

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 850**

51 Int. Cl.:

D21H 11/08 (2006.01)

D21H 11/18 (2006.01)

D21H 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.03.2014 PCT/GB2014/050728**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2014 WO14140564**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2014 E 14710376 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018 EP 2971346**

54 Título: **Composición de papel**

30 Prioridad:

15.03.2013 GB 201304717

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

22.10.2018

73 Titular/es:

**FIBERLEAN TECHNOLOGIES LIMITED (100.0%)
Par Moor Centre, Par Moor Road
Par, Cornwall PL24 2SQ, GB**

72 Inventor/es:

**HUSBAND, JOHN CLAUDE y
SVENDING, PER**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 686 850 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 de papel

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un producto de papel que comprende TMP (pasta termomecánica, por sus siglas en inglés) de alta energía, TMP de baja energía, celulosa microfibrilada y opcionalmente material inorgánico en forma de partículas, a una composición para hacer papel adecuada para fabricar dicho producto de papel, a un proceso para preparar el producto de papel y al uso de celulosa microfibrilada, que tiene opcionalmente un grado de inclinación de fibra de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 en dicho producto de papel.

Antecedentes

10 El papel supercalandrado (papel SC) para revistas se fabrica, típicamente, a partir de pasta termomecánica (TMP) que se refina utilizando un aporte de relativamente alta energía. También se usan típicamente altas cargas de mineral en tales papeles. Un objetivo primario del refinado de la pasta con alta energía es reducir la porosidad del papel de tal forma que se obtenga una retención de la tinta aceptable cuando se imprime sobre el papel SC, proceso que se realiza habitualmente mediante huecograbado. Sin embargo, el requisito de alta energía para el refinado de
15 TMP es caro y menos deseable desde un punto de vista medioambiental. Por lo tanto, sería conveniente reducir el coste de energía de producir TMP y papel SC, pero sin que eso supusiese afectar de manera adversa a una o más propiedades físicas del papel SC.

Compendio de la invención

20 Según un primer aspecto, la presente invención se dirige a un producto de papel que comprende TMP de alta energía, TMP de baja energía, celulosa microfibrilada y opcionalmente material inorgánico en forma de partículas, en el que el producto de papel comprende al menos aproximadamente 30 % en peso de TMP de alta energía y TMP de baja energía, respecto del peso total del producto de papel, y en el que la proporción de peso de TMP de alta energía a TMP de baja energía es de aproximadamente 99 : 1 a aproximadamente 1 : 99 y en el que la TMP de baja energía tiene una tasa de drenaje ("freeness") según el método estándar canadiense de 80 a 130 cm³, y en el que la
25 TMP de alta energía tiene una tasa de drenaje según el método estándar canadiense de 10 a 60 cm³.

Según un segundo aspecto, la presente invención está dirigida a una composición para fabricar papel adecuada para preparar un producto de papel según el primer aspecto de la presente invención.

30 Según un tercer aspecto, la presente invención se dirige a un procedimiento para preparar un producto de papel según el primer aspecto de la presente invención, que comprende: (i) combinar TMP de alta energía, TMP de baja energía, celulosa microfibrilada y opcionalmente material inorgánico en forma de partículas en cantidades apropiadas para formar una composición para fabricar papel; (ii) formar un producto de papel a partir de dicha composición para fabricar papel y opcionalmente (iii) calandrar y opcionalmente supercalandrar el producto de papel.

35 Según un cuarto aspecto, la presente invención se dirige al uso de celulosa microfibrilada, que tiene opcionalmente un grado de inclinación de fibra de aproximadamente 20 a aproximadamente 50, en un producto de papel que comprende TMP de alta energía con una tasa de drenaje según el estándar canadiense de 10 a 60 cm³ y TMP de baja energía con una tasa de drenaje según el estándar canadiense de 80 a 130 cm³, donde el producto de papel comprende al menos aproximadamente 30 % en peso de TMP de alta energía y TMP de baja energía, respecto del peso total del producto de papel, en el que la proporción de peso de TMP de alta energía a TMP de baja energía es de aproximadamente 99 : 1 a aproximadamente 1 : 99, por ejemplo, de aproximadamente 99 : 1 a aproximadamente
40 40 : 60 o de aproximadamente 55 : 45 a aproximadamente 45 : 55 y opcionalmente en el que el producto de papel comprende hasta un máximo de aproximadamente 50 % en peso de material inorgánico en partículas.

Técnica anterior

45 Los documentos de las solicitudes de patentes internacionales WO2010/131016A2 y WO2012/098296A2 describen composiciones para fabricar papel que comprenden una suspensión de fibras, así como celulosa microfibrilada. De forma similar, los documentos de las patentes US6183596B1 y US6202946B1 describen composiciones para fabricar papel que comprenden una suspensión de fibras, así como celulosa microfibrilada. Aunque estos documentos mencionan la TMP como una fuente posible para la suspensión de fibras, nunca mencionan ni sugieren el uso combinado de TMP de alta energía y TMP de baja energía en una composición para fabricar papel.

Descripción detallada de la invención

50 La expresión "producto de papel", tal como se usa en la presente invención, debe entenderse que abarca todas las formas de papel, incluyendo cartón, como, por ejemplo, cartón blanqueado, cartón corrugado, cartulina, cartoncillo, y similares. Hay numerosos tipos de papel, estucados y no estucados, que pueden fabricarse según la presente invención, incluyendo papel adecuado para libros, revistas, periódicos y similares, y papeles para oficina. El papel puede ser calandrado o supercalandrado, según sea lo adecuado, por ejemplo, se puede preparar papel

supercalandrado para revistas, adecuado para huecograbado y offset de acuerdo con los presentes métodos. También se pueden fabricar según los presentes métodos papeles adecuados para estucado ligero (LWC, por sus siglas en inglés), estucado medio (MWC, por sus siglas en inglés) o de pigmentación acabada en máquina (MFP, por sus siglas en inglés). También se pueden fabricar, según los métodos de la presente invención, papeles o cartones estucados que tienen propiedades de barrera adecuadas para el envasado de alimentos y aplicaciones similares.

Tal como se usa en este documento, el término “pasta termomecánica” (TMP, por sus siglas en inglés) indica una pasta papelera producida por calentamiento, por ejemplo, con vapor, de un material que contiene celulosa y tratando mecánicamente el material calentado en un refinador presurizado. En un ejemplo de procedimiento, un material que contiene celulosa se calienta con vapor, por ejemplo, con vapor reciclado del procedimiento, y el material tratado con vapor se hace pasar por un refinador presurizado que separa la fibra mediante medios mecánicos, por ejemplo, entre dos placas rotativas con forma de disco. El vapor del proceso se separa a continuación de la pasta papelera, por ejemplo, en un ciclón a continuación del refinador y luego la pasta se tamiza y se limpia. Pasta termomecánica es una expresión conocida en la técnica y cualquier persona especializada en esta técnica entiende que una pasta termomecánica es un tipo de pasta papelera relativamente específico, distinto de otros tipos de pasta papelera como, por ejemplo, pasta química, pasta de madera, y pasta quimiotermomecánica. El material que contiene celulosa se puede derivar de cualquier fuente adecuada, tales como madera, especies herbáceas (por ejemplo, caña de azúcar, bambú) o trapos (por ejemplo, residuos textiles, algodón, cáñamo o lino). En algunas realizaciones, el material que contiene celulosa es hierba o madera, por ejemplo, madera de coníferas, típicamente en forma de virutas.

Tal como se usan en este documento, las expresiones “alta energía” y “baja energía” se emplean para distinguir pastas TMP dependiendo del aporte total de energía durante el proceso de refinado de la pasta. El aporte total de energía se calcula respecto del peso seco total de fibra en la pasta papelera. De este modo, una “TMP de alta energía” se obtiene en un proceso de refinado que tiene un aporte total de energía que es mayor que el aporte total de energía en un proceso de refinado para producir “TMP de baja energía”.

Tal como se usa en este documento, el término “aporte total de energía” se refiere al aporte de energía en todas las etapas de refinado, es decir, desde el principio con el calentamiento del material que contiene celulosa hasta la etapa en la cual el material tratado mecánicamente sale del refinador (es decir, sin incluir la etapa de eliminar el calor, por ejemplo, el vapor de la pasta papelera y las etapas posteriores del procedimiento).

En ciertas realizaciones, la TMP de alta energía se obtiene en un proceso de refinado de TMP en el cual el aporte total de energía es igual o mayor de $2,5 \text{ MWht}^{-1}$, tomando como base el peso seco total de fibra en la pasta papelera y/o la TMP de baja energía se obtiene en un proceso de refinado de TMP en el cual el aporte total de energía es menor de $2,5 \text{ MWht}^{-1}$, tomando como base el peso seco total de fibra en la pasta papelera.

En ciertas realizaciones, la TMP de alta energía se obtiene en un proceso de refinado de TMP en el cual el aporte total de energía es igual o mayor de aproximadamente $2,6 \text{ MWht}^{-1}$, por ejemplo, igual o mayor de aproximadamente $2,7 \text{ MWht}^{-1}$, o igual o mayor de aproximadamente $2,8 \text{ MWht}^{-1}$, o igual o mayor de aproximadamente $2,9 \text{ MWht}^{-1}$, o igual o mayor de aproximadamente $3,0 \text{ MWht}^{-1}$, o igual o mayor de aproximadamente $3,1 \text{ MWht}^{-1}$, o igual o mayor de aproximadamente $3,2 \text{ MWht}^{-1}$, o igual o mayor de aproximadamente $3,3 \text{ MWht}^{-1}$, o igual o mayor de aproximadamente $3,4 \text{ MWht}^{-1}$, o igual o mayor de aproximadamente $3,5 \text{ MWht}^{-1}$. En ciertas realizaciones, el aporte total de energía varía de $2,5 \text{ MWht}^{-1}$ a aproximadamente $3,5 \text{ MWht}^{-1}$, por ejemplo, de aproximadamente $2,6 \text{ MWht}^{-1}$ a aproximadamente $3,3 \text{ MWht}^{-1}$, o de aproximadamente $2,7 \text{ MWht}^{-1}$ a aproximadamente $3,2 \text{ MWht}^{-1}$, o de aproximadamente $2,8 \text{ MWht}^{-1}$ a aproximadamente $3,1 \text{ MWht}^{-1}$, o de aproximadamente $2,8 \text{ MWht}^{-1}$ a aproximadamente $3,0 \text{ MWht}^{-1}$. En ciertas realizaciones, el aporte total de energía no es mayor de aproximadamente $4,0 \text{ MWht}^{-1}$, por ejemplo, no es mayor de aproximadamente $3,5 \text{ MWht}^{-1}$, o no mayor de aproximadamente $3,2 \text{ MWht}^{-1}$, o no mayor de aproximadamente $3,0 \text{ MWht}^{-1}$.

