

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 905 088**

51 Int. Cl.:

**D21C 1/00** (2006.01)  
**D21C 9/00** (2006.01)  
**D21H 11/18** (2006.01)  
**D21B 1/30** (2006.01)  
**D21D 1/30** (2006.01)  
**D21D 1/34** (2006.01)  
**D21D 1/36** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.05.2010** **E 16153032 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.01.2022** **EP 3040475**

54 Título: **Composición de relleno de papel**

30 Prioridad:

**15.05.2009 GB 0908401**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**07.04.2022**

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;**  
**SVENDING, PER;**  
**SKUSE, DAVID ROBERT;**  
**MOTSI, TAFADZWA;**  
**LIKITALO, MIKKO y**  
**COLES, ALAN**

74 Agente/Representante:

**VIDAL GONZÁLEZ, Maria Ester**

ES 2 905 088 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 relleno de papel

5 Campo de la Invención

La presente invención se refiere a un método de preparación de una suspensión acuosa que comprende celulosa microfibrilada y material inorgánico particulado adecuado para su uso en un método de fabricación de papel o papel de recubrimiento, y a papeles rellenos y recubiertos fabricados a partir de dicha suspensión acuosa.

10

Antecedentes de la Invención

Los materiales inorgánicos particulados, por ejemplo un carbonato de metal alcalinotérreo (por ejemplo, carbonato de calcio) o caolín, se usan ampliamente en varias aplicaciones. Estos incluyen la producción de composiciones que contienen minerales que pueden usarse en la fabricación de papel o en el recubrimiento de papel. En los productos de papel tales rellenos se añaden típicamente para reemplazar una porción de otros componentes más costosos del producto de papel. También pueden añadirse rellenos con un objetivo de modificar los requisitos físicos, mecánicos y/u ópticos de los productos de papel. Claramente, cuanto mayor sea la cantidad de relleno que puede incluirse, mayor será el potencial de ahorro de costos. Sin embargo, la cantidad de relleno añadido y el ahorro de costos asociado deben equilibrarse con los requisitos físicos, mecánicos y ópticos del producto de papel final. Por tanto, existe una necesidad continua del desarrollo de rellenos para el papel que pueden usarse a un alto nivel de carga sin afectar negativamente los requisitos físicos, mecánicos y/u ópticos de los productos de papel. También existe la necesidad de desarrollar métodos para preparar estos rellenos económicamente.

25

La presente invención busca proporcionar rellenos alternativos y/o mejorados para productos de papel que puedan incorporarse en el producto de papel a niveles de carga relativamente altos, mientras se mantiene o incluso se mejoran las propiedades físicas, mecánicas y/u ópticas del producto de papel. La presente invención también busca proporcionar un método económico para preparar tales rellenos. Como tal, los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que un relleno que comprende celulosa microfibrilada y un material inorgánico particulado puede prepararse mediante métodos económicos y puede cargarse en productos de papel y/o productos de papel recubierto a niveles relativamente altos mientras se mantiene o incluso se mejoran las propiedades físicas, mecánicas y/u ópticas del producto de papel final.

30

Además, la presente invención busca abordar el problema de preparar celulosa microfibrilada de forma económica a escala industrial. Los métodos actuales de microfibrilación de material celulósico requieren cantidades relativamente altas de energía, debido en parte a la viscosidad relativamente alta del material de partida y el producto microfibrilado, y un proceso comercialmente viable para preparar celulosa microfibrilada a escala industrial ha demostrado ser elusivo.

40

Resumen de la invención

De acuerdo con un primer aspecto, la presente invención está dirigida a un método para preparar una suspensión acuosa que comprende celulosa microfibrilada y material inorgánico particulado, el método que comprende una etapa de microfibrilación de un sustrato fibroso que comprende celulosa en un ambiente acuoso en presencia de un material inorgánico particulado mediante la cotrituración del material inorgánico particulado con el sustrato fibroso que comprende celulosa en un proceso de trituración autógeno en ausencia de un medio de trituración, en donde el contenido de sólidos inicial es de al menos 4 % en peso a al menos 40 % en peso, de los cuales de al menos 2 % en peso a al menos 20 % en peso es un sustrato fibroso que comprende celulosa, en donde la cantidad de material inorgánico particulado y la pulpa de celulosa en la mezcla a triturar puede variar en una relación de aproximadamente 99,5:0,5 a aproximadamente 0,5:99,5, en base al peso seco del material inorgánico particulado y la cantidad de fibra seca en la pulpa, en donde el material inorgánico particulado tiene una distribución de tamaño de partículas, medida con una máquina Malvern Mastersizer S, de modo que al menos aproximadamente el 10 % en volumen de las partículas tienen una e.s.d de menos de 2  $\mu\text{m}$  en base al peso seco del material inorgánico particulado, en donde el proceso de trituración se realiza en un triturador tamizado con un aporte total de energía por tonelada de fibra seca en el sustrato fibroso que comprende celulosa de menos de 10 000 kWh.t<sup>-1</sup>, y en donde la celulosa microfibrilada tiene una pendiente de la fibra de 20 a 50, en donde se define la pendiente de la fibra de acuerdo con la fórmula: pendiente de la fibra =  $100 \times (d_{30}/d_{70})$ , y en donde la suspensión resultante comprende hasta aproximadamente el 50 % en peso de celulosa microfibrilada en base al peso seco total de material inorgánico particulado y el contenido de fibra seca del sustrato fibroso que comprende celulosa.

60

De acuerdo con un segundo aspecto, la presente invención está dirigida a una suspensión acuosa adecuada para su uso como relleno en papel o un recubrimiento de papel obtenido mediante un método de acuerdo con el primer aspecto.

De acuerdo con un tercer aspecto, la presente invención se dirige a una suspensión acuosa adecuada para su uso como relleno en papel o un recubrimiento de papel que comprende celulosa microfibrilada y material inorgánico particulado.

- 5 De acuerdo con un cuarto aspecto, la presente invención se dirige a una composición para la fabricación de papel que comprende la suspensión acuosa del segundo y tercer aspecto.

De acuerdo con un quinto aspecto, la presente invención se dirige a un producto de papel preparado a partir de la composición de fabricación de papel del cuarto aspecto.

- 10 De acuerdo con un sexto aspecto, la presente invención se dirige a una composición de recubrimiento de papel que comprende la suspensión acuosa del segundo y tercer aspecto y otros aditivos opcionales.

- 15 De acuerdo con un séptimo aspecto, la presente invención se dirige a un producto de papel, por ejemplo cartón, recubierto con la composición de recubrimiento de papel del sexto aspecto.

- 20 De acuerdo con un octavo aspecto, la presente invención se dirige a un proceso para fabricar un producto de papel que comprende: (i) obtener o preparar un sustrato fibroso que comprende celulosa en forma de una pulpa adecuada para fabricar un producto de papel; (ii) preparar una composición de fabricación de papel a partir de la pulpa en la etapa (i), la suspensión acuosa de acuerdo con el segundo y el tercer aspecto de la invención, y otros aditivos opcionales; y (iii) formar un producto de papel a partir de dicha composición de fabricación de papel.

- 25 De acuerdo con un noveno aspecto, la presente descripción se dirige a un proceso integrado para fabricar un producto de papel que comprende: (i) obtener o preparar un sustrato fibroso que comprende celulosa en forma de pulpa adecuada para fabricar un producto de papel; (ii) microfibrilar una porción de dicho sustrato fibroso que comprende celulosa de acuerdo con el método del primer aspecto de la invención para preparar una suspensión acuosa que comprende celulosa microfibrilada y material inorgánico particulado; (iii) preparar una composición de fabricación de papel a partir de la pulpa en la etapa (i), la suspensión acuosa preparada en la etapa (ii) y otros aditivos opcionales; y (iv) formar un producto de papel a partir de dicha composición de fabricación de papel.

- 30 De acuerdo con un décimo aspecto, la presente invención se dirige al uso de una suspensión acuosa según el segundo y tercer aspecto de la invención como relleno en una composición de fabricación de papel.

- 35 De acuerdo con un undécimo aspecto, la presente invención se dirige al uso de una suspensión acuosa de acuerdo con el segundo y tercer aspecto de la invención en una composición de recubrimiento de papel.

Breve descripción de los Dibujo

- 40 La Figura 1 es una micrografía SEM de celulosa microfibrilada preparada con GCC de acuerdo con los métodos de la presente invención.

Descripción Detallada de la Invención

- 45 El sustrato fibroso que comprende celulosa

- El sustrato fibroso que comprende celulosa puede derivarse de cualquier fuente adecuada, tales como madera, hierbas (por ejemplo, caña de azúcar, bambú), o trapos (por ejemplo, desechos textiles, algodón, cáñamo o lino). El sustrato fibroso que comprende celulosa puede estar en la forma de pulpa (es decir, una suspensión de fibras de celulosa en agua), la cual puede prepararse mediante cualquier tratamiento químico o mecánico adecuado, o sus combinaciones. Por ejemplo, la pulpa puede ser una pulpa química, o una pulpa quimiotermomecánica, o una pulpa mecánica, o una pulpa reciclada, o recortes de una fábrica de papel, o una corriente de desechos de una fábrica de papel, o desechos de una fábrica de papel, o una combinación de los mismos. La pulpa de celulosa puede batirse (por ejemplo, en una batidora Valley) y/o refinarse de cualquier otra manera (por ejemplo, al procesar en un refinador cónico o de placa) hasta cualquier drenabilidad predeterminada, informado en la técnica como drenabilidad según la norma canadiense (CSF) en  $\text{cm}^3$ . CSF se entiende como un valor para la velocidad de drenabilidad o drenaje de la pulpa que se mide por la velocidad a la que se puede drenar una suspensión de pulpa. Por ejemplo, la pulpa de celulosa puede tener un refinado estándar canadiense de aproximadamente  $10 \text{ cm}^3$  o más antes de ser microfibrilada. La pulpa de celulosa puede tener un CSF de aproximadamente  $700 \text{ cm}^3$  o menos, por ejemplo, igual o menor que aproximadamente  $650 \text{ cm}^3$ , o igual a o menor que aproximadamente  $600 \text{ cm}^3$ , o igual a o menor que aproximadamente  $550 \text{ cm}^3$ , o igual a o menor que aproximadamente  $500 \text{ cm}^3$ , o igual a o menor que aproximadamente  $450 \text{ cm}^3$ , o igual a o menor que aproximadamente  $400 \text{ cm}^3$ , o igual a o menor que aproximadamente  $350 \text{ cm}^3$ , o igual a o menor que aproximadamente  $300 \text{ cm}^3$ , o igual a o menor que aproximadamente  $250 \text{ cm}^3$ , o igual a o menor que aproximadamente  $200 \text{ cm}^3$ , o igual a o menor que aproximadamente  $150 \text{ cm}^3$ , o igual a o menor que aproximadamente  $100 \text{ cm}^3$ , o igual a o menor que aproximadamente  $50 \text{ cm}^3$ . La pulpa de celulosa puede deshidratarse luego mediante métodos que se conocen bien en la técnica, por ejemplo, la pulpa puede filtrarse a través de un tamiz para obtener una hoja húmeda que

comprenda 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 pulpa puede usarse en un estado sin refinar; es decir, sin batirse o deshidratarse, o refinarse de cualquier otra manera.

