE SYSTEM BOARD OF TRUSTEES (50.0%)**

72 Inventor/es:

**JABAR, ANTHONY;**

**BILODEAU, MICHAEL A. y**

**PARADIS, MARK**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 682 080 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**

Composición del relleno y método de producción de materiales compuestos

5 Referencia cruzada con una solicitud relacionada

Esta solicitud es una solicitud no provisional, y reivindica el beneficio de prioridad, de la solicitud de patente provisional de Estados Unidos con número de serie 61/393.373, presentada el 15 de octubre de 2010, de los mismos inventores mencionados. El contenido completo de esa solicitud de prioridad se incorpora aquí como referencia.

10

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención.

15

La presente invención se refiere a composiciones de materia. En particular, la presente invención se refiere a materiales de relleno combinados con otros materiales para formar composiciones. Aún más particularmente, la presente invención se refiere a composiciones de relleno y a métodos para fabricar tales materiales para su uso en la industria de la fabricación de papel, pero no se limita a la misma.

20

2. Descripción de la técnica anterior.

25

Los rellenos o pigmentos a menudo se incorporan en materiales compuestos, tales como papel, cartón o plásticos, para mejorar las propiedades físicas u ópticas y/o para reducir los costes del material. Los rellenos, y más específicamente los pigmentos inorgánicos, a menudo se agregan a los compuestos de papel para mejorar la suavidad de la superficie, la calidad de impresión, la opacidad y el brillo y para reemplazar la fibra más costosa, reduciendo así el coste de fabricación de dichos productos. Sin embargo, es bien sabido que los rellenos también reducen la resistencia del papel y son difíciles de retener en el proceso de formación de la banda debido a su pequeño tamaño físico con relación a las fibras comunes de fabricación de papel. Estas limitaciones a menudo reducen la cantidad de relleno que se puede incorporar en las formulaciones de papel.

30

Se han realizado esfuerzos considerables para producir rellenos que impartan las propiedades ópticas deseadas en papel y cartón mientras se minimiza la pérdida de resistencia del papel o cartón así producido. Se ha descrito un método que implica la fabricación de rellenos modificados para uso en un proceso de fabricación de papel, y rellenos modificados y papel producido con ellos. El método incluye preparar un relleno modificado aplicando almidón a una mezcla de reacción que comprende al menos un ácido graso, ácido de colofonia o sulfato de amonio, y aplicar un relleno a la mezcla de reacción, formando así un relleno modificado.

35

40

Otro método permite la producción de papeles que contienen relleno y productos de papel que contienen relleno mediante la adición de una suspensión acuosa de al menos un híbrido de polímero-pigmento finamente dividido a una existencia de papel y el drenaje de la existencia de papel para formar una hoja de papel. El híbrido de polímero-pigmento se obtiene moliendo una suspensión acuosa de al menos un pigmento inorgánico en presencia de al menos un aglutinante y, si es apropiado, secando la suspensión acuosa que puede ser obtenida de esta manera y dispersando nuevamente el híbrido de polímero-pigmento seco en agua. Se entiende que los híbridos de polímero-pigmento pueden usarse como rellenos para la producción de papel que contiene relleno o productos de papel que contienen relleno.

45

Aunque estos ejemplos ilustran que se han considerado los rellenos modificados para uso en la fabricación de papel, existe una necesidad continua de rellenos que puedan utilizarse para producir papeles rellenos y otros tipos de productos finales, que tengan las propiedades ópticas deseadas para tales productos al mismo tiempo que se mantienen características de resistencia adecuadas a un costo económicamente viable. Hasta la fecha, los rellenos que se han usado en papel y otros productos generan pérdida de resistencia y otras deficiencias características de retención que simplemente no son satisfactorias y, como resultado, los rellenos y composiciones basadas en relleno que de otra forma podrían generar ahorros no pueden implementarse de manera significativa.

50

55

Lo que se necesita es un material de relleno o una composición basada en relleno para usar en combinación con un material estructural primario que no disminuya las características ópticas, físicas y de procesamiento deseadas del material primario a un nivel que haga que el producto final contenga ese material primario inadecuado para su propósito previsto. Lo que también se necesita es un material de relleno y/o una composición basada en relleno que reduzca el coste total del producto final o que al menos no lo incremente.

60

Resumen de la invención

65

Un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de relleno modificada para usar en combinación con un material estructural primario que no disminuya las características ópticas, físicas y de procesamiento deseadas del material primario hasta un nivel que haga que el producto final contenga ese material primario inadecuado para su propósito previsto. También es un objetivo de la invención proporcionar una composición de relleno modificada de este tipo que reduzca el coste total del producto final o que al menos no lo incremente. Además, es un objetivo de la presente

invención proporcionar uno o más métodos para fabricar dicha composición de relleno modificada. Aún más, un objetivo de la invención es proporcionar una o más aplicaciones para el uso de la composición de relleno modificada.

5 Estos y otros objetivos de la presente invención se logran mediante la formación de una composición de relleno modificada que puede usarse para productos de papel, otras formas de productos basados en celulosa y otros productos para los cuales es deseable un material de relleno, uno que no disminuya significativamente las características deseadas de los productos que lo contienen, lo que reduce el costo asociado con dichos productos y/o puede incorporarse en los procesos existentes de elaboración de productos. La composición de relleno modificada está configurada para ser un componente viable del producto. Incluye la combinación de un material de relleno seleccionado con un aglutinante y un material reactivo y posiblemente uno o más de otros componentes que tienen las características deseadas. Por ejemplo, para un producto basado en papel, el relleno puede ser fibra y el aglutinante puede ser almidón. El material reactivo modifica el material de relleno lo suficiente como para permitir su combinación eficaz con el aglutinante, un material estructural primario y/o con uno o más de otros componentes. Como resultado, se puede usar más del material de relleno con el material estructural primario sin provocar una disminución inadecuada de las características deseadas del material estructural primario que incluye, pero no se limita a, la resistencia del producto final. La invención incluye el establecimiento de un conjunto de etapas de procesamiento para producir la composición de relleno modificada, compuestos y productos finales que incluyen las composiciones de relleno modificados y/o compuestos que incluyen la composición de relleno modificada.

La invención se define más particularmente en las reivindicaciones adjuntas 1 a 13.