En ciertas realizaciones, la TMP de alta energía tiene una tasa de drenaje según el estándar canadiense (CSF por sus siglas en inglés) de aproximadamente 10 a aproximadamente 60 cm^3 , por ejemplo, de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 cm^3 , o de aproximadamente 30 a aproximadamente 40 cm^3 . En ciertas realizaciones, la TMP de alta energía se obtiene en un proceso de refinado de TMP en el cual el aporte total de energía es de aproximadamente $2,7 \text{ MWht}^{-1}$ a aproximadamente $3,2 \text{ MWht}^{-1}$ y tiene un valor de CSF de aproximadamente 30 a aproximadamente 40 cm^3 .

En ciertas realizaciones, la TMP de baja energía se obtiene en un proceso de refinado de TMP en el cual el aporte total de energía es menor de $2,5 \text{ MWht}^{-1}$, por ejemplo, igual o menor de aproximadamente $2,4 \text{ MWht}^{-1}$, o igual o menor de aproximadamente $2,3 \text{ MWht}^{-1}$, o igual o menor de aproximadamente $2,2 \text{ MWht}^{-1}$, o igual o menor de aproximadamente $2,1 \text{ MWht}^{-1}$, o igual o menor de aproximadamente $2,0 \text{ MWht}^{-1}$, o igual o menor de aproximadamente $1,9 \text{ MWht}^{-1}$, o igual o menor de aproximadamente $1,8 \text{ MWht}^{-1}$, o igual o menor de aproximadamente $1,7 \text{ MWht}^{-1}$, o igual o menor de aproximadamente $1,6 \text{ MWht}^{-1}$, o igual o menor de aproximadamente $1,5 \text{ MWht}^{-1}$. En ciertas realizaciones, el aporte total de energía varía de $1,5 \text{ MWht}^{-1}$ a $2,5 \text{ MWht}^{-1}$, por ejemplo, de aproximadamente $1,6 \text{ MWht}^{-1}$ a aproximadamente $2,4 \text{ MWht}^{-1}$, o de aproximadamente $1,7 \text{ MWht}^{-1}$ a aproximadamente $2,3 \text{ MWht}^{-1}$, o de aproximadamente $1,8 \text{ MWht}^{-1}$ a aproximadamente $2,2 \text{ MWht}^{-1}$, o de

aproximadamente 1,8 MWht⁻¹ a aproximadamente 2,1 MWht⁻¹, o de aproximadamente 1,8 MWht⁻¹ a aproximadamente 2,0 MWht⁻¹. En ciertas realizaciones, el aporte total de energía es no menos de aproximadamente 1,0 MWht⁻¹, por ejemplo, no menos de aproximadamente 1,5 MWht⁻¹, o no menos de aproximadamente 1,8 MWht⁻¹.

5 En algunas realizaciones la TMP de baja energía tiene un CSF de aproximadamente 80 a aproximadamente 130 cm³, por ejemplo, de aproximadamente 90 a aproximadamente 120 cm³, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 110 cm³. En ciertas realizaciones, la TMP de baja energía se obtiene en un proceso de refinado de TMP en el cual el aporte total de energía es de aproximadamente 1,8 MWht⁻¹ a aproximadamente 2,2 MWht⁻¹ y tiene un valor de CSF de aproximadamente 100 a aproximadamente 110 cm³.

10 En ciertas realizaciones, la diferencia en el aporte total de energía entre el proceso de refinado de TMP usado para obtener la TMP de alta energía y el proceso de refinado de TMP usado para obtener la TMP de baja energía es de al menos aproximadamente 0,1 MWht⁻¹, por ejemplo, al menos aproximadamente 0,2 MWht⁻¹, o al menos aproximadamente 0,3 MWht⁻¹, o al menos aproximadamente 0,4 MWht⁻¹, o al menos aproximadamente 0,5 MWht⁻¹, o al menos aproximadamente 0,6 MWht⁻¹, o al menos aproximadamente 0,7 MWht⁻¹, o al menos aproximadamente 0,8 MWht⁻¹, o al menos aproximadamente 0,9 MWht⁻¹, o al menos aproximadamente 1,0 MWht⁻¹, o al menos aproximadamente 1,1 MWht⁻¹, o al menos aproximadamente 1,2 MWht⁻¹, o al menos aproximadamente 1,3 MWht⁻¹, o al menos aproximadamente 1,5 MWht⁻¹. En ciertas realizaciones, la diferencia en el aporte total de energía es no más de aproximadamente 2,0 MWht⁻¹. En dichas realizaciones, la TMP de baja energía se obtiene en un proceso de refinado de TMP en el cual el aporte total de energía es menor de 2,5 MWht⁻¹, por ejemplo, menor de aproximadamente 2,0 MWht⁻¹. De manera ventajosa, la diferencia en el aporte total de energía entre el proceso de refinado de TMP usado para obtener la TMP de alta energía y el proceso de refinado de TMP usado para obtener la TMP de baja energía es de al menos aproximadamente 0,8 MWht⁻¹, por ejemplo, al menos aproximadamente 1,0 MWht⁻¹, opcionalmente no mayor de aproximadamente 1,5 MWht⁻¹, o no mayor de aproximadamente 1,2 MWht⁻¹.

25 En ciertas realizaciones, la TMP de alta energía se obtiene en un proceso de refinado de TMP en el cual el aporte total de energía es igual o mayor de aproximadamente 2,7 MWht⁻¹, por ejemplo, igual o mayor de aproximadamente 2,8 MWht⁻¹, o igual o mayor de aproximadamente 2,9 MWht⁻¹, y la TMP de baja energía se obtiene en un proceso de refinado de TMP en el cual el aporte total de energía es igual o menor de aproximadamente 2,1 MWht⁻¹, por ejemplo, igual o menor de aproximadamente 2,0 MWht⁻¹, o igual o menor de aproximadamente 1,9 MWht⁻¹.

30 El producto de papel comprende al menos aproximadamente 30 % en peso de TMP de alta energía y TMP de baja energía, es decir, el peso total de TMP de alta energía y TMP de baja energía es al menos aproximadamente 30 % en peso respecto del peso total del producto de papel. En ciertas realizaciones, el producto de papel comprende al menos aproximadamente 35 % en peso de TMP de alta energía y TMP de baja energía, por ejemplo, al menos aproximadamente 40 % en peso, o al menos aproximadamente 45 % en peso, o al menos aproximadamente 50 % en peso, o al menos aproximadamente 55 % en peso, o al menos aproximadamente 60 % en peso, o al menos aproximadamente 65 % en peso, o al menos aproximadamente 65 % en peso, o al menos aproximadamente 70 % en peso, o al menos aproximadamente 75 % en peso, o al menos aproximadamente 80 % en peso de TMP de alta energía y TMP de baja energía. En cierta realización, el producto de papel comprende de aproximadamente 30 a aproximadamente 90 % en peso de TMP de alta energía y TMP de baja energía, por ejemplo, de aproximadamente 40 a aproximadamente 85 % en peso de TMP de alta energía y TMP de baja energía, o de aproximadamente 40 a aproximadamente 80 %, o de aproximadamente 45 a aproximadamente 75, o de aproximadamente 50 a aproximadamente 70 %, o de aproximadamente 55 a aproximadamente 75 %, o de aproximadamente 50 a aproximadamente 75 %, o de aproximadamente 60 a aproximadamente 80 %, o de aproximadamente 65 a aproximadamente 80 % en peso de TMP de alta energía y TMP de baja energía.

45 La proporción en peso de TMP de alta energía a TMP de baja energía es de aproximadamente 99 : 1 a aproximadamente 1 : 99, por ejemplo, de aproximadamente 99 : 1 a aproximadamente 10 : 90, o de aproximadamente 99 : 1 a aproximadamente 20 : 80, o de aproximadamente 99 : 1 a aproximadamente 30 : 70, o de aproximadamente 99 : 1 a aproximadamente 40 : 60, o de aproximadamente 99 : 5 a aproximadamente 40 : 60, o de aproximadamente 90 : 10 a aproximadamente 45 : 55, o de aproximadamente 90 : 10 a aproximadamente 50 : 50, o de aproximadamente 90 : 10 a aproximadamente 42 : 58, o de aproximadamente 85 : 15 a aproximadamente 44 : 56, o de aproximadamente 80 : 20, o de aproximadamente 46 : 54, o de aproximadamente 75 : 25 a aproximadamente 48 : 52, o de aproximadamente 70 : 30 a aproximadamente 50 : 50, o de aproximadamente 65 : 35 a aproximadamente 50 : 50, o de aproximadamente 60 : 40 a aproximadamente 50 : 50, o de aproximadamente 55 : 45 a aproximadamente 50 : 50.

55 En ciertas realizaciones, el producto de papel comprende hasta un máximo de aproximadamente 20 % en peso de un material de pasta papelera fibrosa diferente de la TMP. Por ejemplo, el producto de papel puede comprender pasta papelera preparada mediante cualquier tratamiento adecuado, químico o mecánico, o combinación de ellos. Por ejemplo, la pasta puede ser una pasta química, o una pasta papelera quimiotermodomecánica, o una pasta mecánica, o una pasta reciclada, o recortes de una fábrica de papel, o una corriente de residuos de una fábrica de papel, o una combinación de dichos materiales. En ciertas realizaciones, el producto de papel comprende hasta aproximadamente 15 % en peso de un material de pasta fibroso diferente de la TMP, por ejemplo, hasta aproximadamente 10 % en peso, o hasta aproximadamente 5 % en peso, o hasta aproximadamente 2 % en peso, o

hasta aproximadamente 1 % en peso de un material fibroso de pasta papelera distinto de la TMP.

En ciertas realizaciones, el producto de papel comprende de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 % en peso de celulosa microfibrilada, respecto del peso total del producto de papel.

5 La celulosa microfibrilada se puede derivar de cualquier fuente adecuada. En ciertas realizaciones, la composición que comprende celulosa microfibrilada se puede obtener mediante un procedimiento que comprende microfibrilar un sustrato fibroso que comprende celulosa en presencia de un medio de trituración o molienda. De forma ventajosa, el procedimiento se lleva a cabo en un medio acuoso.

10 En ciertas realizaciones, la composición comprende celulosa microfibrilada y material inorgánico en partículas y la composición se puede obtener mediante un procedimiento que comprende microfibrilar un sustrato fibroso que comprende celulosa en presencia de dicho material inorgánico en partículas y un medio de trituración.