5 El sustrato fibroso que comprende celulosa puede añadirse a un recipiente de trituración u homogeneizador en estado seco. Por ejemplo, puede añadirse un producto de papel seco directamente al recipiente de la trituradora. El ambiente acuoso en el recipiente de trituración facilitará luego la formación de una pulpa.

10 El material inorgánico particulado

El material inorgánico particulado puede ser, por ejemplo, un carbonato o sulfato de metal alcalinotérreo, tales como carbonato de calcio, carbonato de magnesio, dolomita, yeso, una arcilla de kandita hidratada tales como caolín, halloysita o arcilla de bolas, una arcilla de kandita anhidra (calcinada) tales como metacaolín o caolín completamente calcinado, talco, mica, perlita o tierra de diatomeas, o hidróxido de magnesio, o trihidrato de aluminio, o sus combinaciones.

15 Un material inorgánico particulado preferido para usar en el método de acuerdo con la presente invención es el carbonato de calcio. En lo sucesivo, la invención puede tender a discutirse en términos de carbonato de calcio y en relación con los aspectos en los que se procesa y/o se trata el carbonato de calcio. La invención no debe interpretarse como limitada a tales modalidades.

20 El carbonato de calcio en partículas usado en la presente invención puede obtenerse de una fuente natural mediante trituración. El carbonato de calcio triturado (GCC) se obtiene típicamente al aplastar y luego triturar una fuente mineral, tal como tiza, mármol o piedra caliza, que puede ser seguida por una etapa de clasificación del tamaño de partícula, para obtener un producto que tenga el grado de finura deseado. También pueden usarse otras técnicas, tales como blanqueo, flotación y separación magnética para obtener un producto que tenga el grado de finura y/o color deseado. El material sólido particulado puede triturarse de forma autógena, es decir, por desgaste entre las propias partículas del material sólido, o, alternativamente, en la presencia de un medio de trituración particulado que comprende partículas de un material diferente del carbonato de calcio a triturar. Estos procesos pueden llevarse a cabo con o sin la presencia de un dispersante y biocidas, que pueden añadirse en cualquier etapa del proceso.

25 El carbonato de calcio precipitado (PCC) puede usarse como fuente de carbonato de calcio en partículas en la presente invención y puede producirse mediante cualquiera de los métodos conocidos disponibles en la técnica. TAPPI Monograph Series No 30, "Paper Coating Pigments", páginas 34-35 describe los tres procesos comerciales principales para preparar carbonato de calcio precipitado que es adecuado para usar en la preparación de productos para su uso en la industria del papel, pero que también puede usarse en la práctica de la presente invención. En los tres procesos, un material de alimentación de carbonato de calcio, tal como piedra caliza, se calcina primero para producir cal viva, y luego la cal viva se apaga en agua para producir hidróxido de calcio o lechada de cal. En el primer proceso, la lechada de cal se carbonata directamente con gas de dióxido de carbono. Este proceso tiene la ventaja de que no se forma ningún subproducto, y es relativamente fácil controlar las propiedades y la pureza del producto de carbonato de calcio. En el segundo proceso, la lechada de cal se pone en contacto con carbonato de sodio para producir, por doble descomposición, un precipitado de carbonato de calcio y una disolución de hidróxido de sodio. El hidróxido de sodio puede separarse sustancialmente completamente del carbonato de calcio si este proceso se usa comercialmente. En el tercer proceso comercial principal, la lechada de cal se pone primero en contacto con cloruro de amonio para dar una disolución de cloruro de calcio y gas de amoníaco. La disolución de cloruro de calcio se pone luego en contacto con carbonato de sodio para producir por doble descomposición carbonato de calcio precipitado y una disolución de cloruro de sodio. Los cristales pueden producirse en una variedad de formas y tamaños diferentes, en dependencia del proceso de reacción específico que se use. Las tres formas principales de cristales de PCC son aragonito, romboédrico y escalenoédrico, todos los cuales son adecuados para su uso en la presente invención, que incluye mezclas de los mismos.

30 La trituración en húmedo de carbonato de calcio implica la formación de una suspensión acuosa del carbonato de calcio, la cual luego puede triturarse, opcionalmente en la presencia de un agente dispersante adecuado. Puede hacerse referencia, por ejemplo, al documento núm. EP-A-614948 (cuyo contenido se incorpora por referencia en su totalidad) para obtener más información con relación a la trituración en húmedo de carbonato de calcio.

35 En algunas circunstancias, pueden incluirse adiciones menores de otros minerales, por ejemplo, también podrían estar presentes uno o más de caolín, caolín calcinado, wollastonita, bauxita, talco o mica.

40 Cuando el material inorgánico particulado de la presente invención se obtiene de fuentes naturales, es posible que algunas impurezas minerales contaminen el material molido. Por ejemplo, el carbonato de calcio de origen natural puede estar presente en asociación con otros minerales. Por lo tanto, en algunas modalidades, el material inorgánico particulado incluye una cantidad de impurezas. Sin embargo, en general, el material inorgánico particulado usado en la invención contendrá menos de aproximadamente 5 % en peso, preferentemente menos de aproximadamente 1 % en peso, de otras impurezas minerales.

El material inorgánico particulado usado durante la etapa de microfibrilación del método de la presente invención puede tener preferentemente una distribución de tamaño de partículas en la que al menos aproximadamente el 10 % en peso de las partículas tienen un e.s.d de menos de 2  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, al menos aproximadamente el 20 % en peso, o al menos aproximadamente el 30 % en peso, o al menos aproximadamente el 40 % en peso, o al menos aproximadamente el 50 % en peso, o al menos aproximadamente el 60 % en peso, o al menos aproximadamente el 70 % en peso, o al menos aproximadamente el 80 % en peso, o al menos aproximadamente el 90 % en peso, o al menos aproximadamente el 95 % en peso o aproximadamente el 100 % de las partículas tienen un e.s.d de menos de 2  $\mu\text{m}$ .

A menos que se indique de cualquier otra manera, las propiedades de tamaño de partícula a las que se hace referencia en la presente descripción para los materiales inorgánicos particulados se miden de una manera bien conocida mediante la sedimentación del material particulado en una condición completamente dispersa en un medio acuoso mediante el uso de una máquina Sedigraph 5100 suministrada por Micromeritics Instruments Corporation, Norcross, Georgia, Estados Unidos (Teléfono: +1770662 3620; sitio web: [www.micromeritics.com](http://www.micromeritics.com)), denominada en la presente descripción "Unidad Micromeritics Sedigraph 5100". Una máquina de este tipo proporciona mediciones y un gráfico del porcentaje acumulado en peso de partículas que tienen un tamaño, denominado en la técnica 'diámetro esférico equivalente' (e.s.d), menor que los valores de e.s.d dados. El tamaño promedio de partícula  $d_{50}$  es el valor determinado de esta manera del e.s.d de la partícula en el cual hay 50 % en peso de las partículas, las cuales tienen un diámetro esférico equivalente de menos de ese valor  $d_{50}$ .

Alternativamente, donde se indique, las propiedades de tamaño de partícula a las que se hace referencia en la presente descripción para los materiales inorgánicos particulados se miden mediante el método convencional que se conoce bien que se emplea en la técnica de dispersión de luz láser, mediante el uso de una máquina Malvern Mastersizer S que suministra Malvern Instruments Ltd (o mediante otros métodos, los cuales dan esencialmente el mismo resultado). En la técnica de dispersión de luz láser, el tamaño de las partículas en polvos, suspensiones y emulsiones puede medirse mediante el uso de la difracción de un rayo láser, basado en una aplicación de la teoría de Mie. Una máquina de este tipo proporciona mediciones y un gráfico del porcentaje acumulado en volumen de partículas que tienen un tamaño, denominado en la técnica como 'diámetro esférico equivalente' (e.s.d), menor que los valores de e.s.d dados. El tamaño promedio de partícula  $d_{50}$  es el valor que se determina de esta manera del e.s.d de la partícula en el cual hay un 50 % en volumen de las partículas, las cuales tienen un diámetro esférico equivalente de menos de ese valor  $d_{50}$ .

En otra modalidad, el material inorgánico particulado usado durante una etapa de microfibrilación del método de la presente invención tendrá preferentemente una distribución de tamaño de partículas, medida mediante el uso de una máquina Malvern Mastersizer S, en la que al menos aproximadamente 10 % en volumen de las partículas tienen un e.s.d de menos de 2  $\mu\text{m}$ , 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 95 % en volumen o aproximadamente 100 % de las partículas tienen un e.s.d de menos de 2  $\mu\text{m}$ .

A menos que se indique de cualquier otra manera, las propiedades de tamaño de partícula de los materiales de celulosa microfibrilada se miden mediante el método convencional bien conocido empleado en la técnica de dispersión de luz láser, mediante el uso de una máquina Malvern Mastersizer S suministrada por Malvern Instruments Ltd (o mediante otros métodos que dan esencialmente el mismo resultado).