20 Específicamente, la invención proporciona una composición de relleno modificada para uso en combinación con un material estructural primario en la fabricación de uno o más productos finales, consistiendo la composición esencialmente en:

- a. un material de relleno para suplementar un material estructural primario;
- 25 b. un material aglutinante para unirse con el material estructural primario; y
- c. un material reactivo para unir químicamente el material de relleno y el material aglutinante,

30 en la que el reactivo se selecciona para reaccionar con el material aglutinante para encapsular o aislar el material de relleno en la composición y en la que está presente menos del 10% en peso del material aglutinante en un filtrado después de pasar una suspensión de la composición a través de un papel filtro estándar, en la que la suspensión contiene menos de 2% de sólidos y el papel filtro estándar es papel Whatman # 4, y en la que la composición comprende además agua, en la que el agua comprende aproximadamente 80% de la composición.

35 También, la invención proporciona un método para fabricar una composición de relleno modificada como se definió anteriormente, en el que el método comprende las etapas de:

- a. dispersar un material de relleno y un material aglutinante juntos para formar una composición de relleno-aglutinante, en la que el aglutinante y el relleno se combinan juntos en una proporción en un intervalo de aproximadamente 300 partes de aglutinante por aproximadamente una parte de relleno por aproximadamente 0,05 partes de aglutinante por aproximadamente una parte del relleno, expresándose las proporciones con base en el peso seco;
- 40 b. calentar la composición de relleno-aglutinante a una temperatura de aproximadamente 82,222°C (180°F);
- 45 c. añadir un reactivo a la composición de relleno-aglutinante para formar una composición de relleno-aglutinante-reactivo, en la que la combinación de relleno-aglutinante y el reactivo se combinan juntos en una relación en un intervalo de aproximadamente 9 partes de reactivo por aproximadamente 100 partes de aglutinante por aproximadamente 0,05 partes de reactivo por aproximadamente 100 partes de aglutinante, expresándose las relaciones con base en el peso seco; y
- 50 d. calentar la composición de relleno-aglutinante-reactivo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 48,8889°C (120°F) hasta aproximadamente 165,556°C (330°F) para preparar la composición de relleno modificada,

55 en la que el reactivo se selecciona para reaccionar con el material aglutinante para encapsular o aislar el material de relleno en la composición y en la que menos del 10% en peso del material aglutinante está presente en un filtrado después de pasar una suspensión de la composición a través de un papel filtro estándar, en la que la suspensión contiene menos del 2% de sólidos y el papel filtro estándar es el papel Whatman # 4.

60 El uso de la composición de relleno modificada de la presente invención permite la fabricación de productos finales viables a un coste reducido. Estas y otras ventajas de la presente invención se harán más evidentes tras la revisión de la siguiente descripción detallada, los dibujos adjuntos y las reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de los dibujos

65 La Figura 1 es un gráfico que muestra la ganancia en resistencia a la tracción de un producto de papel obtenido por la inclusión del relleno modificado para un primer ejemplo de la presente invención en el que el contenido en peso del

relleno en el producto de papel se denomina ceniza, siendo la ceniza o bien el relleno convencional de carbonato de calcio Omyafil® o el relleno modificado de la presente invención que incluye el producto Omyafil®.

La Figura 2 es un gráfico que muestra la ganancia en la resistencia a la tracción de un producto de papel obtenido por la inclusión del relleno modificado para un cuarto ejemplo de la presente invención en el que el contenido en peso del relleno en el producto de papel se denomina ceniza, siendo la ceniza o bien el relleno convencional de arcilla de caolín o el relleno modificado de la presente invención que incluye el producto de arcilla de caolín.

La Figura 3 es un gráfico que muestra la ganancia en la fuerza de unión del producto de papel del cuarto ejemplo de la presente invención.

#### 10 Descripción detallada de la invención

La presente invención es una composición de relleno modificada que contiene un relleno, un aglutinante y un reactivo. Los tres componentes son preferiblemente menos costosos que un componente de material estructural primario que se usarían como reemplazo. La composición permite la formación de partículas de relleno modificadas que se pueden agregar directamente a otros componentes para elaborar materiales compuestos modificados. Un ejemplo de dicho material compuesto modificado es una suspensión de fibras que forma la base de productos de papel y de cartón.

El aglutinante se elige de materiales que se sabe que se unen con uno o más de los componentes individuales de un material compuesto modificado deseado. Un ejemplo de un componente individual principal de interés para fines de aglutinación puede ser un material estructural primario de un producto final. Para el caso del papel y el cartón como producto final, el componente principal es generalmente fibra de celulosa. Los aglutinantes adecuados para productos a base de celulosa incluyen, pero no se limitan a, almidones naturales y modificados, gomas, látex u otros productos de celulosa. Los almidones se pueden aislar de maíz, maíz ceroso, patata, tapioca, trigo o arroz. El almidón puede modificarse adicionalmente en almidones oxidados, catiónicos, aniónicos, diluidos en ácido, etilados y de aldehído.

El relleno es cualquier material que se considere adecuado como relleno para suplementar un material estructural primario. El relleno se proporciona preferiblemente en forma de partículas, pero no se limita a la misma. Se eligen entre materiales que incluyen, entre otros, fibra, carbonato de calcio molido, carbonato de calcio precipitado, arcilla de caolín, arcilla calcinada, arcilla lavada con agua, dióxido de titanio, mica, talco, gránulos de almidón crudos, granos secos de destilería, cáscaras de arroz, cáscaras de nuez trituradas, salvado de avena o materiales similares y mezclas de los mismos. Si se selecciona una fibra como material de relleno, puede ser cualquiera de una o más fibras celulósicas, cualquier pulpa, incluida la pulpa mecánica, química o reciclada.

El reactante es cualquier material adecuado para unir químicamente el aglutinante y el material de relleno entre sí y se selecciona para que sea lo suficientemente compatible con el material estructural primario y otros materiales del producto final para minimizar el impacto negativo sobre las características deseadas del producto final que incluye dichos componentes. En particular, el reactivo se selecciona para que reaccione con el material aglutinante para encapsular el material de relleno de modo que se reduzca cualquier impacto adverso que pueda tener el relleno en el material estructural primario del producto final incluyendo, por ejemplo, fibras de productos a base de papel. Antes de la presente invención, los materiales de relleno tienen tendencia a interrumpir el proceso de unión de las fibras y los materiales estructurales. El reactivo de la presente invención actúa para encapsular o aislar el relleno de modo que no cause dicha interrupción. El reactivo se selecciona de materiales que incluyen, pero no se limitan a, aldehídos, dialdehídos (que incluyen, sin limitación, etanodial, también denominado glioxal, incluidos insolubilizadores a base de glioxal, bloqueados y lineales o no bloqueados), resinas epóxicas alifáticas, resinas de melamina formaldehído, carbonatos de amonio y zirconio, carbonato de zirconio y potasio, isocianatos bloqueados y mezclas de los mismos.