15 Mediante el término "microfibrilar" se quiere expresar en este documento el procedimiento en el cual se liberan microfibrillas de celulosa o se liberan parcialmente como especies individuales o como pequeños agregados, cuando se comparan con las fibras de la pasta papelera pre-microfibrilada. Las fibras de celulosa típicas (es decir, la pasta papelera pre-microfibrilada) adecuadas para usar en la fabricación de papel incluyen agregados más grandes de
20 cientos o miles de fibrillas individuales de celulosa. Mediante la microfibrilación de la celulosa, se proporcionan características y propiedades particulares, incluyendo las propiedades y características descritas en este documento, a la celulosa microfibrilada y a las composiciones que comprenden la celulosa microfibrilada. Tal y como se ha discutido en la sección previa dedicada a los antecedentes, es conveniente disminuir el coste de la energía usada para producir la TMP y, de este modo, el coste de fabricación del papel SC. Una opción es reducir la energía usada para producir esa TMP, es decir, utilizar TMP obtenida mediante un procedimiento de refinado de pasta TMP de energía más baja. Sin embargo, se ha encontrado que la sustitución de una parte de la TMP convencional, de alta energía, por una TMP de energía más baja, puede afectar de manera adversa a una o más propiedades físicas del papel SC, por ejemplo, puede aumentar su porosidad (lo cual puede llevar a un agarre peor de la tinta) y disminuir su resistencia. De forma ventajosa, los presentes inventores han encontrado, sorprendentemente, que la
25 adición de celulosa microfibrilada a un producto de papel que comprende TMP de alta energía y TMP de baja energía puede mejorar totalmente o al menos en parte cualquier deterioro de una o más propiedades físicas del producto de papel. De este modo, por ejemplo, se puede usar celulosa microfibrilada en los productos de papel de la presente invención para disminuir la porosidad del producto de papel a niveles equivalentes a los de productos de papel formados exclusivamente a partir de TMP convencional, de alta energía. El efecto global es disminuir los costes energéticos de la producción de TMP y, en consecuencia, de la producción de papel SC.

30 La microfibrilación se lleva a cabo en presencia de un medio de trituración que actúa para favorecer la microfibrilación de la celulosa pre-microfibrilada. Además, cuando está presente, el material inorgánico en partículas puede actuar como agente de microfibrilación, es decir, el material de partida de celulosa se puede microfibrilar con un aporte de energía relativamente más bajo cuando se coprocesa en presencia del material inorgánico en
35 partículas, por ejemplo, se muele junto con él.

El sustrato fibroso que comprende celulosa se puede derivar de cualquier fuente adecuada, como madera, especies herbáceas (por ejemplo, caña de azúcar, bambú) o trapos (por ejemplo, residuos textiles, algodón, cáñamo o lino). El sustrato fibroso que comprende celulosa puede estar en forma de pasta (esto es, una suspensión de fibras de celulosa en agua), que se puede preparar mediante cualquier tratamiento adecuado químico o mecánico, o cualquier combinación suya. Por ejemplo, la pasta puede ser una pasta química, o una pasta papelera quimiotermomecánica, o una pasta mecánica, o una pasta reciclada, o recortes de una fábrica de papel, o una corriente de residuos de una
40 fábrica de papel, o residuos de una fábrica de papel, o una combinación de dichos materiales. La pasta de celulosa se puede batir, (por ejemplo, en una batidora tipo Valley), y/o refinar de otra manera (por ejemplo, procesándola en una refinadora cónica o plana), hasta obtener una tasa de drenaje predeterminada, que se caracteriza en la técnica en cm^3 , como tasa de drenaje estándar canadiense (CSF por sus siglas en inglés). La CSF representa un valor de la tasa de drenaje de la pasta papelera medida como la tasa o velocidad a la que una suspensión de pasta se puede drenar. Por ejemplo, la pasta de celulosa puede tener una tasa de drenaje estándar canadiense de aproximadamente 10 cm^3 o mayor, antes de ser microfibrilada. La pasta de celulosa puede tener una CSF de aproximadamente 700 cm^3 o menor, por ejemplo, igual o menor de aproximadamente 650 cm^3 , o igual o menor de
45 aproximadamente 600 cm^3 , o igual o menor de aproximadamente 550 cm^3 , o igual o menor de aproximadamente 500 cm^3 , o igual o menor de aproximadamente 450 cm^3 , o igual o menor de aproximadamente 400 cm^3 , o igual o menor de aproximadamente 350 cm^3 , o igual o menor de aproximadamente 300 cm^3 , o igual o menor de aproximadamente 250 cm^3 , o igual o menor de aproximadamente 200 cm^3 , o igual o menor de aproximadamente 150 cm^3 , o igual o menor de aproximadamente 100 cm^3 , o igual o menor de aproximadamente 50 cm^3 . La pasta de
50 celulosa se puede deshidratar a continuación mediante métodos bien conocidos en la técnica, por ejemplo, la pasta se puede filtrar a través de un tamiz con el fin de obtener una lámina húmeda que comprende al menos aproximadamente 10 % de sólidos, por ejemplo, al menos aproximadamente 15 % de sólidos, o al menos aproximadamente 20 % de sólidos, o al menos aproximadamente 30 % de sólidos, o al menos aproximadamente 40 % de sólidos. La pasta se puede utilizar en un estado sin refinar, es decir, sin haberse batido o deshidratado
55 previamente, o se puede refinar de otra manera.

60

El sustrato fibroso que comprende celulosa se puede añadir a un recipiente de trituración en estado seco. Por ejemplo, se pueden añadir directamente al recipiente de trituración recortes secos de papel. El medio acuoso en el depósito de trituración facilitará después la formación de una pasta.

5 La etapa de microfibrilación se puede llevar a cabo en cualquier aparato adecuado, incluyendo un refinador, si bien las posibilidades no se limitan a éste. En una realización, la etapa de microfibrilación se lleva a cabo en un recipiente de trituración en condiciones de trituración húmeda. En otra realización, la etapa de microfibrilación se lleva a cabo en un homogeneizador.

- *Molienda en estado húmedo*

10 La molienda o trituración es un proceso de molienda mediante desgaste en presencia de un medio de trituración en forma de partículas. Por "medio de trituración" se entiende un medio distinto del material inorgánico en forma de partículas que opcionalmente se tritura junto con el sustrato fibroso que comprende celulosa. Se comprenderá que el medio de trituración se retira después de que se haya completado la trituración.

En ciertas realizaciones, el proceso de microfibrilación, por ejemplo, la trituración, se lleva a cabo en ausencia de material inorgánico en forma de partículas que se pueda triturar.

15 El medio de trituración en forma de partículas puede ser de material natural o sintético. El medio de trituración puede comprender, por ejemplo, bolas, perlas o gránulos de cualquier mineral duro, material cerámico o metálico. Tales materiales pueden incluir, por ejemplo, alúmina, óxido de zirconio, silicato de zirconio, silicato de aluminio, mullita o el material rico en mullita que se produce calcinando arcilla caolinítica a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 1300 °C a aproximadamente 1800 °C.

20 En cierta realización, el medio de trituración en forma de partículas comprende partículas que tienen un diámetro promedio en el intervalo de aproximadamente 0,1 mm a aproximadamente 6,0 mm y, más preferiblemente, en el intervalo de aproximadamente 0,2 mm a aproximadamente 4,0 mm. El medio de trituración (o los medios) pueden estar presentes en una cantidad de hasta aproximadamente 70 % en volumen de la carga. Los medios de trituración pueden estar presentes en una cantidad de al menos aproximadamente 10 % en volumen de la carga, por ejemplo, al menos aproximadamente 20 % en volumen de la carga, o al menos aproximadamente 30 % de la carga, o al menos aproximadamente 40 % de la carga, o al menos aproximadamente 50 % de la carga, o al menos aproximadamente 60 % de la carga. En ciertas realizaciones, el medio de trituración está presente en una cantidad de aproximadamente 30 a aproximadamente 70 % en volumen de la carga, por ejemplo, de aproximadamente 40 a aproximadamente 60 % en volumen de la carga, por ejemplo, de aproximadamente 45 a aproximadamente 55 % en volumen de la carga.

El término "carga" se refiere a la composición que se alimenta al recipiente de trituración. La carga incluye agua, el medio de trituración, el sustrato fibroso que comprende celulosa y el material inorgánico en forma de partículas y cualesquiera otros aditivos adicionales, como se describe en esta memoria.

35 En ciertas realizaciones, el medio de trituración es un medio que comprende partículas que tienen un diámetro promedio en el intervalo de aproximadamente 0,5 mm a aproximadamente 6 mm, por ejemplo, de aproximadamente 1 mm a aproximadamente 6 mm, o aproximadamente 1 mm, o aproximadamente 2 mm, o aproximadamente 3 mm, o aproximadamente 4 mm, o aproximadamente 5 mm.

40 El medio de trituración puede tener un peso específico o densidad relativa de al menos aproximadamente 2,5, por ejemplo, al menos aproximadamente 3, o al menos aproximadamente 3,5, o al menos aproximadamente 4,0, o al menos aproximadamente 4,5, o al menos aproximadamente 5,0 o al menos aproximadamente 5,5, o al menos aproximadamente 6,0.

En ciertas realizaciones, el medio de trituración comprende partículas que tienen un diámetro promedio en el intervalo de aproximadamente 1 mm a aproximadamente 6 mm y tiene un peso específico de al menos aproximadamente 2,5.

45 En ciertas realizaciones, el medio de trituración comprende partículas que tienen un diámetro promedio de aproximadamente 3 mm.

50 En una realización, el tamaño de partícula medio (d_{50}) del material inorgánico en forma de partículas se reduce durante el proceso de co-trituración. Por ejemplo, el d_{50} del material inorgánico en forma de partículas se puede reducir en al menos aproximadamente 10 % (tal y como se mide mediante el método convencional bien conocido empleado en la técnica de dispersión mediante luz láser, utilizando un equipo Malvern Mastersizer S); por ejemplo, el d_{50} del material inorgánico en forma de partículas se puede reducir en al menos aproximadamente 20 %, o reducir en al menos aproximadamente 30 %, o reducir en al menos aproximadamente 50 %, o reducir en al menos aproximadamente 50 %, o reducir en al menos aproximadamente 60 %, o reducir en al menos aproximadamente 70 %, o reducir en al menos aproximadamente 80 %, o reducir en al menos aproximadamente 90 %. Por ejemplo, un material inorgánico en forma de partículas que tiene un d_{50} de 2,5 μm antes de la co-trituración y un d_{50} de 1,5 μm después de la co-trituración, habrá sido sometido a una reducción del 40 % del tamaño de partículas. En ciertas

realizaciones, el tamaño medio de partículas del material inorgánico en forma de partículas no se reduce de manera significativa durante el proceso de co-trituración. Mediante la expresión “no se reduce de manera significativa” se quiere decir que el d_{50} del material inorgánico en forma de partículas se reduce en menos de aproximadamente 10 %, por ejemplo, el d_{50} del material inorgánico en forma de partículas se reduce en menos de aproximadamente 5 %, en el proceso de co-trituración.