Los detalles de un procedimiento usado para caracterizar las distribuciones de tamaño de partículas de las mezclas de material inorgánico particulado y celulosa microfibrilada con el uso de una máquina Malvern Mastersizer S se proporcionan más abajo.

Otro material inorgánico particulado preferido para usar en el método de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención es arcilla de caolín. En lo sucesivo, esta sección de la descripción puede tender a discutirse en términos de caolín, y en relación con los aspectos donde el caolín se procesa y/o se trata. La invención no debe interpretarse como que se limita a tales modalidades. Por tanto, en algunas modalidades, el caolín se usa en una forma no procesada.

La arcilla de caolín usada en esta invención puede ser un material procesado derivado de una fuente natural, específicamente, mineral de arcilla de caolín natural en bruto. La arcilla de caolín procesada puede contener típicamente al menos aproximadamente el 50 % en peso de caolinita. Por ejemplo, la mayoría de las arcillas de caolín procesadas comercialmente contienen más de aproximadamente 75 % en peso de caolinita y pueden contener más de aproximadamente 90 %, en algunos casos más de aproximadamente 95 % en peso de caolinita.

La arcilla de caolín que se usa en la presente invención puede prepararse a partir del mineral de arcilla de caolín natural en bruto mediante uno o más de otros procesos, los cuales conocen bien los expertos en la técnica, por ejemplo, mediante las etapas conocidas de refinación o beneficio.

Por ejemplo, el mineral de arcilla puede blanquearse con un agente blanqueador reductor, tal como el hidrosulfito de sodio. Si se usa el hidrosulfito de sodio, el mineral de arcilla blanqueado puede deshidratarse opcionalmente, y lavarse opcionalmente y nuevamente deshidratarse opcionalmente, después de la etapa de blanqueado con hidrosulfito de sodio.

5 El mineral de arcilla puede tratarse para eliminar las impurezas, por ejemplo, mediante técnicas de floculación, flotación, o separación magnética que se conocen bien en la técnica. Alternativamente el mineral de arcilla usado en el primer aspecto de la invención puede no tratarse en la forma de un sólido o como una suspensión acuosa.

10 El proceso para preparar la arcilla de caolín en partículas usada en la presente invención también puede incluir una o más etapas de pulverización, por ejemplo, trituración o molienda. Se usa una ligera pulverización de un caolín grueso para obtener una deslaminación adecuada de este. La pulverización puede llevarse a cabo mediante el uso de perlas o gránulos de un coadyuvante de trituración o molienda de plástico (por ejemplo, nailon), arena o cerámica. El caolín grueso puede refinarse para eliminar impurezas y mejorar las propiedades físicas mediante el uso de procedimientos que se conocen bien. La arcilla de caolín puede tratarse mediante un procedimiento de clasificación de tamaño de partícula conocido, por ejemplo, el tamizado y la centrifugación (o ambos), para obtener partículas que tienen un valor  $d_{50}$  o una distribución de tamaño de partículas deseados.

El proceso de microfibrilación

20 De acuerdo con el primer aspecto de la invención, se proporciona un método de preparación de una composición para usar como relleno en papel o como recubrimiento de papel, que comprende una etapa de microfibrilación de un sustrato fibroso que comprende celulosa en un ambiente acuoso en presencia de un material inorgánico particulado mediante cotrituración del material inorgánico particulado con el sustrato fibroso que comprende celulosa en un proceso de trituración autógena en ausencia de un medio de trituración, en donde el contenido de sólidos inicial es de al menos 4 % en peso a al menos 40 % en peso, de donde al menos 2 % en peso a al menos 20 % en peso es un sustrato fibroso que comprende celulosa, en donde la cantidad de material inorgánico particulado y pulpa de celulosa en la mezcla a triturar puede variar en una relación de aproximadamente 99,5:0,5 a aproximadamente 0,5:99,5, en base al peso seco del material inorgánico particulado y la cantidad de fibra seca en la pulpa, en donde el material inorgánico particulado tiene una distribución de tamaño de partículas, medido por una máquina Malvern Mastersizer S, de modo que al menos aproximadamente el 10 % en volumen de las partículas tienen una e.s.d de menos de 2  $\mu\text{m}$  en base al peso seco del material inorgánico particulado, en donde el proceso de trituración se realiza en una trituradora tamizada con un total aportación de energía por tonelada de fibra seca en el sustrato fibroso que comprende celulosa de menos de 10 000  $\text{kWh.t}^{-1}$ , y en donde la celulosa microfibrilada tiene una pendiente de la fibra de 20 a 50, en donde la pendiente de la fibra se define de acuerdo con la fórmula: pendiente de la fibra =  $100 \times (d_{30}/d_{70})$ , y en donde la suspensión resultante comprende hasta aproximadamente 50 % en peso de celulosa microfibrilada en base al peso seco total de material inorgánico particulado y el contenido de fibra seca del sustrato fibroso que comprende celulosa. De acuerdo con las modalidades particulares de los presentes métodos, la etapa de trituración se realiza en presencia de un material inorgánico particulado que actúa como un agente de microfibrilación.

45 Por microfibrilación se entiende un proceso en el que las microfibrillas de celulosa se liberan o se liberan parcialmente como especies individuales o como agregados más pequeños en comparación con las fibras de la pulpa pre-microfibrilada. Las fibras de celulosa típicas (es decir, pulpa premicrofibrilada) adecuadas para usar en la fabricación de papel incluyen agregados más grandes de cientos o miles de microfibrillas de celulosa individuales. Al microfibrilar la celulosa, se imparten características y propiedades particulares, que incluyen, pero no se limitan a, las características y propiedades descritas en la presente descripción, a la celulosa microfibrilada y a las composiciones que incluyen la celulosa microfibrilada.

50 Una celulosa microfibrilada ilustrativa preparada de acuerdo con los métodos de la presente invención se representa en la Figura 1. La Figura 1 es una micrografía SEM de celulosa microfibrilada (que tiene un  $d_{50}$  de 80  $\mu\text{m}$ ) preparada con GCC (60 % en peso <2  $\mu\text{m}$  de tamaño de partícula, por Sedigraph) al 5,0 % de pulpa sobre el peso seco total. La concentración de volumen (MVC) del medio (Carbolite 16/20) fue de 50 %. La entrada de energía fue de 2500  $\text{kWh/t}$  expresada en fibra.

55 La etapa de microfibrilación puede llevarse a cabo en cualquier aparato adecuado, que incluye, pero no se limita a, un refinador. En una modalidad, la etapa de microfibrilación se realiza en un recipiente de trituración en condiciones de trituración en húmedo. En otra modalidad, la etapa de microfibrilación se realiza en un homogeneizador. Cada una de estas modalidades se describe con mayor detalle más abajo.

60 • trituración en húmedo

La trituración se realiza adecuadamente de una manera convencional. La etapa de trituración de acuerdo con la invención es un proceso de trituración autógeno, es decir, uno en ausencia de un medio de trituración. Por medio de trituración se entiende un medio distinto del material inorgánico particulado que se cotritura con el sustrato fibroso que comprende celulosa.

El medio de trituración en partículas, cuando está presente, puede ser de un material natural o sintético. El medio de trituración puede, por ejemplo, comprender bolas, perlas o gránulos de cualquier material mineral duro, cerámico o metálico. Dichos materiales pueden incluir, por ejemplo, alúmina, zirconia, silicato de zirconio, silicato de aluminio o el material rico en mullita que se produce al calcinar arcilla caolinítica a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 1300 °C a aproximadamente 1800 °C. Alternativamente, pueden usarse partículas de arena natural de un tamaño de partícula adecuado.

La trituración puede realizarse en una o más etapas. Por ejemplo, puede molerse un material inorgánico particulado grueso en el recipiente de la trituradora hasta una distribución de tamaño de partículas predeterminada, después de lo cual se añade el material fibroso que comprende celulosa y la trituración continúa hasta que se ha obtenido el nivel deseado de microfibrilación.

El material inorgánico particulado grueso usado de acuerdo con el primer aspecto de esta invención inicialmente puede tener una distribución de tamaño de partículas en la que menos de aproximadamente 20 % en peso de las partículas tienen un e.s.d de menos de 2 µm, por ejemplo, menos de aproximadamente 15 % en peso, o menos de aproximadamente 10 % en peso de las partículas tienen un e.s.d de menos de 2 µm. En otra modalidad, el material inorgánico particulado grueso usado de acuerdo con el primer aspecto de esta invención tiene inicialmente una distribución de tamaño de partículas, medida mediante el uso de una máquina Malvern Mastersizer S, en la que menos de aproximadamente 20 % en volumen de las partículas tienen un e.s.d de menos de 2 µm, por ejemplo, menos de aproximadamente 15 % en volumen, o menos de aproximadamente 10 % en volumen de las partículas tienen un e.s.d de menos de 2 µm.

El material inorgánico particulado grueso puede triturarse en húmedo o en seco en ausencia o en presencia de un medio de trituración. En el caso de una etapa de trituración en húmedo, el material inorgánico particulado grueso se tritura preferentemente en una suspensión acuosa en presencia de un medio de trituración. En tal suspensión, el material inorgánico particulado grueso puede estar presente preferentemente en una cantidad de aproximadamente 5 % a aproximadamente 85 % en peso de la suspensión; con mayor preferencia en una cantidad de aproximadamente 20 % a aproximadamente 80 % en peso de la suspensión. Con la máxima preferencia, el material inorgánico particulado grueso puede estar presente en una cantidad de aproximadamente 30 % a aproximadamente 75 % en peso de la suspensión. Como se describió anteriormente, el material inorgánico particulado se tritura a una distribución de tamaño de partículas de modo que al menos aproximadamente 10 % en peso de las partículas tienen un e.s.d de menos de 2 µm, por ejemplo, al menos aproximadamente 20 % en peso, o al menos aproximadamente 30 % en peso, o al menos aproximadamente 40 % en peso, o al menos aproximadamente 50 % en peso, o al menos aproximadamente 60 % en peso, o al menos aproximadamente 70 % en peso, o al menos aproximadamente 80 % en peso, o al menos aproximadamente 90 % en peso, o al menos aproximadamente 95 % en peso, o aproximadamente 100 % de las partículas tienen un e.s.d de menos de 2 µm, después de lo cual la pulpa de celulosa se adiciona y los dos componente se cotrituran para microfibrilar las fibras de la pulpa de celulosa. En otra modalidad, el material inorgánico particulado grueso se tritura a una distribución de tamaño de partículas, medida mediante el uso de una máquina Malvern Mastersizer S de modo que al menos aproximadamente 10 % en volumen de las partículas tienen un e.s.d de menos de 2 µm, 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 95 % en volumen, o aproximadamente 100 % de las partículas tienen un e.s.d de menos de 2 µm, después de lo cual la pulpa de celulosa se adiciona y los dos componente se cotrituran para microfibrilar las fibras de la pulpa de celulosa.