El proceso de fabricación de la composición de relleno modificada de la presente invención incluye calentar el aglutinante a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 140°F hasta aproximadamente 320°F. El aglutinante puede calentarse en una estufa por tandas o en una estufa de chorro continuo, en el caso de que el aglutinante sea un almidón u otro polisacárido. El aglutinante se combina con las partículas de relleno antes, durante o después de calentar el aglutinante hasta una temperatura de aproximadamente 180°F. El aglutinante y el relleno se combinan juntos en un intervalo de relaciones desde una relación final relativamente alta de aproximadamente 300 partes de aglutinante por aproximadamente una parte del relleno con una relación final relativamente baja de aproximadamente 0,05 partes de aglutinante por aproximadamente una parte del relleno, expresándose las relaciones con base en el peso seco.

En la siguiente etapa del proceso, el reactivo se agrega luego a la combinación de aglutinante y relleno y los tres componentes se mezclan entre sí a una temperatura que puede seleccionarse en el intervalo de aproximadamente 120°F hasta aproximadamente 330°F. la combinación de aglutinante-relleno y el reactivo se combinan juntos en un intervalo de proporciones desde una relación final relativamente alta de aproximadamente nueve partes de reactivo por aproximadamente 100 partes de aglutinante hasta una relación final relativamente baja de aproximadamente 0,05 partes de reactivo por aproximadamente 100 partes de aglutinante, expresándose las proporciones con base en el peso seco. La dispersión de aglutinante, relleno y reactivo se mezcla a continuación hasta que la reacción se haya completado suficientemente. Lo que constituye una reacción suficientemente completa de la combinación de tres componentes depende de los materiales particulares elegidos para cada componente y la temperatura de mezcla seleccionada. Por ejemplo y de ninguna manera limitante, si los tres componentes son fibra de celulosa, almidón y glioxal combinados y mezclados a una temperatura de aproximadamente 180°F, la reacción está suficientemente completa en

aproximadamente un minuto. Las características de la composición de relleno modificada que la identifican como una reacción suficientemente completa incluyen que el relleno está suficientemente encapsulado o atrapado por el aglutinante. La reacción se considera completa si menos del 10% en peso del aglutinante está presente en el filtrado después de pasar una suspensión diluida (menos de 2% de sólidos) de la composición a través de un papel filtro estándar (por ejemplo, papel filtro Whatman # 4). En ese contexto, cuando la composición está gelificada o casi gelificada, la reacción debe estar suficientemente completa para garantizar que el relleno esté adecuadamente encapsulado y esté listo para combinarse con componentes adicionales para formar un producto final.

Se prepararon cinco ejemplos de la composición de la presente invención y se usaron en la fabricación de productos de papel. Los productos de papel fabricados se probaron en comparación con productos de papel fabricados de forma similar en los que los productos de papel fabricados de forma similar no incluían la composición de relleno modificada de la presente invención. Los resultados de la prueba indicaron que la composición de relleno modificada era un componente eficaz del producto fabricado y permitía el uso de una cantidad reducida del componente estructural primario del producto sin una reducción significativa de las propiedades de interés, incluidas las propiedades físicas y ópticas. Los ejemplos y los resultados de las pruebas correspondientes se describen en este documento.

#### Ejemplo I

En un primer ejemplo de la invención, una dispersión de almidón de maíz perla cocido y una dispersión de carbonato cálcico molido se añaden juntas en un recipiente en la misma proporción en peso seco. La dispersión de la combinación se ajusta por aproximadamente el 20% del contenido total de sólidos mediante la adición de agua al recipiente en una relación en volumen de aproximadamente cuatro partes de agua por aproximadamente una parte de la mezcla de dispersión de dos componentes. La mezcla líquida se calienta a una temperatura de aproximadamente 140°F. Se agrega reactivo de glioxal, tal como Glioxal con 40% de sólidos disponible a través de BASF, a una concentración de aproximadamente tres partes del reactivo por aproximadamente 100 partes de almidón con base en el peso seco, al recipiente y se mezcla periódicamente durante aproximadamente tres horas mientras se mantiene sustancialmente la temperatura a aproximadamente 140°F.

La composición de relleno modificada resultante se combinó con un material estructural primario, fibra de celulosa en el caso de un producto de papel, y se evaluó. Se observó que mostraba características de unión mejoradas y una distribución de tamaño de partícula más fácilmente retenida con respecto al material de fibra. También se observó que la composición de relleno modificada que se fabricó podría usarse como una suspensión, u opcionalmente secarse y proporcionarse como un material de relleno seco utilizado en el procesamiento de componentes adicionales, incluidas fibras de celulosa, en una redispersión posterior, para producir papel o compuestos de cartón. Es decir, la composición de relleno modificada de la presente invención se puede proporcionar en una forma licuada para la introducción en un proceso de fabricación de producto en una etapa del proceso, o se puede proporcionar en forma de un compuesto en partículas secas para su introducción en una etapa diferente del proceso de fabricación del producto. Por ejemplo, la composición de relleno modificada puede agregarse en el extremo húmedo de un proceso de fabricación de papel en forma húmeda o seca. En esta forma de su uso, la composición de relleno modificada puede usarse para fabricar materiales compuestos por lo que la composición de relleno modificada se dispersa con otros componentes y se fabrica en forma de un material compuesto. Alternativamente, se puede usar como un componente de un recubrimiento y ese recubrimiento modificado se puede aplicar a la superficie de un material compuesto o sustrato.

La resistencia de un producto compuesto puede aumentarse con el uso de la composición de relleno modificada si se usa como reemplazo de un relleno convencional existente. El ejemplo de realización descrito anteriormente se usó en el proceso de fabricación de un producto de papel usando un molde estándar de hoja de prueba de acuerdo con el método estándar T-205 de la Asociación Técnica de la Industria de Pulpa y Papel (TAPPI) y se probaron sus propiedades de resistencia de acuerdo con los métodos T-569 de prueba estándar de TAPPI "Resistencia de unión interna (tipo Scott) del papel" y T-404 "Resistencia a la rotura por tracción y elongación del papel". El papel a ensayar se elaboró usando el relleno convencional, carbonato de calcio molido, tal como el producto de carbonato de calcio Omyafil® disponible a través de la compañía Omya de Proctor, Vermont, y la composición de relleno modificada descrita anteriormente. El relleno convencional se incorporó con fibra de celulosa y otros componentes estándar del producto de papel en proporciones de aproximadamente 10%, aproximadamente 20% y aproximadamente 30% en peso del peso total del producto de papel. Incluso se incorporó más de la composición de relleno modificada de la presente invención con la fibra de celulosa y otros componentes estándar del producto de papel en proporciones de aproximadamente 12,5%, aproximadamente 22,5% y aproximadamente 32,5% en peso del peso total del papel. Se hubiera esperado con un relleno convencional que la adición de más relleno hubiera reducido más la resistencia a la tracción del papel.