El sustrato fibroso que comprende celulosa se puede microfibrilar para obtener celulosa microfibrilada que tiene un d_{50} que varía de aproximadamente 5 μm a aproximadamente 500 μm , tal como se mide mediante dispersión de luz láser. El sustrato fibroso que comprende celulosa se puede microfibrilar para obtener celulosa microfibrilada que tiene un d_{50} igual o menor de aproximadamente 400 μm , por ejemplo, igual o menor de aproximadamente 300 μm , o igual o menor de aproximadamente 200 μm , o igual o menor de aproximadamente 150 μm , o igual o menor de aproximadamente 125 μm , o igual o menor de aproximadamente 100 μm , o igual o menor de aproximadamente 90 μm , o igual o menor de aproximadamente 80 μm , o igual o menor de aproximadamente 70 μm , o igual o menor de aproximadamente 60 μm , o igual o menor de aproximadamente 50 μm , o igual o menor de aproximadamente 40 μm , o igual o menor de aproximadamente 30 μm , igual o menor de aproximadamente 20 μm , o igual o menor de aproximadamente 10 μm .

El sustrato fibroso que comprende celulosa se puede microfibrilar en presencia de un material inorgánico en forma de partículas para obtener celulosa microfibrilada que tiene una un grado de inclinación de fibra igual o mayor de aproximadamente 10, medido con un equipo Malvern. El grado de inclinación de fibra (es decir, el grado de inclinación de la distribución del tamaño de partículas) se determina mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Grado de inclinación} = 100 \times (d_{30} / d_{70})$$

La celulosa microfibrilada puede tener un grado de inclinación de fibra igual o menos de aproximadamente 75, o igual o menos de aproximadamente 50, o igual o menor de aproximadamente 40, o igual o menor de aproximadamente 30. La celulosa microfibrilada puede tener un grado de inclinación de fibra de aproximadamente 20 a aproximadamente 50, o de aproximadamente 25 a aproximadamente 40, o de aproximadamente 25 a aproximadamente 35, o de aproximadamente 30 a aproximadamente 40.

Se describen procedimientos para determinar las distribuciones de tamaño de partículas de minerales y celulosa microfibrilada en el documento de la patente WO-A-2010/131016. Específicamente, se describen procedimientos adecuados desde la página 40, línea 32 a la página 41, línea 34 del documento de la patente WO-A-2010/131016.

La trituración se puede realizar en un molino vertical o en un molino horizontal.

En ciertas realizaciones, la molienda se realiza en un recipiente o depósito de trituración, tal como un molino de tambor con eje de giro horizontal (por ejemplo, de rodillos, bolas o autógeno), un molino con agitación (por ejemplo, un molino de tipo SAM o Isamill), un molino de torre, un SMD (por sus siglas en inglés) o desgastador de medio agitado, o un recipiente de trituración que comprende placas de molienda paralelas rotativas entre las cuales se alimenta el material que se va a triturar.

En una realización, el recipiente de trituración es un molino vertical, por ejemplo, un molino con agitación, o un SMD, o un molino de torre.

El molino vertical comprende un tamiz por encima de una o más zonas de molienda. En una realización, se sitúa un tamiz contiguo a una zona de reposo y/o un clasificador. El tamiz puede tener el tamaño adecuado para separar el medio de trituración de la suspensión acuosa de producto que comprende celulosa microfibrilada y material inorgánico en forma de partículas y para favorecer la sedimentación del medio de trituración.

En otra realización, la molienda se realiza en un triturador con tamiz, por ejemplo, un desgastador de medio agitado. El triturador con tamiz puede comprender uno o más tamices dimensionados adecuadamente para separar el medio de trituración de la suspensión acuosa de producto que comprende celulosa microfibrilada y material inorgánico en forma de partículas.

En ciertas realizaciones, el sustrato fibroso que comprende celulosa y material inorgánico en partículas están presentes en el medio acuoso con un contenido de sólidos inicial de al menos aproximadamente 4 % en peso, del cual al menos aproximadamente 2 % en peso es sustrato fibroso que comprende celulosa. El contenido inicial de sólidos puede ser al menos de aproximadamente 10 % en peso o al menos aproximadamente 20 % en peso, o al menos aproximadamente 30 % en peso, o al menos aproximadamente 40 % en peso. Al menos aproximadamente 5 % en peso del contenido inicial de sólidos puede ser sustrato fibroso que comprende celulosa, por ejemplo, al menos aproximadamente 10 %, o al menos aproximadamente 15 %, o al menos aproximadamente 20 % en peso del contenido inicial de sólidos puede ser material fibroso que comprende celulosa. Generalmente, las cantidades relativas de sustrato fibroso que comprende celulosa y de material inorgánico en partículas se escogen con el fin de obtener una composición que comprende celulosa microfibrilada y material inorgánico en partículas según el primer aspecto de la invención.

El proceso de trituración puede incluir una etapa de pre-trituración en la cual el material en partículas grueso se

tritura en un recipiente triturador hasta una distribución de tamaños de partículas predeterminada, después de lo cual el material fibroso que comprende celulosa se combina con el material inorgánico en partículas pre-triturado y el proceso de molienda continua en el mismo o en otro recipiente de trituración hasta obtener el nivel deseado de microfibrilación.

- 5 Puesto que la suspensión de material a triturar puede ser de viscosidad relativamente alta, antes de la molienda o durante la misma se puede añadir a la suspensión un agente de dispersión adecuado. El agente de dispersión puede ser, por ejemplo, un fosfato condensado soluble en agua, ácido polisilícico o una sal suya, o un polielectrolito, por ejemplo, una sal soluble en agua de un ácido poli(acrílico) o de un ácido poli(metacrílico) que tiene un peso molecular promedio en número no mayor de 80.000. La cantidad de agente de dispersión usado estaría generalmente en el intervalo de 0,1 a 2,0 % en peso, respecto del peso seco del material sólido inorgánico en forma de partículas. La suspensión se puede triturar, de forma adecuada, a una temperatura en el intervalo de 4 a 100 °C.

Otros aditivos que se pueden incluir durante la etapa de microfibrilación son carboximetilcelulosa, carboximetilcelulosa anfotérica, agentes oxidantes, 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil (TEMPO), derivados de TEMPO y enzimas que degradan la madera.

- 15 En ciertas realizaciones, el producto del proceso de co-trituración se trata para eliminar al menos una parte del agua, o sustancialmente toda el agua, para formar un producto parcialmente seco o esencialmente completamente seco. Por ejemplo, se puede eliminar al menos aproximadamente 10 % en volumen, por ejemplo, al menos aproximadamente 20 % en volumen, o al menos aproximadamente 30 % en volumen, o al menos aproximadamente 40 % en volumen, o al menos aproximadamente 50 % en volumen, o al menos aproximadamente 60 % en volumen, o al menos aproximadamente 70 % en volumen, o al menos aproximadamente 80 % en volumen, o al menos aproximadamente 90 % en volumen, o al menos aproximadamente 100 % en volumen del agua del producto en el proceso de co-trituración. Para eliminar el agua del producto se puede utilizar cualquier técnica adecuada, incluyendo, por ejemplo, drenado por gravedad o ayudado mediante vacío, con presión o sin presión, o mediante evaporación, o mediante filtración, o mediante una combinación de estas técnicas. El producto parcialmente seco o esencialmente completamente seco comprenderá celulosa microfibrilada y material inorgánico en forma de partículas y cualesquiera otros aditivos opcionales que se hayan añadido antes del secado. Opcionalmente, el producto parcialmente seco o esencialmente completamente seco se puede rehidratar e incorporar a las composiciones de fabricación de papel y productos de papel, como se describe en este documento.

- 30 Cuando están presentes, la cantidad de material inorgánico en partículas y de pasta de celulosa en la mezcla que se co-tritura puede variar en una proporción de aproximadamente 99,5 : 0,5 a aproximadamente 0,5 : 99,5, tomando como base el peso seco de material inorgánico en partículas y la cantidad de fibra seca en la pasta, por ejemplo, una proporción de aproximadamente 99,5 : 0,5 a aproximadamente 50 : 50, tomando como base el peso seco de material inorgánico en partículas y la cantidad de fibra seca en la pasta. Por ejemplo, la proporción de la cantidad de material inorgánico en partículas y de fibra seca puede ser de aproximadamente 99,5 : 0,5 a aproximadamente 70 : 30. En ciertas realizaciones, la proporción en peso de material inorgánico en partículas a de fibra seca es de aproximadamente 95 : 5. En otra realización, la proporción en peso de material inorgánico en partículas a de fibra seca es de aproximadamente 90 : 10. En otra realización, la proporción en peso de material inorgánico en partículas a peso de fibra seca es de aproximadamente 85 : 15. En otra realización, la proporción en peso de material inorgánico en partículas a peso de fibra seca es de aproximadamente 80 : 20. Todavía en otra realización, la proporción en peso de material inorgánico en partículas a peso de fibra seca es de aproximadamente 50 : 50.

- 45 En un proceso de microfibrilación de ejemplo, el aporte total de energía por tonelada de fibra seca en el sustrato fibroso que comprende celulosa será menos de aproximadamente 10.000 kWh^t⁻¹, por ejemplo, menos de aproximadamente 9000 kWh^t⁻¹, o menos de aproximadamente 8000 kWh^t⁻¹, o menos de aproximadamente 7000 kWh^t⁻¹, o menos de aproximadamente 6000 kWh^t⁻¹, o menos de aproximadamente 5000 kWh^t⁻¹, por ejemplo, menos de aproximadamente 4000 kWh^t⁻¹, menos de aproximadamente 3000 kWh^t⁻¹, menos de aproximadamente 2000 kWh^t⁻¹, menos de aproximadamente 1500 kWh^t⁻¹, menos de aproximadamente 1200 kWh^t⁻¹, menos de aproximadamente 1000 kWh^t⁻¹, o menos de aproximadamente 800 kWh^t⁻¹. El aporte total de energía varía dependiendo de la cantidad de fibra seca en la sustancia fibrosa que se está microfibrilando y, opcionalmente, de la velocidad de trituración y de la duración de la misma.