En una modalidad, el tamaño medio de partícula ( $d_{50}$ ) del material inorgánico particulado se reduce durante el proceso de cotrituración. Por ejemplo, el  $d_{50}$  del material inorgánico particulado puede reducirse en al menos aproximadamente el 10 % (medido por una máquina Malvern Mastersizer S), por ejemplo, el  $d_{50}$  del material inorgánico particulado puede reducirse en al menos aproximadamente 20 %, o reducirse en al menos aproximadamente 30 %, o reducirse en al menos aproximadamente 50 %, o reducirse en al menos aproximadamente 50 %, o reducirse en al menos aproximadamente 60 %, o reducirse en al menos aproximadamente 70 %, o reducirse en al menos aproximadamente 80 %, o reducirse en al menos aproximadamente 90 %. Por ejemplo, un material inorgánico particulado que tenga un  $d_{50}$  de 2,5 µm antes del cotriturado y un  $d_{50}$  de 1,5 µm después del cotriturado habrá estado sujeto a una reducción del 40 % en el tamaño de partícula. En modalidades, el tamaño promedio de partícula del material inorgánico particulado no se reduce significativamente durante el proceso de cotrituración. Por 'no redujo significativamente' se entiende que el  $d_{50}$  del material inorgánico particulado se reduce en menos de aproximadamente 10 %, por ejemplo, el  $d_{50}$  del material inorgánico particulado se reduce en menos de aproximadamente 5 %.

El sustrato fibroso que comprende celulosa puede microfibrilarse en la presencia de un material inorgánico particulado para obtener celulosa microfibrilada que tiene un  $d_{50}$  que varía de aproximadamente 5 µm a aproximadamente 500 µm, como se mide mediante la dispersión de luz láser. El sustrato fibroso que comprende celulosa puede microfibrilarse en la presencia de un material inorgánico particulado para obtener celulosa

- microfibrilada que tiene un  $d_{50}$  de igual a o menor que aproximadamente 400  $\mu\text{m}$ , por ejemplo igual a o menor que aproximadamente 300  $\mu\text{m}$ , o igual a o menor que aproximadamente 200  $\mu\text{m}$ , o igual a o menor que aproximadamente 150  $\mu\text{m}$ , o igual a o menor que aproximadamente 125  $\mu\text{m}$ , o igual a o menor que aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ , o igual a o menor que aproximadamente 90  $\mu\text{m}$ , o igual a o menor que aproximadamente 80  $\mu\text{m}$ , o igual a o menor que aproximadamente 70  $\mu\text{m}$ , o igual a o menor que aproximadamente 60  $\mu\text{m}$ , o igual a o menor que aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ , o igual a o menor que aproximadamente 40  $\mu\text{m}$ , o igual a o menor que aproximadamente 30  $\mu\text{m}$ , o igual a o menor que aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ , o igual a o menor que aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ .
- El sustrato fibroso que comprende celulosa puede microfibrilarse en la presencia de un material inorgánico particulado para obtener celulosa microfibrilada que tiene un tamaño de partícula de fibra modal que varía de aproximadamente 0,1-500  $\mu\text{m}$  y un tamaño de partícula de material inorgánico particulado modal que varía de 0,25-20  $\mu\text{m}$ . El sustrato fibroso que comprende celulosa puede microfibrilarse en la presencia de un material inorgánico particulado para obtener celulosa microfibrilada que tiene un tamaño de partícula de fibra modal de al menos aproximadamente 0,5  $\mu\text{m}$ , por ejemplo al menos aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ , o al menos aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ , o al menos aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ , o al menos aproximadamente 150  $\mu\text{m}$ , o al menos aproximadamente 200  $\mu\text{m}$ , o al menos aproximadamente 300  $\mu\text{m}$ , o al menos aproximadamente 400  $\mu\text{m}$ .
- El sustrato fibroso que comprende celulosa se puede microfibrilar en la presencia de un material inorgánico particulado para obtener celulosa microfibrilada que tiene una pendiente de la fibra igual a o mayor que aproximadamente 10, como se mide mediante Malvern. La pendiente de la fibra (es decir, la pendiente de la distribución de tamaño de partículas de las fibras) se determina mediante la siguiente fórmula:
- $$\text{Pendiente} = 100 \times (d_{30}/d_{70})$$
- De acuerdo con la presente invención la celulosa microfibrilada tiene una pendiente de la 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.
- La trituración se realiza adecuadamente en un recipiente de trituración, tal como un molino giratorio (por ejemplo, de varillas, bolas y autógeno), un molino agitado (por ejemplo, SAM o IsaMill), un molino de torre, un detrito de medio agitado (SMD) o un recipiente de molienda que comprende placas de molienda paralelas giratorias entre las que se alimenta la alimentación a moler.
- En una modalidad, el recipiente de trituración es un molino de torre. El molino de torre puede comprender una zona de reposo sobre una o más zonas de trituración. Una zona de reposo es una región ubicada hacia la parte superior del interior del molino de torre en la que tiene lugar una trituración mínima o nula y comprende celulosa microfibrilada y material inorgánico particulado. La zona de reposo es una región en la cual las partículas del medio de trituración se sedimentan hacia una o más zonas de trituración del molino de torre.
- El molino de torre puede comprender un clasificador por encima de una o más zonas de trituración. En una modalidad, el clasificador está montado en la parte superior y se localiza adyacente a una zona de reposo. El clasificador puede ser un hidrociclón.
- El molino de torre puede comprender un tamiz sobre una o más zonas de trituración. En una modalidad, un tamiz se localiza adyacente a una zona de reposo y/o un clasificador. El tamiz puede dimensionarse para separar los medios de trituración de la suspensión acuosa del producto que comprende celulosa microfibrilada y material inorgánico particulado y para mejorar la sedimentación de los medios de trituración.
- En una modalidad, la trituración se realiza en condiciones de flujo de pistón. En condiciones de flujo de pistón, el flujo a través de la torre es tal que hay una mezcla limitada de los materiales de trituración a través de la torre. Esto significa que en diferentes puntos a lo largo de la longitud del molino de torre, la viscosidad del ambiente acuoso variará a medida que aumenta la finura de la celulosa microfibrilada. Así, en efecto, puede considerarse que la región de trituración en el molino de torre comprende una o más zonas de trituración que tienen una viscosidad característica. Un experto en la técnica comprenderá que no existe un límite definido entre las zonas de trituración adyacentes con respecto a la viscosidad.
- En una modalidad, se añade agua en la parte superior del molino cerca de la zona de reposo o el clasificador o el tamiz por encima de una o más zonas de trituración para reducir la viscosidad de la suspensión acuosa que comprende la celulosa microfibrilada y el material inorgánico particulado en esas zonas en el molino. Al diluir el producto de celulosa microfibrilada y material inorgánico particulado en este punto del molino, se ha encontrado que se mejora la prevención de que los medios de trituración se trasladen a la zona de reposo y/o al clasificador y/o al tamiz. Además, la mezcla limitada a través de la torre permite procesar sólidos más altos en la parte inferior de la torre y diluir en la parte superior con un reflujo limitado del agua de dilución de regreso a la torre hacia una o más zonas de trituración. Puede añadirse cualquier cantidad adecuada de agua que sea efectiva para diluir la viscosidad del producto en suspensión acuosa que comprende la celulosa microfibrilada y el material inorgánico particulado. El



agua puede añadirse continuamente durante el proceso de trituración, a intervalos regulares o a intervalos irregulares.

5 En otra modalidad, puede añadirse agua a una o más zonas de trituración a través de uno o más puntos de inyección de agua colocados a lo largo de la longitud del molino de torre, o cada punto de inyección de agua está ubicado en una posición que corresponde a una o más zonas de trituración. Ventajosamente, la capacidad de añadir agua en varios puntos a lo largo de la torre permite un mayor ajuste de las condiciones de trituración en cualquiera o en todas las posiciones del molino.

10 El molino de torre puede comprender un eje impulsor vertical equipado con una serie de discos de rotor impulsor en toda su longitud. La acción de los discos de rotor impulsor genera una serie de zonas de trituración discretas a través de todo el molino.

15 De acuerdo con la presente invención, la trituración se realiza en una trituradora tamizada, preferentemente un detrito de medio agitado. La trituradora tamizada puede comprender uno o más tamices que tienen un tamaño de apertura nominal de al menos aproximadamente 250  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, el uno o más tamices pueden tener un tamaño de apertura nominal de al menos aproximadamente 300  $\mu\text{m}$ , o al menos aproximadamente 350  $\mu\text{m}$ , o al menos aproximadamente 400  $\mu\text{m}$ , o al menos aproximadamente 450  $\mu\text{m}$ , o al menos aproximadamente 500  $\mu\text{m}$ , o al menos aproximadamente 550  $\mu\text{m}$ , o al menos aproximadamente 600  $\mu\text{m}$ , o al menos aproximadamente 650  $\mu\text{m}$ , o al menos aproximadamente 700  $\mu\text{m}$ , o al menos aproximadamente 750  $\mu\text{m}$ , o al menos aproximadamente 800  $\mu\text{m}$ , o al menos aproximadamente 850  $\mu\text{m}$ , o al menos aproximadamente 900  $\mu\text{m}$ , o al menos aproximadamente 1000  $\mu\text{m}$ .