Como se ilustra en la FIG. 1, en la que se hace referencia al contenido de relleno como el contenido de "ceniza", la resistencia a la tracción del papel con la composición de relleno modificada de la presente invención es significativamente mayor que la resistencia a la tracción del papel con el relleno convencional. Específicamente, el papel con 12,5% de la composición de relleno modificada es aproximadamente 20% más resistente que el papel con solo 10% de relleno convencional, papel con 22,5% de la composición de relleno modificada es aproximadamente 25% más fuerte que papel con solo 20% de relleno convencional y papel con 32,5% de la composición de relleno modificada es aproximadamente un 20% más resistente que el papel con solo un 30% de relleno convencional. Estos resultados muestran claramente que al menos un producto final a base de celulosa puede fabricarse con más de un relleno que

sea menos costoso que uno o más de otros componentes del producto final que pueden usarse para reemplazar sin disminuir, y realmente mejorar, la resistencia de ese producto final.

#### Ejemplo II

5

En un segundo ejemplo de la composición de relleno modificada de la presente invención, se elaboró una muestra de fibra comercial reciclada (grado para impresión y escritura de fibra reciclada fabricada por Fibrek, Inc. de Montreal, Quebec, Canadá) en hojas de prueba de acuerdo con el método estándar T-205 de TAPPI y se analizaron las propiedades de resistencia de acuerdo con los métodos de prueba estándar T-569 de TAPPI "Resistencia de unión interna (tipo Scott) del papel" y T-404 "Resistencia a la rotura por tracción y elongación del papel". Estos papeles se identifican como "Control" en la Tabla 1. Se preparó y probó de forma similar un segundo conjunto de hojas de prueba con la adición de un 10% de fibra reciclada tratada. Se prepararon tres versiones de fibra reciclada tratada, cada una incluyendo un reactivo diferente de la composición de relleno modificada de la presente invención. Las fibras tratadas se prepararon cocinando almidón de maíz sin modificar con 10% de sólidos a 190°F durante 30 minutos y luego añadiendo una cantidad igual, sobre una base seca, de la fibra reciclada no tratada a la pasta de almidón cocida. Se añadió 3% de un reactivo (en base seca con base en sólidos de almidón) a la suspensión bajo agitación vigorosa. Esta suspensión de fibra tratada se añadió después a una muestra de fibra reciclada no tratada con una carga del 10%, sobre una base de sólidos secos. Los resultados de la prueba se presentan en la Tabla 1 para composiciones de aditivos de resistencia que contienen tres reactivos diferentes. Los tres reactivos diferentes usados en la fabricación de las diferentes hojas de prueba de fibras recicladas tratadas fueron: A - el Glioxal con 40% de sólidos utilizado en la formación de la composición de relleno modificada del Ejemplo I; B - carbonato de amonio y zirconio en la forma proporcionada bajo el nombre comercial Bacote 20 disponible a través de Mel Chemicals, Inc., de Flemington, Nueva Jersey); y C - carbonato de zirconio y potásico en la forma proporcionada bajo el nombre comercial Zirmel 1000, también disponible a través de Mel Chemicals, Inc. Como se puede ver en la Tabla 1, todas las condiciones de fibras tratadas muestran una mejora significativa en la resistencia a la tracción y de unión Scott en comparación con el Control.

25

Tabla 1

Mejora de la resistencia del papel - fibra reciclada			
Condición	Reactivo	Índice de tracción	Unión Scott
		Nm/g	pies lbs/1000 pulgadas <sup>2</sup>
Control - Fibra reciclada sin tratamiento	Ninguno	29,6	80
Fibra reciclada 90% sin tratar 10% tratada	A	40,0	164
Fibra reciclada 90% sin tratar 10% tratada	B	39,2	128
Fibra reciclada 90% sin tratar 10% tratada	C	36,5	113

#### Ejemplo III

30

En un tercer ejemplo de la composición de relleno modificada de la presente invención, se preparó una muestra de pulpa comercial kraft de madera dura blanqueada del norte (NBSK) (pulpa St. Felicien NBSK fabricada por Fibrek, Inc. de Montreal, Quebec, Canadá) en hojas de prueba de acuerdo con el método estándar T-205 de TAPPI y se probó para las propiedades de resistencia de acuerdo con los métodos de prueba estándar T-569 de TAPPI "Resistencia de unión interna (tipo Scott) del papel" y T-404 "Resistencia a la rotura por tracción y elongación del papel". Estos papeles se identifican como "Control" en la Tabla 2. Se preparó y probó de manera similar un segundo juego de hojas de prueba en tres versiones diferentes. La primera versión se formó con un 95% de NBSK sin tratar y un 5% de NBSK tratada con una forma de la composición de relleno modificada de la presente invención. La segunda versión era 90% de NBSK sin tratar y 10% de NBSK tratada con la misma forma de la composición de relleno modificada. La tercera versión era 80% de NBSK y 20% de NBSK tratada con la misma forma de la composición de relleno modificada. Las fibras de NBSK tratadas se prepararon cocinando almidón de maíz sin modificar con 10% de sólidos a 190°F durante 30 minutos y luego añadiendo una cantidad igual, sobre una base seca, de la fibra de NBSK sin tratar a la pasta de almidón cocida. Se añadió 3% de un reactivo (en base seca con base en sólidos de almidón) a la suspensión bajo agitación vigorosa. El reactivo en este ejemplo fue el mismo Glioxal con 40% de sólidos usado en el Ejemplo I. Esta suspensión de fibras tratadas se añadió después a una muestra de fibra de NBSK sin tratar con una carga del 5%, 10% y 20%, sobre una base de sólidos secos. Los resultados de las pruebas se presentan en la Tabla 2. Todas las condiciones de fibra tratada muestran una mejora significativa en la resistencia a la tracción y a la unión Scott en comparación con el Control.