- 50 En ciertas realizaciones, el producto de papel comprende de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 4,5 % en peso de celulosa microfibrilada, por ejemplo, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0 % en peso de celulosa microfibrilada, o de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3,5 % en peso de celulosa microfibrilada, o de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3,0 % en peso de celulosa microfibrilada, o de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 3,0 % en peso de celulosa microfibrilada, o de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 2,8 % en peso de celulosa microfibrilada, o de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 2,7 % en peso de celulosa microfibrilada, o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,0 % en peso de celulosa microfibrilada, o de aproximadamente 0,75 a aproximadamente 3,0 % en peso de celulosa microfibrilada, o de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 3,0 % en peso de celulosa microfibrilada, o de aproximadamente 1,25 a aproximadamente 3,0 % en peso de celulosa microfibrilada, o de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 3,0 % en peso de celulosa microfibrilada, o de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 3,0 % en peso de celulosa microfibrilada, o de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 2,8 % en peso de celulosa microfibrilada.

microfibrilada, o de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 2,7 % en peso de celulosa microfibrilada.

En ciertas realizaciones, el producto de papel comprende hasta un máximo de aproximadamente 50 % en peso de TMP de alta energía y TMP de baja energía, de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 3,0 % en peso de celulosa microfibrilada y opcionalmente hasta un máximo de aproximadamente 50 % en peso de material inorgánico en forma de partículas.

En ciertas realizaciones, el producto de papel comprende hasta un máximo de aproximadamente 50 % en peso de material inorgánico en forma de partículas, respecto del peso total del producto de papel. Como se ha analizado previamente, el material inorgánico en partículas, cuando está presente, puede derivarse del proceso de obtención de la celulosa microfibrilada. En otras realizaciones, el material inorgánico en forma de partículas no se deriva del proceso de obtención de la celulosa microfibrilada y se añade por separado. En otra realización, una parte del material inorgánico en forma de partículas se deriva del proceso de obtención de la celulosa microfibrilada y una parte del material inorgánico en partículas se añade por separado.

El material inorgánico en forma de partículas puede ser, por ejemplo, un carbonato o sulfato de un metal alcalinotérreo, como carbonato de calcio, carbonato de magnesio, dolomita, yeso, arcillas de tipo kandita hidratadas, como caolín, haloisita o arcillas en gránulos, una arcilla de tipo kandita anhídrica (calcinada) como metacaolín o caolín completamente calcinado, talco, mica, perlita o tierra de diatomeas, o hidróxido de magnesio, o trihidrato de aluminio, o combinaciones de estos minerales.

En ciertas realizaciones, el material inorgánico en forma de partículas comprende o es carbonato de calcio. En lo sucesivo, la invención tenderá a analizarse en términos de carbonato de calcio y en relación con aspectos en los que se procesa y/o se trata carbonato de calcio. No debería deducirse de ello que la invención queda limitada a tales realizaciones.

El carbonato de calcio en partículas usado en la presente invención se puede obtener a partir de una fuente natural mediante molienda o trituración. El carbonato de calcio triturado (GCC, por sus siglas en inglés) se obtiene típicamente aplastando y troceando y luego moliendo una fuente de mineral como piedra caliza o mármol, lo cual luego puede ser seguido de una etapa de clasificación por tamaño de partículas, con el fin de obtener un producto que tenga el grado deseado de finura. Se pueden usar otras técnicas, como blanqueamiento, flotación y separación magnética, para obtener un producto que tiene el grado deseado de finura y/o de color. El material sólido en forma de partículas se puede moler de manera autógena, es decir, mediante desgaste entre las propias partículas del material sólido, o, alternativamente, en presencia de un medio de molienda en forma de partículas que comprende partículas de un material distinto al carbonato de calcio que se va a triturar. Estos procesos se pueden llevar a cabo en presencia de un dispersante y biocidas, que se pueden añadir en cualquier etapa del proceso, o sin ellos.

Se puede usar carbonato de calcio precipitado (PCC por sus siglas en inglés) como fuente de carbonato de calcio en forma de partículas en la presente invención, y se puede producir mediante cualquiera de los métodos conocidos disponibles en la técnica. La monografía TAPPI serie número 30 "Paper Coatings Pigments" (Pigmentos para el recubrimiento o estucado de papel), páginas 34-35, describe los tres procedimientos comerciales principales para preparar carbonato de calcio precipitado que son adecuados para preparar productos para usarlos en la industria papelería, pero se pueden usar también en la práctica de la presente invención. En todos estos tres procedimientos, una materia prima de carbonato de calcio, como piedra caliza, se calcina en primer lugar para producir cal viva y la cal viva se apaga luego con agua para producir hidróxido de calcio, o lechada de cal. En el primer procedimiento, la lechada de cal se carbonata directamente con dióxido de carbono en estado gaseoso. Este procedimiento tiene la ventaja de que no se forman subproductos, y de que es relativamente fácil controlar las propiedades y la pureza del producto de carbonato de calcio. En el segundo procedimiento, la lechada de cal se pone en contacto con carbonato sódico para producir, mediante doble descomposición, un precipitado de carbonato de calcio y una disolución de hidróxido sódico. El hidróxido sódico se puede separar de forma sustancialmente completa del carbonato de calcio si este procedimiento se usa comercialmente. En el tercer principal procedimiento comercial, la lechada de cal se pone primero en contacto con cloruro de amonio para dar una disolución de cloruro de calcio y gas amoníaco. A continuación, la disolución de cloruro de calcio se pone en contacto con carbonato sódico para producir mediante doble descomposición carbonato de calcio precipitado y una disolución de cloruro de sodio. Los cristales se pueden producir en diversas formas y tamaños, dependiendo del proceso de reacción específico que se use. Las tres formas principales de cristales de PCC son aragonito, romboédrico y escalenoédrico, todas las cuales son adecuadas para usarse en la presente invención, incluyendo sus mezclas.

La molienda por vía húmeda del carbonato de calcio implica la formación de una suspensión acuosa del carbonato de calcio que puede luego triturarse, opcionalmente en presencia de un agente adecuado de dispersión. Se puede hacer referencia, por ejemplo, al documento de la patente EP-A-614948 para más información en relación con la molienda por vía húmeda del carbonato de calcio.

En algunas circunstancias, se pueden incluir pequeñas adiciones de algunos minerales, por ejemplo, podrían estar presentes también uno o más de entre los siguientes minerales: caolín, caolín calcinado, wollastonita, bauxita, talco o mica.

Cuando el material inorgánico en partículas se obtiene a partir de fuentes naturales, pudiera ser que algunas impurezas minerales contaminaran el material a triturar. Por ejemplo, el carbonato de calcio de origen natural puede estar asociado con otros minerales. De este modo, en algunas realizaciones, el material inorgánico en forma de partículas incluye una cantidad de impurezas. Sin embargo, en general, el material inorgánico en partículas usado en la invención contendrá menos de 5 % en peso, preferiblemente menos de aproximadamente 1 % en peso de otras impurezas minerales.

El material inorgánico en partículas puede tener una distribución de tamaños de partículas tal que al menos aproximadamente 10 % en peso, por ejemplo al menos aproximadamente 20 % en peso, por ejemplo al menos aproximadamente 30 % en peso, por ejemplo al menos aproximadamente 40 % en peso, por ejemplo al menos aproximadamente 50 % en peso, por ejemplo al menos aproximadamente 60 % en peso, por ejemplo al menos aproximadamente 70 % en peso, por ejemplo al menos aproximadamente 80 % en peso, por ejemplo al menos aproximadamente 90 % en peso, por ejemplo al menos aproximadamente 95 % en peso, o por ejemplo aproximadamente 100 % de las partículas tengan un diámetro esférico equivalente menor de 2 μm .

En ciertas realizaciones, al menos aproximadamente 50 % en peso de las partículas tienen un diámetro esférico equivalente menor de 2 μm , por ejemplo, al menos aproximadamente 55 % en peso de las partículas tienen un diámetro esférico equivalente menor de 2 μm , o al menos aproximadamente 60 % en peso de las partículas tienen un diámetro esférico equivalente menor de 2 μm .

A menos que se establezca otra cosa, las propiedades de tamaño de las partículas a las que se hace referencia en este documento para los materiales inorgánicos en forma de partículas son las medidas de la forma bien conocida mediante sedimentación del material en partículas en una condición de completa dispersión en un medio acuoso, usando un equipo Sedigraph 5100 tal como lo suministra la empresa Micromeritics Instruments Corporation, Norcross, Georgia, Estados Unidos de América (página web: www.micromeritics.com), denominado en este documento "unidad Micromeritics Serigraph 5100". Tal máquina proporciona medidas y un gráfico del porcentaje acumulado en peso de partículas que tienen un tamaño, denominado en la técnica "diámetro esférico equivalente" (o e.s.d. por sus siglas en inglés), menor de valores dados de e.s.d. El diámetro de partícula medio d_{50} es el valor determinado de esta forma del diámetro esférico equivalente de partícula al cual hay 50 % en peso de las partículas que tienen un diámetro esférico equivalente menor que el valor de d_{50} .

De manera alternativa, cuando así se establece, las propiedades de tamaño de las partículas a las que se hace referencia en este documento para los materiales inorgánicos en forma de partículas son las medidas mediante el método convencional bien conocido empleado en la técnica de dispersión mediante luz láser, utilizando un equipo Malvern Mastersizer S, suministrado por Malvern Instruments Ltd (o mediante otros métodos que dan esencialmente el mismo resultado). En la técnica de dispersión de luz láser, el tamaño de las partículas en polvos, suspensiones y emulsiones se puede medir utilizando la difracción de un haz láser, basándose en la aplicación de la teoría de Mie. Tal aparato proporciona medidas y un gráfico del porcentaje acumulado en peso de partículas que tienen un tamaño, denominado en la técnica "diámetro esférico equivalente" (o e.s.d. por sus siglas en inglés), menor de valores dados de e.s.d. El diámetro de partícula medio d_{50} es el valor determinado de esta forma del diámetro esférico equivalente de partícula al cual hay 50 % en peso de las partículas que tienen un diámetro esférico equivalente menor que el valor de d_{50} .

Así, en otra realización, el material inorgánico en partículas puede tener una distribución de tamaños de partículas, tal como se mide mediante el método convencional bien conocido empleado en la técnica de dispersión mediante luz láser de tal forma que al menos aproximadamente 10 % en volumen, por ejemplo, al menos 20 % en volumen, por ejemplo, al menos 30 % en volumen, por ejemplo, al menos 40 % en volumen, por ejemplo, al menos 50 % en volumen, por ejemplo, al menos 60 % en volumen, por ejemplo, al menos 70 % en volumen, por ejemplo, al menos 80 % en volumen, por ejemplo, al menos 90 % en volumen, por ejemplo, al menos 95 % en volumen, por ejemplo, al menos 100 % en volumen de las partículas tienen un diámetro esférico equivalente (e.s.d.) menor de 2 μm .