20 Los tamaños de los tamices indicados de manera inmediata anteriormente son aplicables a las modalidades de molino de torre descritas anteriormente.

25 Por 'carga' se entiende la composición, la cual es la alimentación que se alimenta al recipiente de trituración. La carga incluye de agua, sustrato fibroso que comprende celulosa y material inorgánico particulado, y cualquier otro aditivo opcional como se describe en la presente descripción.

30 Como se describió en la sección "Antecedentes" anteriormente, la presente invención busca abordar el problema de preparar celulosa microfibrilada de forma económica a escala industrial.

35 Por tanto, de acuerdo con la presente invención, el sustrato fibroso que comprende celulosa y material inorgánico particulado está presente en el ambiente 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 de sólidos inicial puede ser al menos aproximadamente 10 % en peso, o al menos aproximadamente 20 % en peso, o al menos aproximadamente 30 % en peso, o al menos aproximadamente al menos 40 % en peso. Al menos aproximadamente el 5 % en peso del contenido de sólidos inicial puede ser un 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 de sólidos inicial puede ser sustrato fibroso que comprende celulosa.

40 En otra modalidad, la trituración se realiza en una cascada de recipientes de trituración, uno o más de los cuales pueden comprender una o más zonas de trituración. Por ejemplo, el sustrato fibroso que comprende la celulosa y el material inorgánico particulado puede molerse en una cascada de dos o más recipientes de trituración, por ejemplo, una cascada de tres o más recipientes de trituración, o una cascada de cuatro o más recipientes de trituración, o una cascada de cinco o más recipientes de trituración, o una cascada de seis o más recipientes de trituración, o una cascada de siete o más recipientes de trituración, o una cascada de ocho o más recipientes de trituración, o una cascada de nueve o más recipientes de trituración en serie, o una cascada que comprende hasta diez recipientes de trituración. La cascada de recipientes de trituración puede estar operativamente unida en serie o en paralelo o una combinación de en serie y en paralelo. La salida de y/o la entrada a uno o más de los recipientes de trituración en la cascada puede someterse a una o más etapas de tamizaje y/o una o más etapas de clasificación.

50 La energía total gastada en un proceso de microfibrilación puede distribuirse igualmente a través de cada uno de los recipientes de trituración en la cascada. Alternativamente, la entrada de energía puede variar entre algunos o todos los recipientes de trituración en la cascada.

55 Una persona experta en la técnica entenderá que la energía gastada por recipiente puede variar entre recipientes en la cascada en dependencia de la cantidad de sustrato fibroso que se microfibrila en cada recipiente y, opcionalmente, la velocidad de trituración en cada recipiente, la duración de la trituración en cada recipiente, el tipo de medio de trituración en cada recipiente y el tipo y cantidad de material inorgánico particulado. Las condiciones de trituración pueden variarse en cada recipiente de la cascada para controlar la distribución de tamaño de partículas tanto de la celulosa microfibrilada como del material inorgánico particulado. Por ejemplo, el tamaño del medio de trituración puede variarse entre recipientes sucesivos en la cascada para reducir la trituración del material inorgánico particulado y apuntar a la trituración del sustrato fibroso que comprende celulosa.

60

65

En una modalidad, la trituración se realiza en un circuito cerrado. En otra modalidad, la trituración se realiza en circuito abierto. La trituración puede realizarse en modo por lotes. La trituración puede realizarse en un modo de recirculación por lotes.

Como se describió anteriormente, el circuito de trituración puede incluir una etapa de trituración previa en la que las partículas inorgánicas gruesas se muelen en un recipiente de la trituradora hasta una distribución de tamaño de partículas predeterminada, después de lo cual el material fibroso que comprende la celulosa se combina con el material inorgánico particulado molido previamente y la trituración continúa en el mismo recipiente de trituración o en uno diferente hasta que se haya obtenido el nivel deseado de microfibrilación.

Como la suspensión de material a triturar puede ser de una viscosidad relativamente alta, se puede añadir preferentemente un agente dispersante adecuado a la suspensión antes de la trituración. El agente dispersante puede ser, por ejemplo, un fosfato condensado soluble en agua, ácido polisilícico o una sal del mismo, o un polielectrolito, por ejemplo, una sal soluble en agua de un poli(ácido acrílico) o de un poli(ácido metacrílico) que tiene un peso molecular promedio en número no mayor que 80 000. La cantidad de agente dispersante que se usa estaría generalmente en el intervalo de 0,1 a 2,0 % en peso, en base al peso del material sólido inorgánico particulado seco. La suspensión puede triturarse adecuadamente a una temperatura en el intervalo de 4 °C a 100 °C.

Otros aditivos que pueden incluirse durante la etapa de microfibrilación incluyen: carboximetilcelulosa, carboximetilcelulosa anfótera, agentes oxidantes, 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo (TEMPO), derivados de TEMPO, y enzimas que degradan la madera.

El pH de la suspensión de material a moler puede ser aproximadamente 7 o mayor que aproximadamente 7 (es decir, básico), por ejemplo, el pH de la suspensión puede ser aproximadamente 8, o aproximadamente 9, o aproximadamente 10, o aproximadamente 11. El pH de la suspensión de material a moler puede ser menor que aproximadamente 7 (es decir, ácido), por ejemplo, el pH de la suspensión puede ser aproximadamente 6, o aproximadamente 5, o aproximadamente 4, o aproximadamente 3. El pH de la suspensión de material a moler puede ajustarse mediante la adición de una cantidad apropiada de ácido o base. Las bases adecuadas incluían hidróxidos de metales alcalinos, tales como, por ejemplo NaOH. Otras bases adecuadas son el carbonato de sodio y el amoníaco. Los ácidos adecuados incluían ácidos inorgánicos, tales como ácido clorhídrico y sulfúrico, o ácidos orgánicos. Un ácido ilustrativo es el ácido ortofosfórico.

De acuerdo con la presente invención, la cantidad de material inorgánico particulado y pulpa de celulosa en la mezcla a triturar puede variar en una relación de aproximadamente 99,5:0,5 a aproximadamente 0,5:99,5, en base al peso seco del material inorgánico particulado y la cantidad de fibra seca en la pulpa, por ejemplo, una relación de aproximadamente 99,5:0,5 a aproximadamente 50:50 en base al peso seco del material inorgánico particulado y la cantidad de fibra seca en la pulpa. Por ejemplo, la relación de la cantidad de material inorgánico particulado y fibra seca puede ser de aproximadamente 99,5:0,5 a aproximadamente 70:30. En una modalidad, la relación de material inorgánico particulado a fibra seca es aproximadamente 80:20, o por ejemplo, aproximadamente 85:15, o aproximadamente 90:10, o aproximadamente 91:9, o aproximadamente 92:8, o aproximadamente 93:7, o aproximadamente 94:6, o aproximadamente 95:5, o aproximadamente 96:4, o aproximadamente 97:3, o aproximadamente 98:2, o aproximadamente 99:1. En una modalidad preferida, la relación en peso de material inorgánico particulado a fibra seca es aproximadamente 95:5. En otra modalidad preferida, la relación en peso de material inorgánico particulado a fibra seca es aproximadamente 90:10. En otra modalidad preferida, la relación en peso de material inorgánico particulado a fibra seca es aproximadamente 85:15. En otra modalidad preferida, la relación en peso de material inorgánico particulado a fibra seca es aproximadamente 80:20.

El aporte de energía total en un proceso de trituración típico para obtener la composición de suspensión acuosa deseada puede estar típicamente entre aproximadamente 100 y 1500 kWh<sup>t</sup> en base al peso seco total del relleno de partículas inorgánico. El aporte de energía total puede ser menor que aproximadamente 1000 kWh<sup>t</sup>, por ejemplo, menor que aproximadamente 800 kWh<sup>t</sup>, menor que aproximadamente 600 kWh<sup>t</sup>, menor que aproximadamente 500 kWh<sup>t</sup>, menor que aproximadamente 400 kWh<sup>t</sup>, menor que aproximadamente 300 kWh<sup>t</sup>, o menor que aproximadamente 200 kWh<sup>t</sup>. Como tal, los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que una pulpa de celulosa puede microfibrilarse a una entrada de energía relativamente baja cuando se tritura conjuntamente en presencia de un material inorgánico particulado. Como resultará evidente, de acuerdo con la presente invención, el aporte total de energía por tonelada de fibra seca en el sustrato fibroso que comprende celulosa será menor que aproximadamente 10 000 kWh<sup>t</sup>, por ejemplo, menor que aproximadamente 9000 kWh<sup>t</sup>, o menor que aproximadamente 8000 kWh<sup>t</sup>, o menor que aproximadamente 7000 kWh<sup>t</sup>, o menor que aproximadamente 6000 kWh<sup>t</sup>, o menor que aproximadamente 5000 kWh<sup>t</sup>, por ejemplo menor que aproximadamente 4000 kWh<sup>t</sup>, menor que aproximadamente 3000 kWh<sup>t</sup>, menor que aproximadamente 2000 kWh<sup>t</sup>, menor que aproximadamente 1500 kWh<sup>t</sup>, menor que aproximadamente 1200 kWh<sup>t</sup>, menor que aproximadamente 1000 kWh<sup>t</sup>, o menor que aproximadamente 800 kWh<sup>t</sup>. La entrada de energía total varía en dependencia de la cantidad de fibra seca en el sustrato fibroso que se microfibrila y, opcionalmente, la velocidad de trituración y la duración de la trituración.