45

Tabla 2

Mejora de la resistencia del papel - NBSK		
Condición	Índice de tracción	Unión Scott
	Nm/g	pies lbs/1000 pulgadas <sup>2</sup>
Control - Pulpa NBSK sin tratar	21,8	40
Pulpa NBSK 95% sin tratar 5% tratada	30,0	57
Pulpa NBSK 90% sin tratar 10% tratada	31,5	59
Pulpa NBSK 80% sin tratar 20% tratada	44,5	121

Ejemplo IV

En un cuarto ejemplo de la composición de relleno modificada de la presente invención, se preparó una suspensión de fibra que comprende una mezcla de 25% en peso de pulpa NBSK, 45% en peso de madera molida y 30% en peso de pulpa termomecánica y diversas cantidades de arcilla de caolín (tanto tratadas como no tratadas usando la composición de relleno modificada de la presente invención) y se añadieron adyuvantes de procesamiento convencionales a la suspensión de fibra antes de la formación en hojas de prueba de acuerdo con el método estándar T-205 de TAPPI. Se añadieron los siguientes adyuvantes al proceso a cada alícuota de la suspensión antes de formar las hojas de prueba (Tabla 3).

Tabla 3

Adyuvantes de procesamiento agregados a todas las hojas de prueba	
Material	Lb/ton de papel, en base seca
Almidón catiónico	10
Poliacrilamida aniónica	0,5
Coagulante catiónico	6
Sílice coloidal	0,75

La arcilla de caolín no tratada se añadió a la suspensión de fibra a razón de 100, 200 y 400 lb/ton de papel y se produjeron conjuntos de hojas de prueba a partir de la mezcla resultante.

El relleno tratado se preparó cocinando almidón de maíz sin modificar con 10% de sólidos a 190°F durante 30 minutos y luego añadiendo una cantidad igual, sobre una base seca, de arcilla de caolín sin tratar a la pasta de almidón cocida. A continuación se añadió a la mezcla un 3% (en base seca con base en sólidos de almidón) del reactivo de Glioxal con 40% de sólidos bajo agitación vigorosa. El relleno tratado se añadió a la suspensión de fibra a razón de 200 lb/tonelada de papel junto con arcilla de caolín sin tratar a razón de 0, 100 y 300 lb/tonelada de papel en tres versiones diferentes del producto de ejemplo. Los juegos de hojas de prueba se produjeron a partir de las mezclas resultantes. Se probaron las propiedades de resistencia de cada conjunto de hojas de prueba de acuerdo con los métodos de prueba estándar T-569 de TAPPI "Resistencia de unión interna (tipo Scott) del papel", T-404 "Resistencia a la rotura y elongación del papel" y T-211 "Contenido de cenizas del papel - combustión a 525°C". Los resultados se presentan en la Tabla 4 y las Figs. 2 y 3, en el que todas las composiciones de relleno tratadas muestran una mejora significativa en la resistencia a la tracción y a la unión Scott en comparación con las versiones de relleno sin tratar del producto.

Tabla 4

Mejora de la resistencia del papel - relleno de arcilla de caolín			
Condición	Índice de tracción	Unión Scott	Contenido de cenizas
	Nm/g	pies lbs/1000 pulgadas <sup>2</sup>	% de cenizas
Arcilla de caolín sin tratar, 100 lb/ton	35,3	120	4,0%
Arcilla de caolín sin tratar, 200 lb/ton	31,4	110	7,1%
Arcilla de caolín sin tratar, 400 lb/ton	28,9	94	11,9%
Arcilla de caolín tratada, 200 lb/ton + arcilla de caolín sin tratar, 0 lb/ton	40,6	158	3,9%
Arcilla de caolín tratada, 200 lb/ton + arcilla de caolín sin tratar, 100 lb/ton	37,0	132	6,1%
Arcilla de caolín tratada, 200 lb/ton + sin tratar	29,8	145	10,7%
Arcilla de caolín, 300 lb/ton			

Ejemplo V

En un quinto ejemplo de la composición de relleno modificada de la presente invención, se usó una suspensión de fibra que comprende una mezcla de 30% en peso de pulpa NBSK y 70% en peso de pulpa kraft de madera dura blanqueada del norte para producir un papel sin recubrimiento con un peso base nominal de 75 g (+/- 6 g) usando una máquina piloto de papel en la Universidad de Maine en Orono, Maine. El pigmento de carbonato de calcio molido (GCC) Omyafil® se añadió a la reserva de fabricación de papel para ajustar el contenido de relleno desde aproximadamente 10% a 17% en peso. Estos papeles se identifican como Condiciones A, B y C en las Tablas 5 y 6. Los siguientes aditivos para la fabricación de papel se añadieron a la composición para ayudar en la producción del papel; (1) un almidón catiónico cocido (Sta-Lok 160 disponible a través de Tate & Lyle de Decatur, Illinois), (2) un coagulante catiónico (Nalco 7607 disponible a través de Nalco Chemical Co. de Naperville, Illinois), (3) un adyuvante de retención (Telioform disponible a través de BASF) y (4) un auxiliar de drenaje (Bentonita, también disponible a través de BASF). Un resumen de los aditivos y las dosificaciones se presenta en la Tabla 5.

Tabla 5

Aditivos para elaboración de papel						
	Aditivo					
	GCC	GCC tratado	Almidón catiónico	Coagulante Catiónico	Adyuvante de retención	Adyuvante de drenaje
	lb/ ton de papel, base seca					
Condición A	200	0	15	1	1	3
Condición B	300	0	15	1	1	3
Condición C	400	0	15	1	1	3
Condición D	200	60	15	1	1	3
Condición E	200	200	0	1,5	1	6
Condición F	200	300	0	0,5	1	6

Nota: se añadió un relleno tratado como recubrimiento usando una máquina de recubrimiento a presión de tamaño convencional a ambos lados del papel en la Condición D.

5 El pigmento de GCC también se modificó de acuerdo con la presente invención para crear una composición de relleno modificada. Se prepararon tres versiones de ejemplos de productos de papel que incorporan el relleno de GCC tratado y denominados en este documento como Condiciones D, E y F de papel como se muestra en la Tabla 5. El relleno tratada usada en papel de la Condición D se preparó cocinando almidón de maíz etilado (Ethylex 2026 disponible a través de Tate & Lyle) por aproximadamente 10% de sólidos a 190°F durante 30 minutos y luego añadiendo una cantidad igual, en una base seca, de GCC no tratado a la pasta de almidón cocida. Después se añadió 2% en peso (en base seca con base en sólidos de almidón) del reactivo Glioxal con 40% de sólidos a la mezcla bajo agitación vigorosa. La suspensión de relleno tratada se añadió a las superficies de una banda de papel (a un 3% en peso, o 60 lb/ton, añadido) como un recubrimiento usando una máquina de recubrimiento a presión de tamaño convencional.