En ciertas realizaciones, al menos aproximadamente 50 % en volumen de las partículas tienen un diámetro esférico equivalente menor de 2 μm , por ejemplo, al menos 55 % en volumen de las partículas tienen un diámetro esférico equivalente menor de 2 μm , o al menos 60 % en volumen de las partículas tienen un diámetro esférico equivalente menor de 2 μm . En ciertas realizaciones, de aproximadamente 30 % a aproximadamente 70 % en volumen de las partículas tienen un diámetro esférico equivalente menor de 2 μm , por ejemplo, de aproximadamente 35 % a aproximadamente 65 % en volumen, o de aproximadamente 40 % a aproximadamente 60 % en volumen, o de aproximadamente 45 a aproximadamente 60 % en volumen, o de aproximadamente 50 % a aproximadamente 60 % en volumen de las partículas tienen un diámetro esférico equivalente menor de 2 μm .

Los destalles del procedimiento que se puede usar para caracterizar las distribuciones de tamaño de partículas de mezclas de material inorgánico en partículas y celulosa microfibrilada utilizando el método convencional bien conocido utilizado en la técnica de dispersión de luz láser se tratan previamente.

En ciertas realizaciones, el material inorgánico en forma de partículas es arcilla caolín. En lo que sigue a continuación, esta sección de la especificación tenderá a analizarse en términos del caolín y en relación con aspectos en los que se procesa y/o se trata con caolín. No debería deducirse de ello que la invención queda limitada

a tales realizaciones. Así, en algunas realizaciones, se usa caolín sin procesar.

La arcilla caolín usada en esta invención puede ser un material procesado derivado de una fuente natural, a saber, mineral de arcilla de caolín natural sin tratar. El caolín procesado puede contener típicamente al menos aproximadamente 50 % en peso de caolinita. Por ejemplo, la mayoría de las arcillas de tipo caolín procesadas comercialmente contienen más de aproximadamente 75 % en peso de caolinita y pueden contener más de aproximadamente 90 %, e incluso en algunos casos más de aproximadamente 95 % en peso de caolinita.

El caolín usado en la presente invención se puede preparar a partir de mineral de arcilla de caolín natural sin tratar mediante uno u otros más de los procedimientos que son bien conocidos por las personas expertas en la técnica, por ejemplo, mediante etapas conocidas de refinado o procesamiento.

Por ejemplo, el mineral de arcilla se puede blanquear con un agente blanqueador reductor, como hidrosulfito sódico. Si se usa hidrosulfito sódico, el mineral de arcilla blanqueado opcionalmente se puede deshidratar y opcionalmente se puede lavar y de nuevo, opcionalmente, deshidratar, después de la etapa de blanqueado con hidrosulfito sódico.

El mineral de arcilla se puede tratar para eliminar impurezas, por ejemplo, mediante técnicas bien conocidas en la técnica de floculación, flotación o separación magnética. De manera alternativa, el mineral de arcilla usado en el primer aspecto de la invención puede ser un material sin tratar, en forma sólida o como una suspensión acuosa.

El procedimiento para preparar la arcilla de caolín en partículas usado en la presente invención puede incluir también una o más etapas de pulverización, por ejemplo, trituración o molienda. La pulverización ligera de un caolín grueso se usa para proporcionar una deslaminación adecuada del mismo. La pulverización se puede llevar a cabo mediante el uso de perlas o gránulos de un plástico (por ejemplo, nailon), arena, o un producto cerámico de ayuda a la molienda o pulverización. El caolín grueso se puede refinar para eliminar impurezas y para mejorar sus propiedades físicas usando procedimientos bien conocidos. La arcilla de tipo caolín se puede tratar mediante un procedimiento de clasificación de tamaño de partículas conocido, por ejemplo, tamizar y centrifugar (o ambos) para obtener partículas que tienen un valor de d_{50} o una distribución de tamaños de partículas deseados.

En ciertas realizaciones, el caolín en partículas tiene un grado de inclinación igual o mayor de aproximadamente 10, medido con un equipo Malvern. El grado de inclinación de partícula (es decir, el grado de inclinación de la distribución del tamaño de partículas del caolín en partículas) se determina mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Grado de inclinación} = 100 \times (d_{30} / d_{70})$$

El caolín en partículas puede tener un grado de inclinación igual a o menor de aproximadamente 50. El caolín en partículas puede tener un grado de inclinación de aproximadamente 15 a aproximadamente 45, por ejemplo, de aproximadamente 20 a aproximadamente 40, o de aproximadamente 25 a aproximadamente 35, o de aproximadamente 20 a aproximadamente 35, o de aproximadamente 25 a aproximadamente 40, o de aproximadamente 20 a aproximadamente 30, o de aproximadamente 30 a aproximadamente 40.

De manera adicional o alternativa, el caolín en partículas puede tener un factor de forma de aproximadamente 10 a aproximadamente 70. Tal como se usa en este documento, el término "factor de forma" es una medida de la relación entre el diámetro de la partícula y el espesor de la partícula para una población de partículas de forma y tamaño variables, tal como se mide utilizando los métodos de conductividad eléctrica, los aparatos y las ecuaciones descritas en el documento de la patente de Estados Unidos número 5.576.617. Como la técnica para determinar el factor de forma se describe adicionalmente en la patente '617, la conductividad eléctrica de una composición de una suspensión acuosa de partículas orientadas bajo ensayo se mide a medida que la composición fluye a través de un recipiente. Las medidas de la conductividad eléctrica se toman a lo largo de una dirección del recipiente y a lo largo de otra dirección del recipiente transversal a la primera dirección. Usando la diferencia entre las dos medidas de conductividad, se determina el factor de forma del material en partículas que se está sometiendo a ensayo.

El caolín en partículas puede tener un factor de forma de aproximadamente 15 a aproximadamente 65, por ejemplo, de aproximadamente 20 a aproximadamente 60, o de aproximadamente 20 a aproximadamente 55, o de aproximadamente 30 a aproximadamente 60, o de aproximadamente 40 a aproximadamente 60, o de aproximadamente 50 a aproximadamente 60, o de aproximadamente 30 a aproximadamente 55, o de aproximadamente 35 a aproximadamente 55, o de aproximadamente 40 a aproximadamente 55.

De forma adicional, el caolín en partículas que tiene un grado de inclinación y/o un factor de forma descrito previamente puede tener una distribución de tamaño de partículas tal que de aproximadamente 30 % a aproximadamente 70 % en volumen de las partículas tienen un diámetro esférico equivalente menor de 2 μm , por ejemplo, de aproximadamente 35 % a aproximadamente 65 % en volumen, o de aproximadamente 40 % a aproximadamente 60 % en volumen, o de aproximadamente 45 % a aproximadamente 60 % en volumen, o de aproximadamente 50 % a aproximadamente 60 % en volumen de las partículas tienen un diámetro esférico equivalente menor de 2 μm .

Sin que los autores se adhieran a ninguna teoría particular, se cree que se ha encontrado que tales caolines relativamente gruesos son particularmente adecuados para papeles supercalandrados debido a que tienden a migrar

a las superficies del papel y a alinearse a lo largo del mismo plano durante el calandrado.

5 En realizaciones en las cuales el material inorgánico en partículas se deriva del proceso para obtener celulosa microfibrilada, la composición que comprende celulosa microfibrilada y el material inorgánico en partículas puede tener una viscosidad Brookfield (a 10 rpm) de aproximadamente 5.000 MPa.s a 12.000 MPa.s, por ejemplo, de aproximadamente 7.500 a aproximadamente 11.000 MPa.s, o de aproximadamente 8.000 a aproximadamente 10.000 MPa.s, o de aproximadamente 8.500 a aproximadamente 9.500 MPa.s. La viscosidad Brookfield se determina según el procedimiento siguiente. Una muestra de la composición, por ejemplo, el producto triturador, se diluye con agua suficiente para dar un contenido de fibra de 1,5 % en peso. La muestra diluida se mezcla luego bien y se mide su viscosidad utilizando un viscosímetro Brookfield R.V. (móvil rotor número 4) a 10 rpm. La lectura se toma después de 15 segundos, para permitir que la muestra se estabilice.

10 En ciertas realizaciones, el producto de papel comprende de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 % en peso de material inorgánico en partículas, por ejemplo, de aproximadamente 5 a aproximadamente 45 % en peso de material inorgánico en partículas, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 45 % en peso de material inorgánico en partículas, o de aproximadamente 15 a aproximadamente 45 % en peso de material inorgánico en partículas, o de aproximadamente 20 a aproximadamente 45 % en peso de material inorgánico en partículas, o de aproximadamente 25 a aproximadamente 45 % en peso de material inorgánico en partículas, o de aproximadamente 30 a aproximadamente 45 % en peso de material inorgánico en partículas, o de aproximadamente 35 a aproximadamente 45 % en peso de material inorgánico en partículas, o de aproximadamente 40 % en peso de material inorgánico en partículas, o de aproximadamente 30 a aproximadamente 50 % en peso de material inorgánico en partículas, o de aproximadamente 40 a aproximadamente 50 % en peso de material inorgánico en partículas.

15 El producto de papel puede comprender otros aditivos opcionales, incluyendo, aunque las posibilidades no se limitan a ellos, dispersantes, biocidas, materiales de ayuda a la suspensión, sal(es) y otros aditivos, por ejemplo, almidón o carboximetilcelulosa o polímeros, que pueden facilitar la interacción de las partículas minerales y las fibras.

20 También se proporciona una composición para fabricar papel que se puede usar para preparar los productos de papel de la presente invención.

25 En un proceso típico de fabricación de papel, se prepara una pasta que contiene celulosa mediante cualquier tratamiento adecuado químico o mecánico, o combinación de ellos, los cuales son bien conocidos en la técnica. La pasta papelería se puede derivar de cualquier fuente adecuada, tales como madera, plantas herbáceas (por ejemplo, caña de azúcar, bambú) o trapos (por ejemplo, residuos textiles, algodón, cáñamo o lino). La pasta se puede blanquear según procedimientos bien conocidos por las personas expertas en la técnica y aquellos procedimientos adecuados para usarse en la presente invención resultarán fácilmente evidentes. La pasta de celulosa blanqueada se puede batir, refinar, o ambas cosas, hasta obtener una determinada tasa de drenaje (medida en la técnica mediante la tasa de drenaje estándar canadiense (CSF por sus siglas en inglés), en cm³). A continuación se prepara un stock de papel adecuado a partir de la pasta batida y blanqueada.

30 La composición para fabricar papel de la presente invención comprende cantidades adecuadas de TMP de alta energía, TMP de baja energía, celulosa microfibrilada, material inorgánico en partículas opcional y otros aditivos convencionales opcionales conocidos en la técnica, para obtener un producto de papel según la invención a partir de tales elementos.