- homogeneización

La microfibrilación del sustrato fibroso que comprende celulosa puede efectuarse en condiciones húmedas en presencia del material inorgánico particulado mediante un método en el que la mezcla de pulpa de celulosa y el material inorgánico particulado se presuriza (por ejemplo, a una presión de unos 500 bar) y luego pasa a una zona de menor presión. La velocidad a la que la mezcla pasa a la zona de baja presión es suficientemente alta y la presión de la zona de baja presión es suficientemente baja como para provocar la microfibrilación de las fibras de celulosa. Por ejemplo, la caída de presión puede efectuarse al forzar la mezcla a través de una abertura anular que tiene un orificio de entrada estrecho con un orificio de salida mucho más grande. La drástica disminución de la presión a medida que la mezcla se acelera a un volumen mayor (es decir, una zona de menor presión) induce la cavitación que provoca la microfibrilación. En una modalidad, la microfibrilación del sustrato fibroso que comprende celulosa puede efectuarse en un homogeneizador en condiciones húmedas en presencia del material inorgánico particulado. En el homogeneizador, la mezcla de pulpa de celulosa-material inorgánico particulado se presuriza (por ejemplo, a una presión de aproximadamente 500 bar), y se fuerza a través de una pequeña boquilla u orificio. La mezcla puede presurizarse a una presión de aproximadamente 100 a aproximadamente 1000 bar, por ejemplo a una presión igual o mayor que 300 bar, o igual o mayor que aproximadamente 500, o igual o mayor que aproximadamente 200 bar, o igual o mayor que aproximadamente 700 bar. La homogeneización somete las fibras a fuerzas de cizallamiento elevadas, de modo que cuando la pulpa de celulosa presurizada sale de la boquilla u orificio, la cavitación provoca la microfibrilación de las fibras de celulosa en la pulpa. Puede añadirse agua adicional para mejorar la fluidez de la suspensión a través del homogeneizador. La suspensión acuosa resultante que comprende celulosa microfibrilada y material inorgánico particulado se puede retroalimentar a la entrada del homogeneizador para múltiples pasadas a través del homogeneizador. En una modalidad preferida, el material inorgánico particulado es un mineral naturalmente laminar, tal como caolín. Como tal, la homogeneización no solo facilita la microfibrilación de la pulpa de celulosa, sino que también facilita la delaminación del material laminado en partículas.

Se entiende que un material laminado en partículas, tal como el caolín, tiene un factor de forma de al menos aproximadamente 10, por ejemplo, al menos aproximadamente 15, o al menos aproximadamente 20, o al menos aproximadamente 30, o al menos aproximadamente 40, o al menos aproximadamente al menos aproximadamente 50, o al menos aproximadamente 60, o al menos aproximadamente 70, o al menos aproximadamente 80, o al menos aproximadamente 90, o al menos aproximadamente 100. El factor de forma, como se usa en la presente descripción, es una medida de la relación entre el diámetro de partícula y el grosor de partícula para una población de partículas de tamaño y forma variables según se mide mediante el uso de los métodos, aparatos y ecuaciones de conductividad eléctrica descritos en la Patente de Estados Unidos núm. 5,576,617, los que se incorporan como referencia en la presente descripción.

Una suspensión de un material inorgánico particulado laminar, tal como caolín, puede tratarse en el homogeneizador hasta una distribución de tamaño de partículas determinada en ausencia del sustrato fibroso que comprende celulosa, después de lo cual el material fibroso que comprende celulosa se agrega a la suspensión acuosa del material inorgánico particulado y la suspensión combinada se procesan en el homogeneizador como se describe anteriormente. Se continúa el proceso de homogeneización, que incluye una o más pasadas por el homogeneizador, hasta obtener el nivel de microfibrilación deseado. Similarmente, el material inorgánico particulado laminar puede tratarse en un triturador hasta una distribución de tamaño de partículas determinada y luego combinarse con el material fibroso que comprende celulosa seguido de procesamiento en el homogeneizador.

Un homogeneizador ilustrativo es un homogeneizador Manton Gaulin (APV).

Después de que se ha llevado a cabo la etapa de microfibrilación, la suspensión acuosa que comprende celulosa microfibrilada y material inorgánico particulado puede tamizarse para eliminar la fibra por encima de un determinado tamaño y eliminar cualquier medio de trituración. Por ejemplo, la suspensión puede someterse a tamizado mediante el uso de un tamiz que tenga un tamaño de apertura nominal seleccionado para eliminar las fibras que no pasan a través del tamiz. Por tamaño de apertura nominal se entiende la separación central nominal de los lados opuestos de una apertura cuadrada o el diámetro nominal de una apertura redonda. El tamiz puede ser un tamiz BSS (de acuerdo con BS 1796) que tenga un tamaño de apertura nominal de 150  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, un tamaño de apertura nominal de 125  $\mu\text{m}$ , o 106  $\mu\text{m}$ , o 90  $\mu\text{m}$ , o 74  $\mu\text{m}$ , o 63  $\mu\text{m}$ , o 53  $\mu\text{m}$ , 45  $\mu\text{m}$ , o 38  $\mu\text{m}$ . En una modalidad, la suspensión acuosa se tamiza mediante un tamiz BSS que tiene una apertura nominal de 125  $\mu\text{m}$ . La suspensión acuosa puede entonces deshidratarse opcionalmente.

La suspensión acuosa

Las suspensiones acuosas de esta invención producidas de acuerdo con los métodos descritos anteriormente son adecuadas para usar en un método de fabricación de papel o papel de recubrimiento.

Como tal, la presente invención se dirige a una suspensión acuosa que comprende, consiste en, o consiste esencialmente en celulosa microfibrilada y un material inorgánico particulado y otros aditivos opcionales. La suspensión acuosa es adecuada para su uso en un método de fabricación de papel o papel de recubrimiento. Los otros aditivos opcionales incluyen dispersantes, biocidas, auxiliares de suspensión, sal(es) y otros aditivos, por

ejemplo, almidón o carboximetilcelulosa o polímeros, que facilitan la interacción de partículas minerales y fibras durante o después de la trituración.

El material inorgánico particulado tiene una distribución de tamaño de partículas de modo 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 e.s.d de menos de 2  $\mu\text{m}$ .

De acuerdo con la presente invención, material inorgánico particulado puede tener una distribución de tamaño de partículas, medida con una máquina Malvern Mastersizer S, de modo que al menos aproximadamente 10 % en volumen, por ejemplo, al menos aproximadamente 20 % en volumen, o al menos aproximadamente 30 % en volumen, por ejemplo al menos aproximadamente 40 % en volumen, por ejemplo al menos aproximadamente 50 % en volumen, por ejemplo al menos aproximadamente 60 % en volumen, por ejemplo al menos aproximadamente 70 % en volumen, por ejemplo al menos aproximadamente 80 % en volumen, por ejemplo al menos aproximadamente 90 % en volumen, por ejemplo al menos aproximadamente 95 % en volumen o por ejemplo aproximadamente 100 % en volumen de las partículas tienen un e.s.d de menos de 2  $\mu\text{m}$ .

La cantidad de material inorgánico particulado y pulpa de celulosa en la mezcla a triturar puede variar en una relación de aproximadamente 99,5:0,5 a aproximadamente 0,5:99,5, en base al peso seco del material inorgánico particulado y la cantidad de fibra seca en la pulpa, por ejemplo, una relación de aproximadamente 99,5:0,5 a aproximadamente 50:50 en base al peso seco del material inorgánico particulado y la cantidad de fibra seca en la pulpa. Por ejemplo, la relación de la cantidad de material inorgánico particulado y fibra seca puede ser de aproximadamente 99,5:0,5 a aproximadamente 70:30. En una modalidad, la relación de material inorgánico particulado a fibra seca es aproximadamente 80:20, o por ejemplo, aproximadamente 85:15, o aproximadamente 90:10, o aproximadamente 91:9, o aproximadamente 92:8, o aproximadamente 93:7, o aproximadamente 94:6, o aproximadamente 95:5, o aproximadamente 96:4, o aproximadamente 97:3, o aproximadamente 98:2, o aproximadamente 99:1. En una modalidad preferida, la relación en peso de material inorgánico particulado a fibra seca es aproximadamente 95:5. En otra modalidad preferida, la relación en peso de material inorgánico particulado a fibra seca es aproximadamente 90:10. En otra modalidad preferida, la relación en peso de material inorgánico particulado a fibra seca es aproximadamente 85:15. En otra modalidad preferida, la relación en peso de material inorgánico particulado a fibra seca es aproximadamente 80:20.

En una modalidad, la composición no incluye fibras muy largas para pasar a través de un tamiz BSS (de acuerdo con BS 1796) que tiene un tamaño de apertura nominal de 150  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, un tamaño de apertura nominal de 125  $\mu\text{m}$ , 106  $\mu\text{m}$ , o 90  $\mu\text{m}$ , o 74  $\mu\text{m}$ , o 63  $\mu\text{m}$ , o 53  $\mu\text{m}$ , 45  $\mu\text{m}$ , o 38  $\mu\text{m}$ . En una modalidad, la suspensión acuosa se tamiza mediante un tamiz BSS que tiene una apertura nominal de 125  $\mu\text{m}$ .

Por tanto, se entenderá que la cantidad (es decir, % en peso) de la celulosa microfibrilada en la suspensión acuosa después de triturar u homogeneizar puede ser menor que la cantidad de fibra seca en la pulpa si la suspensión triturada u homogeneizada se trata para eliminar las fibras por encima de un tamaño seleccionado. Por tanto, las cantidades relativas de pulpa y material inorgánico particulado introducidas a la trituradora u homogeneizador pueden ajustarse en dependencia de la cantidad de celulosa microfibrilada que se requiere en la suspensión acuosa después de eliminar las fibras por encima de un tamaño seleccionado.

En una modalidad, el material inorgánico particulado es un carbonato de metal alcalinotérreo, por ejemplo, carbonato de calcio. El material inorgánico particulado puede ser carbonato de calcio triturado (GCC) o carbonato de calcio precipitado (PCC), o una mezcla de GCC y PCC. En otra modalidad, el material inorgánico particulado es un mineral laminar de forma natural, por ejemplo, caolín. El material inorgánico particulado puede ser una mezcla de caolín y carbonato de calcio, por ejemplo, una mezcla de caolín y GCC, o una mezcla de caolín y PCC, o una mezcla de caolín, GCC y PCC.