15 El relleno tratado usado en el papel de la Condición E se preparó cocinando una mezcla de 30% del almidón de maíz catiónico Sta-Lok 160 y 70% de almidón de maíz no modificado, tal como almidón de maíz Perla disponible a través de Tate & Lyle, por aproximadamente 10% de sólidos a 190°F por 30 minutos y luego añadiendo una cantidad igual, en base seca, de GCC no tratado a la pasta de almidón cocida. Después se añadió 2% en peso (en base seca con base en sólidos de almidón) del reactivo Glioxal 40% de sólidos a la mezcla bajo agitación vigorosa. La suspensión de relleno tratada se añadió a continuación a la suspensión de fibra a una dosificación de 200 lb/ton de papel antes de formar la suspensión en una banda de papel.

20 El relleno tratado utilizado en la Condición F se preparó cocinando una mezcla del almidón de maíz catiónico al 30% Sta-Lok 160 y un 70% de almidón de patata no modificado identificado con el nombre comercial Potato Starch disponible de Aroostook Starch de Ft. Fairfield, Maine, por aproximadamente 10% de sólidos a 190°F durante 30 minutos y luego agregando 1,5 veces de GCC no tratado, en base seca, a la pasta de almidón cocida. Después se añadió 2% en peso (en base seca con base en sólidos de almidón) del reactivo Glioxal con 40% de sólidos a la mezcla bajo agitación vigorosa. La suspensión del relleno tratada se añadió luego a la suspensión de fibra a una dosificación de 300 lb/ton de papel antes de formar la suspensión en una banda de papel.

30 Se probaron las muestras de papel de cada condición para determinar las propiedades de resistencia de acuerdo con los métodos de prueba estándar T-569 de TAPPI "Resistencia de unión interna (tipo Scott) del papel", T-404 "Resistencia a la rotura y elongación del papel" y T-211 "Contenido de cenizas del papel - combustión a 525°C". Los resultados se presentan en la Tabla 6. Todos los productos de papel de relleno tratados (Condiciones D, E y F) muestran una mejora significativa en la resistencia, medida por la resistencia a la tracción y la resistencia de unión Scott en comparación con los productos de papel de relleno sin tratar (Condiciones A, B y C).

35

Tabla 6

Mejora de la resistencia del papel - relleno de carbonato de calcio				
	Índice de tracción		Unión Scott	Contenido de cenizas
	MD	CD		
	Nm/g	pies lbs/1000 pulgadas <sup>2</sup>		% de cenizas
Condición A GCC sin tratar 200 lb/ton	59,4	25,5	146	10,9%
Condición B GCC sin tratar 300 lb/ton	53,9	23,8	134	14,4%
Condición C GCC sin tratar 400 lb/ton	49,2	22,4	125	17,8%
Condición D GCC sin tratar 200 lb/ton + GCC tratado 60 lb/ton como recubrimiento	74,6	28,9	234	12,6%
Condición E GCC sin tratar 200 lb/ton + GCC tratado 200 lb/ton	70,4	31,5	252	13,7%
Condición F GCC sin tratar 200 lb/ton + GCC tratado 300 lb/ton	83,3	34,7	397	15,3%



5 La composición de relleno modificada de la presente invención se puede proporcionar como un producto terminado en el que las etapas para elaborarlo tal como se describió anteriormente se han completado antes de la transferencia para uso en la fabricación de un producto final. Opcionalmente, los tres componentes principales del material de relleno, el material aglutinante y el material reactivo pueden proporcionarse como componentes separados e instrucciones proporcionadas para llevar a cabo las etapas descritas en la presente memoria para preparar la composición de relleno modificada. Además, el material de relleno y el material aglutinante se pueden combinar para formar la composición de relleno-aglutinante descrita en la presente memoria antes de la adición del material reactivo y las instrucciones proporcionadas para completar las etapas de unión del material reactivo y la composición de relleno-aglutinante para formar la composición de relleno modificada.

10 La composición de relleno modificada se puede combinar con componentes adicionales usados para formar un producto final deseado, tal como un producto de papel, como parte del proceso de fabricación de ese producto final. Alternativamente, la composición de relleno modificada se puede combinar con uno o más de otros componentes para formar un recubrimiento. Ese recubrimiento se puede aplicar entonces a un producto final, tal como un producto de papel, que ya se ha fabricado. Por ejemplo, pero de ninguna manera con la intención de ser limitante, la composición de relleno modificada puede incorporarse en, o puede ser, un producto de recubrimiento utilizado en una aplicación de recubrimiento con una prensa de tamaño convencional.

15 La composición de relleno modificada de la presente invención se puede usar además en combinación con otros materiales para mejorar la eficacia de dichos otros materiales en la mejora de las características de otros productos. Por ejemplo, la composición de relleno modificada se puede usar en combinación con los materiales descritos en las patentes de Estados Unidos Nos. 5.928.474, 5.859.128, 6.699.363, 6.048.929, cuyos contenidos completos se incorporan aquí como referencia, para producir uno o más productos a base de celulosa que tienen características mejoradas.

20 Aunque esta invención se ha descrito con respecto a varios ejemplo de realizaciones de la composición de relleno modificada, métodos para preparar tales composiciones y aplicaciones para el uso de tales composiciones, serán evidentes para los expertos en la técnica que pueden crear alternativas, modificaciones y variaciones sin desviarse de la invención como se describió expresamente. De acuerdo con esto, las realizaciones preferidas de la invención como se expuso anteriormente están destinadas a ser ilustrativas, no limitativas. Se pueden hacer diversos cambios sin apartarse del espíritu y alcance de la invención.