35 La composición para fabricar papel puede contener también un producto de ayuda a la retención no iónico, catiónico o aniónico o un sistema de retención de micropartículas en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 0,01 a 2 % en peso, respecto del peso del producto de papel. Generalmente, cuanto mayor es la cantidad de material inorgánico en partículas, mayor es la cantidad de producto de ayuda a la retención. Puede también contener un agente de apresto que puede ser, por ejemplo, un dímero de una alquilcetena de cadena larga, una emulsión de cera o un derivado de ácido succínico. La composición para fabricar papel puede contener también un colorante y/o un agente de abrillantamiento óptico. La composición para fabricar papel puede comprender también productos de mejora de la resistencia en húmedo y en seco como, por ejemplo, almidón o copolímeros de epíclorhidrina.

40 Los productos de papel según la presente invención se pueden fabricar mediante un procedimiento que comprende: (i) combinar TMP de alta energía, TMP de baja energía, celulosa microfibrilada, material inorgánico en partículas opcional y otros aditivos opcionales (como, por ejemplo, un producto de ayuda a la retención y otros aditivos como los descritos previamente) en cantidades apropiadas para formar una composición para fabricar papel; (ii) formar un producto de papel a partir de dicha composición para fabricar papel y, opcionalmente (iii) calandrar y opcionalmente supercalandrar el producto de papel.

45 En ciertas realizaciones, el producto de papel puede ser estucado o recubierto con composición de revestimiento o estucado antes de calandrarlo o súper-calandrarlo.

50 La composición de estucado puede ser una composición que imparte ciertas cualidades al papel, incluyendo peso, brillo de la superficie, suavidad o reducción de la absorbencia de tinta. Por ejemplo, una composición que contiene

caolín o carbonato de calcio se puede usar para estucar el papel del producto de papel. Una composición de recubrimiento puede incluir un aglutinante, por ejemplo, látex de estireno-butadieno y aglutinantes orgánicos naturales como el almidón. La formulación de estucado puede contener también otros aditivos conocidos para las composiciones de recubrimiento. Se describen ejemplos de aditivos en el documento de la patente WO-A-2010/131016 desde la página 21, línea 15, hasta la página 24, línea 2.

Los métodos de estucar papel y otros materiales en láminas y los aparatos para poner en práctica los métodos están ampliamente publicados y son bien conocidos. Tales métodos y aparatos conocidos se pueden utilizar, convenientemente, para preparar papel estucado. Por ejemplo, hay una revisión de tales métodos publicada en Pulp and Paper International, mayo 1994, página 18 y siguientes. Las láminas se pueden recubrir en la máquina que conforma las láminas, es decir, "en la máquina", o bien "fuera de la máquina" en un estucador o máquina de estucado. Es conveniente el uso de composiciones con alto contenido en sólidos en el método de estucado, porque esto deja menos agua para evaporarla posteriormente. Sin embargo, como es bien conocido en la técnica, el nivel de sólidos no debería ser tan alto como para provocar problemas de alta viscosidad e igualación. Los métodos de estucado se pueden llevar a cabo utilizando un aparato que comprende (i) un sistema aplicador para aplicar la composición de recubrimiento al material a estucar y (ii) un dispositivo medidor para asegurar que se aplica un nivel correcto de composición de recubrimiento. Cuando se aplica un exceso de composición de recubrimiento al aplicador, el dispositivo de medición está situado aguas debajo de aquel. Alternativamente, se puede aplicar la cantidad correcta de composición de recubrimiento al aplicador mediante el dispositivo de medición, por ejemplo, como una prensa de película. En los puntos de aplicación del recubrimiento y de medición, el soporte de la malla de papel varía desde un rodillo de respaldo, por ejemplo, mediante uno o dos aplicadores hasta nada (es decir, solo tensión). El tiempo durante el cual el recubrimiento está en contacto con el papel antes de que se retire finalmente el exceso es el tiempo de permanencia y éste puede ser corto, largo o variable.

El recubrimiento se añade habitualmente mediante un cabezal de estucado en una estación de estucado. Según la calidad deseada, las calidades de papel son sin estucar, estucado simple, estucado doble e incluso estucado triple. Cuando se proporciona más de una capa de recubrimiento, el estucado inicial (pre-recubrimiento) puede realizarse con una composición de formulación más barata y, opcionalmente con pigmentos de grano más grueso. Un estucador que aplica recubrimiento a cada lado del papel tendrá dos o cuatro cabezales de estucado, dependiendo del número de capas de recubrimiento aplicadas a cada lado. La mayoría de los cabezales de estucado recubren solamente un lado a cada vez, pero algunos rodillos de estucado (por ejemplo, prensas de películas, rodillos de puerta y prensas de encolado) recubren ambos lados de una pasada.

Ejemplos de elementos estucadores conocidos que se pueden emplear son, sin limitaciones, aplicadores de recubrimiento de cuchillo de aire, aplicadores de cuchilla, aplicadores de varilla, aplicadores de barra, aplicadores multi-cabezal, aplicadores de rodillo, aplicadores de rodillo o cuchilla, aplicadores de cilindro, aplicadores de laboratorio, aplicadores de grabado, aplicadores de contacto ligero ("kisscoaters"), sistemas de aplicación de líquidos, aplicadores de rodillo inverso, aplicadores de cortina, aplicadores de pulverización y aplicadores de extrusión.

Se puede añadir agua a la composición de recubrimiento que comprende sólidos para dar una concentración de sólidos que es preferiblemente tal que, cuando la composición se aplica para recubrir una lámina en un peso de recubrimiento objetivo deseado, la composición tiene una reología que es adecuada para permitir que la composición se aplique con una presión (por ejemplo, la presión en la cuchilla) de entre 1 y 1,5 bar.

El calandrado es un proceso bien conocido en el cual se mejora la suavidad y el brillo del papel y se reduce su grosor haciendo pasar la lámina de papel estucado entre los rodillos de presión de una calandria una o más veces. Habitualmente, se emplean rodillos recubiertos con elastómeros para dar presión a las composiciones con altos contenidos de sólidos. Se puede aplicar una temperatura elevada. Se pueden aplicar una o más pasadas entre los rodillos (por ejemplo, hasta aproximadamente 12, o algunas veces más).

El supercalandrado es una operación de acabado del papel que consiste en un grado adicional de calandrado. Al igual que el calandrado, el supercalandrado es un proceso bien conocido. El supercalandrado da al producto de papel un acabado de alto brillo; el grado de supercalandrado determina el alcance del brillo. Una máquina típica de supercalandrar comprende una pila vertical de rodillos alternados de acero pulido duro y algodón suave (u otro material elástico), por ejemplo, rodillos recubiertos con elastómero. El rodillo duro presiona fuertemente el rodillo blando, comprimiendo el material. A medida que la malla de papel pasa a través de la línea de contacto entre los rodillos, la fuerza generada a medida que el rodillo suave "lucha" por volver a sus dimensiones originales "pule" el papel, generando el lustre adicional y el acabado de tipo esmalte típico del papel supercalandrado.

Las etapas en la formación de un producto final de papel a partir de una composición para fabricar papel son las convencionales y bien conocidas en la técnica y comprenden generalmente la formación de láminas de papel que tienen un peso de base objetivo, dependiendo del tipo de papel que se esté fabricando.

Como se ha tratado previamente, se ha encontrado sorprendentemente que los productos de papel de la presente invención presentan propiedades físicas y mecánicas aceptables, a pesar de la sustitución de (parte de) la TMP convencional de alta energía por una cantidad de TMP de baja energía. El empeoramiento esperado en las

propiedades mecánicas y físicas (atribuible a la sustitución de una parte de la TMP de alta energía por TMP de menor energía) se puede mejorar o paliar mediante la adición de una cantidad de celulosa microfibrilada, como se describe en esta memoria. De este modo, se pueden preparar productos de papel utilizando relativamente menos energía a un coste relativamente menor.

5 Así, en ciertas realizaciones, el producto de papel tiene una porosidad, por ejemplo, una porosidad Bendsten medida utilizando un equipo medidor de porosidad o permeabilímetro Bendsten modelo 5, de acuerdo con los estándares SCAN P21, SCAN P60, BS 4420 y Tappi UM 535, que es menor que la porosidad de un producto comparable de papel que no comprende celulosa microfibrilada como se describe en este documento.

10 En ciertas realizaciones, el producto de papel tiene una resistencia que es mayor que la resistencia de un producto de papel comparable que no comprende celulosa microfibrilada como se describe en este documento. La resistencia puede ser la resistencia medida según uno o ambos de los valores siguientes: resistencia al estallido medida utilizando un aparato para ensayos de resistencia al estallido Messemer Buchnel, según el procedimiento de ensayos SCAN P24 o resistencia a la tracción medida utilizando un equipo de tracción Testometrics, según el procedimiento de ensayos SCAN P16.

15 En ciertas realizaciones, el producto de papel tiene una porosidad Bendsten menor de aproximadamente 300 cm³ min⁻¹, por ejemplo, menor de aproximadamente 250 cm³ min⁻¹, o menor de aproximadamente 200 cm³ min⁻¹. Después del calandrado, el producto de papel puede tener una porosidad Bendsten menor de aproximadamente 100 cm³ min⁻¹, por ejemplo, menor de aproximadamente 75 cm³ min⁻¹, o menor de aproximadamente 50 cm³ min⁻¹, o menor de aproximadamente 20 cm³ min⁻¹.

20 En ciertas realizaciones, el producto de papel tiene un índice de resistencia al estallido de al menos aproximadamente 0,65 kPa m²g⁻¹, por ejemplo, al menos aproximadamente 0,7 kPa m²g⁻¹, o al menos aproximadamente 0,75 kPa m²g⁻¹, o al menos aproximadamente 0,77 kPa m²g⁻¹.

25 En ciertas realizaciones, el producto de papel tiene un índice de resistencia a la tracción MD (dirección de la máquina) de al menos aproximadamente 22 Nmg⁻¹, por ejemplo, al menos aproximadamente 22,5 Nmg⁻¹, o al menos aproximadamente 23,0 Nmg⁻¹.

En ciertas realizaciones, el producto de papel tiene un volumen aparente (recíproco de la densidad aparente medida según el procedimiento de ensayo SCAN P7) que es mayor que el volumen aparente de un producto de papel comparable que comprende TMP de alta energía y celulosa microfibrilada como se describe aquí, pero no TMP de baja energía como se describe en este documento.

30 A continuación, se describirán realizaciones de la presente invención solo a modo de ilustración, haciendo referencia a los ejemplos siguientes.

Ejemplos

Ejemplo 1 – preparación de celulosa microfibrilada

35 Se preparó una composición que comprendía celulosa microfibrilada y caolín microfibrilando pasta de papel en un desgastador de medio agitado (SMD) en presencia del caolín y del medio de trituración.

El triturador era un SMD de tamiz en el fondo de 185 kW. El tamiz tenía una malla de alambre con aberturas de separación de 1 mm.