En otra modalidad la suspensión acuosa se trata para eliminar al menos una porción o sustancialmente toda el agua para formar un producto parcialmente seco o esencialmente completamente seco. Por ejemplo, puede eliminarse al menos aproximadamente 10 % en volumen de agua en la suspensión acuosa a partir de la suspensión acuosa, por ejemplo, puede eliminarse 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 de agua en la suspensión acuosa. Puede usarse cualquier técnica adecuada para eliminar el agua de la suspensión acuosa que incluye, por ejemplo, por gravedad o drenaje asistido por vacío, con o sin prensado, o mediante la evaporación, o por filtración, o por una combinación de estas técnicas. El producto parcialmente secado o esencialmente completamente seco comprenderá celulosa microfibrilada y material inorgánico particulado y cualquier otro aditivo opcional que se haya añadido a la suspensión acuosa antes del

secado. El producto parcialmente seco o esencialmente completamente seco puede almacenarse o empacarse para la venta. El producto parcialmente seco o esencialmente completamente seco se rehidrata opcionalmente y se incorpora en composiciones para la fabricación de papel y otros productos de papel, como se describe en la presente descripción.

5

#### Productos de papel y procesos para su preparación

La suspensión acuosa que comprende celulosa microfibrilada y material inorgánico particulado puede incorporarse en composiciones de fabricación de papel, que a su vez pueden usarse para preparar productos de papel. El término producto de papel, como se usa en relación con la presente invención, debe entenderse que significa todas las formas de papel, que incluye cartón tales como, por ejemplo, cartón rayado y cartón de recubrimiento, cartón, cartulina, cartón recubierto y similares. Existen numerosos tipos de papel, recubiertos o sin recubrir, los cuales pueden fabricarse de acuerdo con la presente invención, que incluye el papel adecuado para libros, revistas, periódicos y similares, y papeles de oficina. El papel puede estar calandrado o supercalandrado como sea apropiado; por ejemplo, el papel de revista supercalandrado para huecograbado e impresión offset puede fabricarse de acuerdo con los métodos presentes. El papel adecuado para recubrimiento de peso ligero (LWC), recubrimiento de peso medio (MWC) o pigmentación con acabado a máquina (MFP) también puede fabricarse de acuerdo con los presentes métodos. El papel y cartón recubiertos que tienen propiedades de barrera adecuadas para el empaque de alimentos y similares también puede fabricarse de acuerdo con los presentes métodos.

20

En un proceso típico de fabricación de papel, se prepara una pulpa que contiene celulosa mediante cualquier tratamiento químico o mecánico adecuado, o sus combinaciones, los cuales se conocen bien en la técnica. La pulpa puede derivarse de cualquier fuente adecuada, tal como madera, hierbas (por ejemplo, caña de azúcar, bambú) o trapos (por ejemplo, desechos textiles, algodón, cáñamo o lino). La pulpa puede blanquearse de acuerdo con procesos que son bien conocidos por los expertos en la técnica y los procesos adecuados para su uso en la presente invención serán fácilmente evidentes. La pulpa de celulosa blanqueada puede batirse, refinarse, o ambos, hasta una drenabilidad predeterminada (informado en la técnica como drenabilidad según la norma canadiense (CSF) en  $\text{cm}^3$ ). Luego se prepara una reserva de papel adecuada a partir de la pulpa blanqueada y batida.

La composición para la fabricación de papel de la presente invención comprende típicamente, además de la suspensión acuosa de celulosa microfibrilada y material inorgánico particulado, reserva de papel y otros aditivos convencionales conocidos en la técnica. La composición de fabricación de papel de la presente invención puede comprender hasta aproximadamente 50 % en peso de material inorgánico particulado derivado de la suspensión acuosa que comprende celulosa microfibrilada y material inorgánico particulado en base a los contenidos secos totales de la composición de fabricación de papel. Por ejemplo, la composición de fabricación de papel puede comprender al menos aproximadamente 2 % en peso, o al menos aproximadamente 5 % en peso, o al menos aproximadamente 10 % en peso, o al menos aproximadamente 15 % en peso, o al menos aproximadamente 20 % en peso, o al menos aproximadamente 25 % en peso, o al menos aproximadamente 30 % en peso, o al menos aproximadamente 35 % en peso, o al menos aproximadamente 40 % en peso, o al menos aproximadamente 45 % en peso, o al menos aproximadamente 50 % en peso, o al menos aproximadamente 60 % en peso, o al menos aproximadamente 70 % en peso, o al menos aproximadamente 80 % en peso de material inorgánico particulado derivado de la suspensión acuosa que comprende celulosa microfibrilada y material inorgánico particulado en base a los contenidos secos totales de la composición de fabricación de papel. El material de celulosa microfibrilada opcionalmente tiene una pendiente de la fibra mayor de aproximadamente 10, por ejemplos, de aproximadamente 20 a aproximadamente 50, o de aproximadamente 25 a aproximadamente 40, o de aproximadamente 25 a 35, o de aproximadamente 30 a aproximadamente 40. La composición de fabricación de papel también puede contener un auxiliar de retención no iónico, catiónico o aniónico o un sistema de retención de micropartículas en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 0,1 a 2 % en peso, en base al peso seco de la suspensión acuosa que comprende celulosa microfibrilada y material inorgánico particulado. También puede contener un agente de dimensionado, el cual puede ser, por ejemplo, un dímero de alquilceteno de cadena larga, una emulsión de cera o un derivado de ácido succínico. La composición también puede contener colorante y/o un agente abrillantador óptico. La composición también puede comprender coadyuvantes de resistencia en seco y en húmedo tales como, por ejemplo, copolímeros de almidón o epiclorhidrina.

De conformidad con el octavo aspecto descrito anteriormente, la presente invención se dirige a un proceso para fabricar un producto de papel que comprende: (i) obtener o preparar un sustrato fibroso que comprende celulosa en forma de una pulpa adecuada para fabricar un producto de papel; (ii) preparar una composición de fabricación de papel a partir de la pulpa en la etapa (i), la suspensión acuosa de esta invención que comprende celulosa microfibrilada y material inorgánico particulado y otros aditivos opcionales (tales como, por ejemplo, un auxiliar de retención y otros aditivos tales como los descritos anteriormente); y (iii) formar un producto de papel a partir de dicha composición de fabricación de papel. Como se señaló anteriormente, la etapa de formación de una pulpa puede tener lugar en el recipiente de trituración u homogeneizador mediante la adición del sustrato fibroso que comprende celulosa en un estado seco, por ejemplo, en la forma de recortes o desperdicios de papel secos, directamente al recipiente de trituración. El ambiente acuoso en el recipiente de la trituradora luego facilitará la formación de una pulpa.

65

En una modalidad, un componente de relleno adicional (es decir, un componente de relleno distinto del material inorgánico particulado, el cual puede cotriturarse con el sustrato fibroso que comprende celulosa) puede adicionarse a la composición de fabricación de papel que se prepara en la etapa (ii). Los componentes de relleno ilustrativos son PCC, GCC, caolín, o sus mezclas. Un PCC ilustrativo es el PCC escalenoédrico. En una modalidad, la relación en peso del material inorgánico particulado al componente de relleno adicional en la composición de fabricación de papel es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:30, por ejemplo, de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:20, por ejemplo, de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:15, por ejemplo, de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:10, por ejemplo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:7, por ejemplo, de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 1:6, o aproximadamente 1:1, o aproximadamente 1:2, o aproximadamente 1:3, o aproximadamente 1:4, o aproximadamente 1:5. Los productos de papel fabricados a partir de tales composiciones para la fabricación de papel pueden mostrar una mayor resistencia en comparación con los productos de papel que comprenden únicamente material inorgánico particulado, tales como por ejemplo PCC, como relleno. Los productos de papel fabricados a partir de tales composiciones de fabricación de papel pueden mostrar mayor resistencia en comparación con un producto de papel en el que se preparan (por ejemplo, trituran) por separado material inorgánico particulado y un sustrato fibroso que comprende celulosa y se mezclan para formar una composición de fabricación de papel. Igualmente, los productos de papel preparados a partir de una composición de fabricación de papel de acuerdo con la presente invención pueden mostrar una resistencia que es comparable a los productos de papel que comprenden menos material inorgánico particulado. En otras palabras, los productos de papel pueden prepararse a partir de una composición de fabricación de papel de acuerdo con la presente con cargas de relleno más altas sin pérdida de resistencia.

Los pasos en la formación de un producto de papel final a partir de una composición de fabricación de papel son convencionales y se conocen bien en la técnica y generalmente comprenden la formación de hojas de papel que tienen un peso base específico, en dependencia del tipo de papel que se fabrica.

Pueden lograrse beneficios económicos adicionales a través de los métodos de la presente invención en el que el sustrato de celulosa para preparar la suspensión acuosa puede derivarse de la misma pulpa de celulosa formada para preparar la composición de fabricación de papel y el producto de papel final. Como tal, y de acuerdo con el noveno aspecto descrito anteriormente, la presente invención se dirige a un proceso integrado para fabricar un producto de papel que comprende: (i) obtener o preparar un sustrato fibroso que comprende celulosa en forma de pulpa adecuada para fabricar un producto de papel; (ii) microfibrilar una porción de dicho sustrato fibroso que comprende celulosa de acuerdo con el primer aspecto de la invención para preparar una suspensión acuosa que comprende celulosa microfibrilada y material inorgánico particulado; (iii) preparar una composición de fabricación de papel a partir de la pulpa en la etapa (i), la suspensión acuosa preparada en la etapa (ii) y otros aditivos opcionales; y iv) formar un producto de papel a partir de dicha composición de fabricación de papel.

Por tanto, dado que el sustrato de celulosa para preparar la suspensión acuosa ya se ha preparado con el fin de preparar las composiciones para la fabricación de papel, la etapa de formar la suspensión acuosa no requiere necesariamente una etapa separada de preparación del sustrato fibroso que comprende celulosa.