Reivindicaciones

- 5 1. Una composición de relleno modificada para uso en combinación con un material estructural primario en la fabricación de uno o más productos finales, consistiendo la composición esencialmente en:
- a. un material de relleno para suplementar un material estructural primario;
- b. un material aglutinante para unirse con el material estructural primario; y
- c. un material reactivo para unir químicamente el material de relleno y el material aglutinante,
- 10 en la que el reactivo se selecciona para reaccionar con el material aglutinante para encapsular o aislar el material de relleno en la composición y en la que está presente menos del 10% en peso del material aglutinante en un filtrado después de pasar una suspensión de la composición a través de un papel filtro estándar, en la que la suspensión contiene menos de 2% de sólidos y el papel filtro estándar es papel Whatman # 4, y en la que la composición comprende además agua, en la que el agua comprende aproximadamente 80% de la composición.
- 15 2. La composición de la reivindicación 1, en la que una relación en peso de material aglutinante con respecto al material de relleno está en un intervalo de aproximadamente 300 partes de material aglutinante por aproximadamente una parte de material de relleno por aproximadamente 0,05 partes de material aglutinante por aproximadamente una parte de material de relleno.
- 20 3. La composición de la reivindicación 1, en la que una relación en peso de material reactivo con respecto al material aglutinante está en un intervalo de aproximadamente nueve partes de reactivo por aproximadamente 100 partes de material aglutinante por aproximadamente 0,05 partes de reactivo por aproximadamente 100 partes de material aglutinante.
- 25 4. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que:
- a. el material de relleno se selecciona del grupo que consiste en fibra, carbonato de calcio molido, carbonato de calcio precipitado, arcilla de caolín, arcilla calcinada, arcilla lavada con agua, dióxido de titanio, mica, talco, gránulos de almidón no cocidos, granos de destilería secos, cascarilla de arroz, cáscaras de nuez molidas, salvado de avena o materiales similares y mezclas de los mismos;
- 30 b. el material aglutinante se selecciona del grupo que consiste en almidones naturales y modificados, gomas, látex u otros productos de celulosa, en el que los almidones modificados y naturales se seleccionan del grupo que consiste en almidones aislados de maíz, maíz ceroso, patata, tapioca, trigo o arroz y almidones modificados en almidones oxidados, catiónicos, aniónicos, diluidos en ácido, etilados y de aldehído; y
- 35 c. el material reactivo se selecciona del grupo que consiste en glioxales, insolubilizadores basados en glioxal, bloqueado y lineal o no bloqueado, resinas epóxicas alifáticas, resinas de formaldehído y melamina, carbonatos de zirconio y amonio, carbonato de zirconio y potasio, isocianatos bloqueados y mezclas de los mismos.
- 40 5. La composición de la reivindicación 4, en la que el material de relleno es fibra de celulosa, el material aglutinante es almidón y el reactivo es glioxal.
6. La composición de cualquier reivindicación precedente, combinada además con fibras de celulosa para formar un producto de papel.
- 45 7. Un método de fabricación de una composición de relleno modificada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el método comprende las etapas de:
- a. dispersar un material de relleno y un material aglutinante juntos para formar una composición de relleno-aglutinante, en la que el aglutinante y el relleno se combinan juntos en una proporción en un intervalo de aproximadamente 300 partes de aglutinante por aproximadamente una parte de relleno por aproximadamente 0,05 partes de aglutinante por aproximadamente una parte del relleno, expresándose las proporciones con base en el peso seco;
- 50 b. calentar la composición de relleno-aglutinante a una temperatura de aproximadamente 82,222°C (180°F);
- c. añadir un reactivo a la composición de relleno-aglutinante para formar una composición de relleno-aglutinante-reactivo, en la que la combinación de relleno-aglutinante y el reactivo se combinan juntos en una relación en un intervalo de aproximadamente 9 partes de reactivo por aproximadamente 100 partes de aglutinante por aproximadamente 0,05 partes de reactivo por aproximadamente 100 partes de aglutinante, expresándose las relaciones con base en el peso seco; y
- 55 d. calentar la composición de relleno-aglutinante-reactivo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 48,888°C (120°F) hasta aproximadamente 165,556°C (330°F) para preparar la composición de relleno modificada,
- 60 en la que el reactivo se selecciona para reaccionar con el material aglutinante para encapsular o aislar el material de relleno en la composición y en la que menos del 10% en peso del material aglutinante está presente en un filtrado después de pasar una suspensión de la composición a través de un papel filtro estándar, en la que la suspensión contiene menos del 2% de sólidos y el papel filtro estándar es el papel Whatman # 4.
- 65

8. El método de la reivindicación 7, que comprende además la etapa de combinar la composición de relleno modificada con uno o más componentes adicionales adecuados para fabricar un producto final a base de celulosa.
- 5 9. El método de la reivindicación 8, en el que la etapa de combinación incluye la etapa de dispersar la composición de relleno modificada con uno o más componentes adicionales antes de fabricar el producto final a base de celulosa.
- 10 10. El método de la reivindicación 8, que comprende además la etapa de formar un recubrimiento que incluye la composición de relleno modificada, y en el que la etapa de combinación incluye la etapa de aplicación del recubrimiento al producto final que contiene uno o más componentes adicionales.
- 11 11. El método de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, que comprende además la etapa de calentar el material aglutinante antes de dispersar el material de relleno y el material aglutinante juntos.
- 15 12. El método de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, que comprende además la etapa de añadir agua a la composición de relleno-aglutinante-reactivo antes de la segunda etapa de calentamiento.
13. El método de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, en el que el material de relleno es fibra, el material aglutinante es almidón y el material reactivo es glioxal.