40 Se añadieron al SMD pasta de conífera Botnia RM90 Northern desintegrada sin refinar, blanqueada, y caolín (tamaño de partículas (% en peso < 2 µm): 60), con agua, para dar un volumen total de 1000 litros. La proporción en peso de pasta a caolín era 20 : 80. A la mezcla de alimentación se añadieron 2,55 toneladas de medio de trituración. La molienda continuó hasta que el aporte de energía fue de 3000 kWh/t de fibra. Al final de la trituración, el producto se separó del medio de trituración mediante el tamiz. El material coprocesado tenía las propiedades que se resumen en la tabla 1.

Tabla 1

Sólidos (%)	Fibra (contenido de sólidos de la pasta) (%)	d ₅₀ de la fibra (µm)	Grado de inclinación de la fibra (µm)	Viscosidad Brookfield (mPas) (10 rpm) a 1,5 % de sólidos de fibra
5,1	18,7	178	33,7	9200

45

Ejemplo 2 – preparación de pastas papeleras para la fabricación de lámina de papel

Se prepararon una serie de pastas papeleras como sigue:

- 5 1) Una mezcla que comprende 90 partes de TMP de alta energía (aporte total de energía de aproximadamente 2,8 MWht⁻¹) que tiene una tasa de drenaje de 30 – 40 cm³ CSF y 10 partes de pasta de pino química Botnia RM90 refinada a 100 kWht⁻¹ y una carga en borde específica de 2,5 Wsm⁻¹ hasta una tasa de drenaje de 28° Shcopper Reigler (SR)
- 2) Una mezcla que comprende 45 partes de la TMP de alta energía de (1), 45 partes de TMP para papel prensa de baja energía (aporte total de energía de aproximadamente 1,8 MWht⁻¹) que tiene una tasa de drenaje de 100 – 110 cm³ CSF y 10 partes de pasta de pino química Botnia como en (1)
- 10 3) Una mezcla que comprende 90 partes de la TMP de papel prensa de baja energía como en (2) y 10 partes de pasta de pino química Botnia como en (1)

Ejemplo 3 – preparación de papeles no calandrados

15 Se produjeron bobinas de papel en una máquina de papel Foudrinier de escala piloto utilizando una mezcla de pasta papeleras que comprendía las pastas del ejemplo 2 combinadas con el material preparado en el ejemplo 1 de celulosa microfibrilada (MFC) y caolín coprocesado. Las cantidades de la mezcla de pastas y del material coprocesado se escogieron para dar niveles de celulosa microfibrilada nominales en las láminas de 1 a 3 % en peso y una carga mineral entre 35 y 55 % en peso. Esto se ajustó mezclando la mezcla coprocesada de MFC y caolín del ejemplo 1 con diferentes cantidades de caolín adicional (tamaño de partículas (% en peso < 2 µm): 60). Para cada lámina, el gramaje objetivo era de 55 gm⁻² y la máquina funcionaba hasta equilibrarse con un sistema de agua blanca de recirculación a una velocidad de 12 m.min⁻¹. El material de ayuda a la retención era BASF Percol 830 (poliacrilamida catiónica) añadido a una dosis de 0,02 % en peso respecto del peso seco de la pasta papeleras.

20 Se obtuvo información en bruto en forma de propiedades del papel sin calandrar frente a carga. Se representaron propiedades interpoladas al 40 % en peso de carga mineral en función de la celulosa microfibrilada añadida a la lámina. Los resultados se resumen en la tabla 2. El papel D es el de la invención. Los papeles A, B, C, E y F se proporcionan para comparación.

Métodos de ensayo:

- Resistencia al estallido: equipo de ensayos frente al estallido Messmer Büchnel según SCAN P 24
- Resistencia a la tracción en sentido de la máquina (MD): equipo de ensayos a la tracción Testometrics, según SCAN P 16
- 30 • Porosidad Bendtsen; medida usando un permeabilímetro Bendtsen Modelo 5, según los estándares SCAN P21, SCAN P60, BS 4420 y Tappi UM 535
- Volumen específico aparente: Es el valor recíproco de la densidad aparente, medida según SCAN P7
- Suavidad Bendtsen: SCAN P 21:67

Tabla 2

	% en peso de TMP de alta energía en la pasta	% en peso de TMP de baja energía en la pasta	% en peso de celulosa microfibrilada en la lámina	Índice de estallido, kPa m ² g ⁻¹	Índice de tracción en la dirección de la máquina, Nm g ⁻¹	Porosidad Bendtsen, cm ³ min ⁻¹	Suavidad Bendtsen, cm ³ g ⁻¹	Volumen específico aparente, cm ³ g ⁻¹
Papel A	90	0	0	0,82	24,5	177	675	1,84
Papel B	90	0	2	0,93	26,4	110	615	1,70
Papel C	45	45	0	0,70	21,8	360	745	1,91
Papel D	45	45	2,6	0,78	23,0	175	730	1,79
Papel E	0	90	0	0,52	16,9	780	815	2,02
Papel F	0	90	2,6	0,64	20,5	320	850	1,90

REIVINDICACIONES

1. Un producto de papel que comprende TMP (pasta papelera termomecánica, por sus siglas en inglés) de alta energía, TMP de baja energía, celulosa microfibrilada y, opcionalmente, un material inorgánico en partículas, en el que el producto de papel comprende al menos 30 % en peso de TMP de alta energía y TMP de baja energía, respecto del peso total del producto de papel, en el que la proporción en peso de TMP de alta energía a TMP de baja energía es de 99 : 1 a 1 : 99 y en el que la TMP de baja energía tiene una tasa de drenaje según el estándar canadiense de aproximadamente 80 a aproximadamente 130 cm³ y en el que la TMP de alta energía tiene una tasa de drenaje según el estándar canadiense de aproximadamente 10 a aproximadamente 60 cm³.
2. Un producto de papel según la reivindicación 1, que comprende hasta un máximo de 50 % en peso de material inorgánico en partículas, por ejemplo, de 10 a 45 % en peso de material inorgánico en partículas.
3. Un producto de papel según las reivindicaciones 1 o 2, en el que la celulosa microfibrilada constituye de 0,1 a 5 % en peso del producto de papel.
4. Un producto de papel según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la celulosa microfibrilada tiene un grado de inclinación de la fibra de 20 a 50.
5. Un producto de papel según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la celulosa microfibrilada se puede obtener mediante un procedimiento que comprende microfibrilar un sustrato fibroso que comprende celulosa en un medio acuoso en presencia de un medio de trituración y, opcionalmente, en presencia de dicho material inorgánico en forma de partículas, en el que opcionalmente dicho procedimiento de microfibrilación comprende triturar el sustrato fibroso que comprende celulosa en presencia del medio de trituración y del material inorgánico en partículas opcional.
6. Un producto de papel según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la TMP de alta energía se obtiene a partir de un procedimiento de refinado de pasta papelera TMP en el cual el aporte total de energía es igual o mayor de 2,7 MWht⁻¹, respecto del peso seco total de fibra en la pasta papelera, y la TMP de baja energía se obtiene a partir de un procedimiento de refinado de pasta TMP en el cual el aporte total de energía es igual o menor de 2,0 MWht⁻¹, respecto del peso seco total de fibra en la pasta.
7. Un producto de papel según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material inorgánico en partículas es un carbonato o sulfato de metal alcalinotérreo, tal como carbonato de calcio, carbonato de magnesio, dolomita, yeso, una arcilla de tipo kandita hidratada, como caolín, haloisita o arcillas en gránulos, de una arcilla de tipo kandita anhidra (calcinada) como metacaolín o caolín completamente calcinado, talco, mica, perlita o tierra de diatomeas, o hidróxido de magnesio, o trihidrato de aluminio, o sus combinaciones.
8. Un producto de papel, según la reivindicación 7, en el que el material inorgánico en partículas es caolín, opcionalmente en el que al menos 50 % en peso del caolín tiene un diámetro esférico equivalente menor de 2 µm, opcionalmente en el que el caolín tiene un factor de forma de 10 a 70 y/o un grado de inclinación de 10 a 50.
9. Un producto de papel según cualquier reivindicación precedente, en el que la proporción en peso de TMP de alta energía a TMP de baja energía es de 99 : 1 a 40 : 60.
10. Un producto de papel según cualquier reivindicación precedente, que tiene una o más de las siguientes propiedades:
- (i) una porosidad Bendsten menor de 300 cm³ min⁻¹, por ejemplo, menor de 200 cm³ min⁻¹;
 - (ii) un índice de resistencia al estallido de al menos 0,7 kPa m²g⁻¹, por ejemplo, al menos 0,75 kPa m²g⁻¹;
 - (iii) un índice de resistencia a la tracción MD (en dirección de la máquina) de al menos 22 Nm g⁻¹, por ejemplo, al menos 22,5 Nm g⁻¹.
11. Un producto de papel según cualquier reivindicación precedente, que es un papel calandrado o supercalandrado, por ejemplo, un papel para revistas supercalandrado.
12. Una composición para fabricar papel adecuada para preparar un producto de papel según cualquiera de las reivindicaciones 1 – 11 previas.
13. Un procedimiento para preparar un producto de papel según cualquiera de las reivindicaciones 1 – 11, que comprende: (i) combinar TMP de alta energía, TMP de baja energía, celulosa microfibrilada y opcionalmente material inorgánico en forma de partículas en cantidades apropiadas para formar una composición para fabricar papel; (ii) formar un producto de papel a partir de dicha composición para fabricar papel y opcionalmente (iii) calandrar y opcionalmente supercalandrar el producto de papel, opcionalmente en el que el producto de papel formado se recubre con una composición de estucado o recubrimiento antes de calandrarlo y opcionalmente supercalandrarlo.

14. Uso de celulosa microfibrilada, que tiene opcionalmente un grado de inclinación de fibra de 20 a 50, en un producto de papel que comprende TMP de alta energía que tiene una tasa de drenaje según el estándar canadiense de 10 a 60 cm³ y una TMP de baja energía que tiene una tasa de drenaje según el estándar canadiense de 80 a 130 cm³, en el que el producto de papel comprende al menos aproximadamente 30 % en peso de TMP de alta energía y TMP de baja energía, respecto del peso total del producto de papel, en el que la proporción en peso de TMP de alta energía a TMP de baja energía es de 99 : 1 a 1 : 99, por ejemplo, de 99 : 1 a 40 : 60, o de 55 : 45 a 45 : 55, y opcionalmente, en el que el producto de papel comprende hasta 50 % en peso de material inorgánico en partículas.
- 5
15. Uso de celulosa microfibrilada según la reivindicación 14, para (i) reducir la porosidad del producto de papel y/o (ii) aumentar la resistencia del producto de papel, donde opcionalmente la resistencia es la resistencia al estallido o la resistencia a la tracción o ambas.
- 10