Figura 1

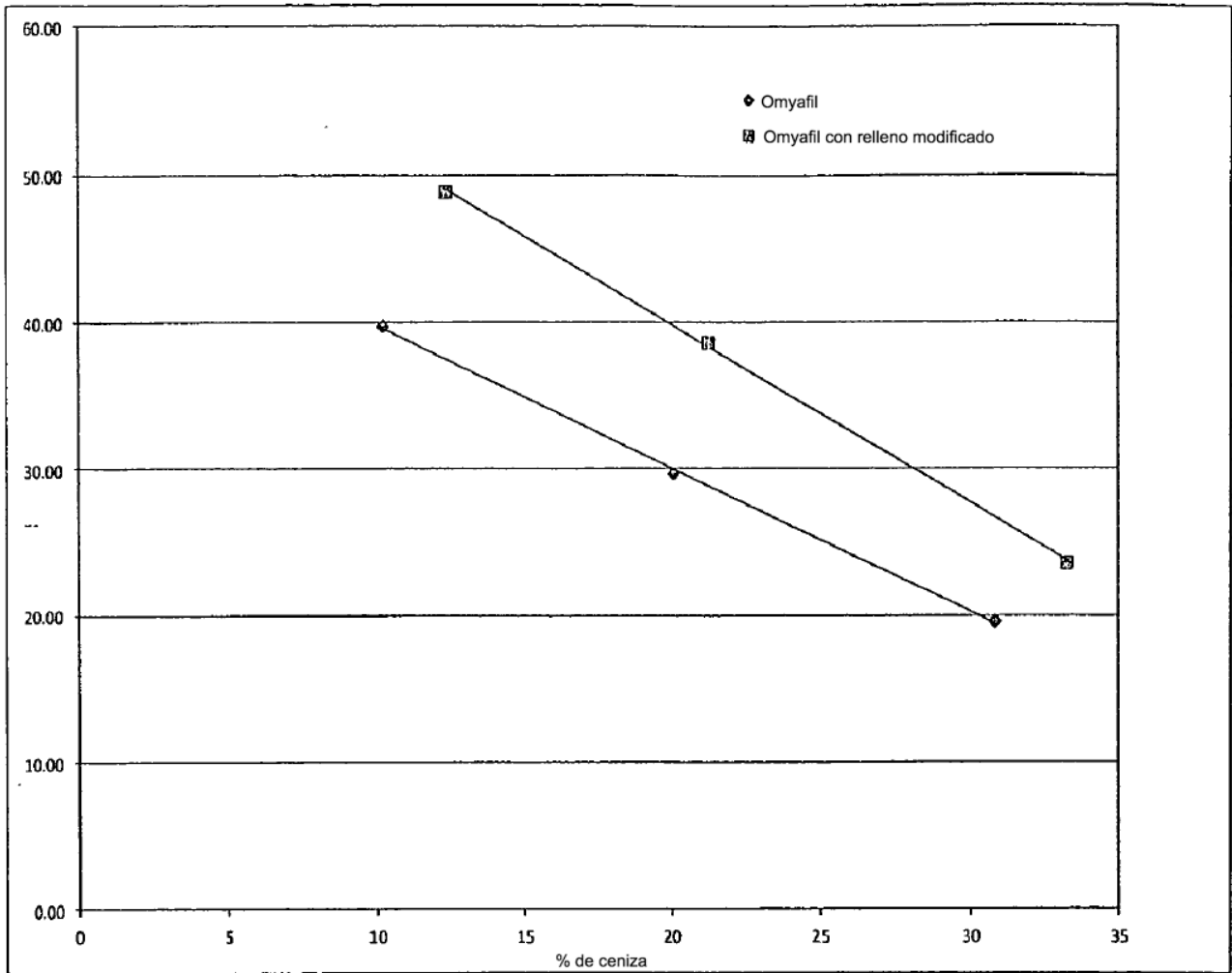


Figura 2

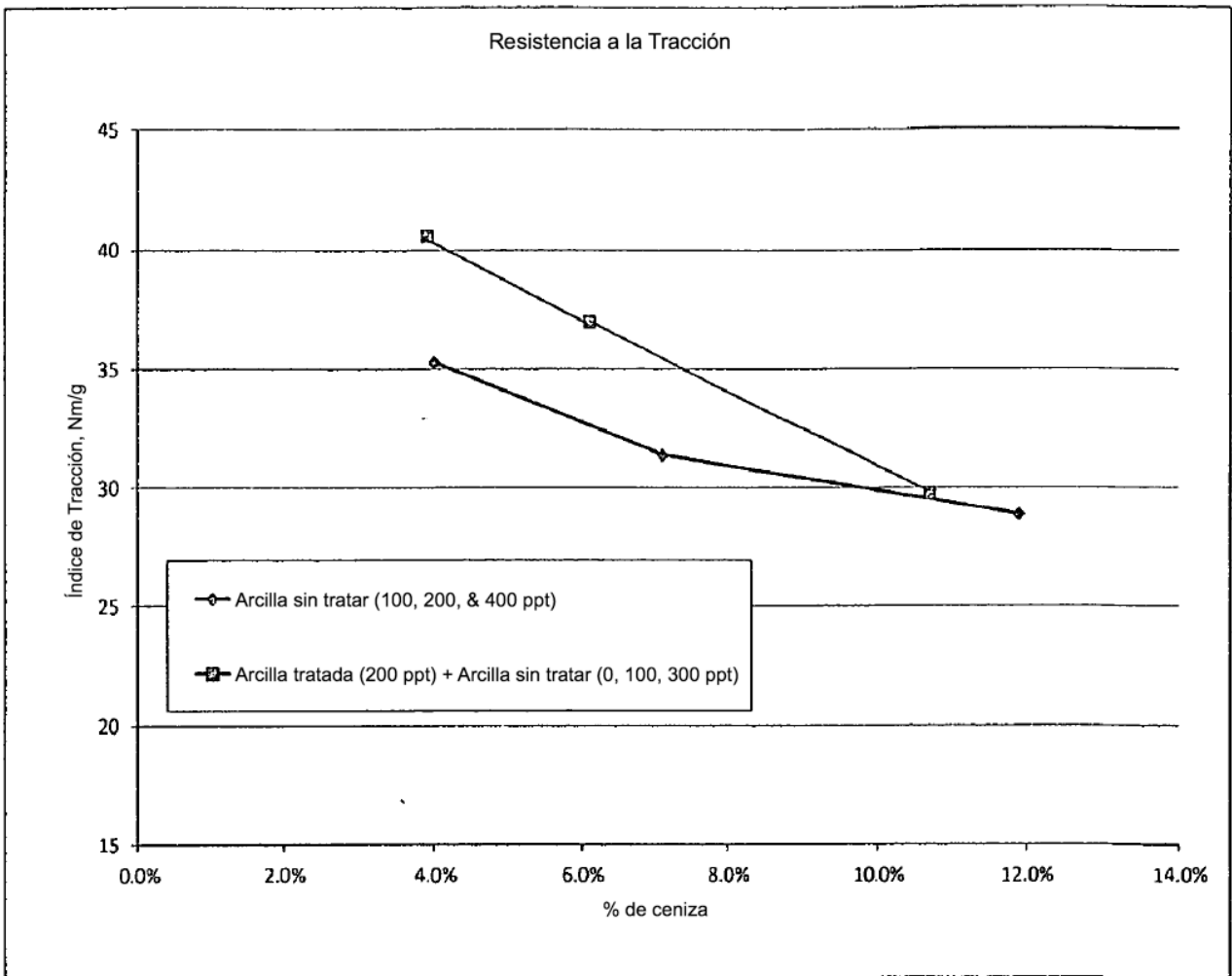


Figura 3