Se ha descubierto sorprendentemente que los productos de papel preparados mediante el uso de la suspensión acuosa de la presente invención muestran mejores propiedades físicas y mecánicas mientras que al mismo tiempo permiten que el material inorgánico particulado se incorpore a niveles de carga relativamente altos. Por tanto, los papeles mejorados pueden prepararse a un coste relativamente menor. Por ejemplo, se ha encontrado que los productos de papel preparados a partir de composiciones de fabricación de papel que comprenden la suspensión acuosa de la presente invención muestran una retención mejorada del relleno de material inorgánico particulado en comparación con los productos de papel que no contienen celulosa microfibrilada. También se ha encontrado que los productos de papel preparados a partir de composiciones para la fabricación de papel que muestran una resistencia a la rotura y a la tracción mejoradas. Además, se ha descubierto que la incorporación de celulosa microfibrilada reduce la porosidad en comparación con el papel que comprende la misma cantidad de relleno pero sin celulosa microfibrilada. Esto es ventajoso ya que los altos niveles de carga de relleno están generalmente asociados con valores relativamente altos de porosidad y son perjudiciales para la capacidad de impresión.

#### Composición de recubrimiento de papel y proceso de recubrimiento

La suspensión acuosa de la presente invención puede usarse como composición de recubrimiento sin la adición de aditivos adicionales. Sin embargo, opcionalmente, puede añadirse una pequeña cantidad de espesante tal como carboximetilcelulosa o espesantes acrílicos hinchables con álcali o espesantes asociados.

La composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención puede contener uno o más componentes adicionales opcionales, si se desea. Tales componentes adicionales, cuando están presentes, se seleccionan adecuadamente de aditivos conocidos para composiciones de recubrimiento de papel. Algunos de estos aditivos opcionales pueden proporcionar más de una función en la composición de recubrimiento. Los ejemplos de clases conocidas de aditivos opcionales son los siguientes:

(a) uno o más pigmentos adicionales: las composiciones descritas en la presente descripción pueden usarse como pigmentos únicos en las composiciones de recubrimiento de papel, o pueden usarse junto con los demás o con otros pigmentos conocidos, tales como, por ejemplo, sulfato de calcio, blanco satinado, y el llamado "pigmento plástico". Cuando se usa una mezcla de pigmentos, el contenido total de sólidos de pigmento está presente preferentemente en la composición en una cantidad de al menos aproximadamente 75 % en peso del peso total de los componentes secos de la composición de recubrimiento;

(b) uno o más agentes aglutinantes o coaglutinantes: por ejemplo, látex, que están, opcionalmente, carboxilados, que incluye: un látex de caucho de estireno-butadieno; un látex de polímero acrílico; un látex de acetato de polivinilo; o un látex de copolímero acrílico de estireno, derivados de almidón, carboximetilcelulosa de sodio, alcohol polivinílico y proteínas;

(c) uno o más reticulantes: por ejemplo, en niveles de hasta aproximadamente 5 % en peso; por ejemplo, glioxales, resinas de melamina formaldehído, carbonatos de amonio y circonio; uno o más aditivos de mejora de la recogida en seco o húmedo: por ejemplo, en niveles de hasta aproximadamente 2 % en peso, por ejemplo, resina de melamina, emulsiones de polietileno, formaldehído de urea, formaldehído de melamina, poliamida, estearato de calcio, anhídrido estireno maleico y otros; uno o más aditivos de mejora del frote en seco o húmedo y resistencia a la abrasión: por ejemplo, en niveles de hasta aproximadamente 2 % en peso, por ejemplo, resinas a base de glioxal, polietilenos oxidados, resinas de melamina, formaldehído de urea, formaldehído de melamina, cera de polietileno, estearato de calcio y otros; uno o más aditivos de resistencia al agua: por ejemplo, en niveles de hasta aproximadamente 2 % en peso, por ejemplo, polietilenos oxidados, resina cetona, látex aniónico, poliuretano, SMA, glioxales, resina de melamina, formaldehído de urea, formaldehído de melamina, poliamida, estearatos y otros materiales disponibles comercialmente para esta función;

(d) uno o más auxiliares de retención de agua: por ejemplo, en niveles de hasta aproximadamente 2 % en peso, por ejemplo, carboximetilcelulosa de sodio, hidroxietilcelulosa, PVOH (alcohol polivinílico), almidones, proteínas, poliácridatos, gomas, alginatos, bentonita de poliácridamida y otros productos comercialmente disponibles vendidos para tales aplicaciones;

(e) uno o más modificadores de viscosidad y/o espesantes: por ejemplo, en niveles de hasta aproximadamente 2 % en peso; por ejemplo, espesantes asociativos acrílicos, poliácridatos, copolímeros en emulsión, dicianamida, trioles, polioxietileno éter, urea, aceite de ricino sulfatado, polivinilpirrolidona, CMC (carboximetilcelulosas, por ejemplo, carboximetilcelulosa de sodio), alginato de sodio, goma de xantano, copolímeros de ácido acrílico, silicato de sodio, HMC (hidroximetilcelulosas), HEC (hidroxietilcelulosas) y otros;

(f) uno o más auxiliares de lubricidad/calandrado: por ejemplo, en niveles de hasta aproximadamente 2 % en peso, por ejemplo, estearato de calcio, estearato de amonio, estearato de zinc, emulsiones de cera, ceras, dímero de alquilcetano, glicoles; uno o más aditivos de retención de tinta brillante: por ejemplo, en niveles de hasta aproximadamente 2 % en peso, por ejemplo, polietilenos oxidados, emulsiones de polietileno, ceras, caseína, goma guar, CMC, HMC, estearato de calcio, estearato de amonio, alginato de sodio y otros;

(g) uno o más dispersantes: el dispersante es un aditivo químico capaz, cuando está presente en una cantidad suficiente, de actuar sobre las partículas del material inorgánico particulado para prevenir o restringir de forma efectiva la floculación o aglomeración de las partículas en la medida deseada, de acuerdo con los requisitos normales de procesamiento. El dispersante puede estar presente en niveles de hasta aproximadamente 1 % en peso, e incluye, por ejemplo, polielectrolitos tales como poliácridatos y copolímeros que contienen especies de poliácridato, especialmente sales de poliácridato (por ejemplo, sodio y aluminio opcionalmente con una sal metálica del grupo II), hexametáfosfatos de sodio, poliol no iónico, ácido polifosfórico, fosfato de sodio condensado, tensioactivos no iónicos, alcanolamina y otros reactivos comúnmente usados para esta función. El dispersante puede, por ejemplo, seleccionarse de materiales dispersantes convencionales comúnmente usados en el procesamiento y trituración de materiales inorgánicos particulados. Dichos dispersantes serán bien reconocidos por los expertos en esta técnica. Generalmente son sales solubles en agua capaces de suministrar especies aniónicas que en sus cantidades efectivas pueden adsorberse sobre la superficie de las partículas inorgánicas y por tanto inhibir la agregación de las partículas. Las sales no solvatadas incluyen adecuadamente cationes de metales alcalinos tales como sodio. En algunos casos, la solvatación puede mejorarse al hacer que la suspensión acuosa sea ligeramente alcalina. Los ejemplos de dispersantes adecuados incluyen: fosfatos condensados solubles en agua, por ejemplo, sales de polimetáfosfato [forma general de las sales de sodio:  $(\text{NaPO}_3)_x$ ] tales como metafosfato de tetrasodio o el llamado "hexametáfosfato de sodio" (sal de Graham); sales solubles en agua de ácidos polisilícicos; polielectrolitos; sales de homopolímeros o copolímeros de ácido acrílico o ácido metacrílico, o sales de polímeros de otros derivados de ácido acrílico, que tienen adecuadamente una masa molecular promedio en peso de menos de aproximadamente 20 000. Se prefieren especialmente el hexametáfosfato de sodio y el poliácridato de sodio, este último que tiene adecuadamente una masa molecular promedio en peso en el intervalo de aproximadamente 1500 a aproximadamente 10 000;

(h) uno o más antiespumantes y desespumantes: por ejemplo, en niveles de hasta aproximadamente 1 % en peso, por ejemplo, mezclas de tensioactivos, fosfato de tributilo, ésteres de polioxietileno grasos más alcoholes grasos, jabones de ácidos grasos, emulsiones de silicona y otras composiciones que contienen silicona, ceras y partículas inorgánicas en aceite mineral, mezclas de hidrocarburos emulsionados y otros compuestos vendidos comercialmente para llevar a cabo esta función;

(i) uno o más agentes abrillantadores ópticos (OBA) y agentes blanqueadores fluorescentes (FWA): por ejemplo, en niveles de hasta aproximadamente 1 % en peso, por ejemplo, derivados de estilbeno;

(j) uno o más tintes: por ejemplo, en niveles de hasta aproximadamente 0,5 % en peso;

(k) uno o más agentes biocidas/control de descomposición: por ejemplo, en niveles de hasta 1 % en peso, por ejemplo, biocidas oxidantes tales como cloro gaseoso, dióxido de cloro gaseoso, hipoclorito de sodio, hipobromito de sodio, hidrógeno, peróxido, óxido peracético, bromuro de amonio/hipoclorito de sodio o biocidas no oxidantes tales como GLUT (glutaraldehído, núm. CAS 90045-36-6), ISO (CIT / MIT) (Isotiazolinona, núm. CAS 55956-84-9 y 96118-96-6), ISO (BIT / MIT) (Isotiazolinona), ISO (BIT) (Isotiazolinona, núm. CAS 2634-33-5), DBNPA, BNPD (Bronopol), NaOPP, CARBAMATO, THIONE (Dazomet), EDDM - dimetanol (O-formal), HT - Triazina (N-formal), THPS - tetraquis (O-formal), TMAD: diurea (N-formal), metaborato, dodecilbenosulfonato de sodio, tiocianato, organosulfuro, benzoato de sodio y otros compuestos vendidos comercialmente para esta función, por ejemplo, la gama de polímeros biocidas vendidos por Nalco;

(l) uno o más coadyuvantes de nivelación y de noche: por ejemplo, en niveles de hasta aproximadamente 2 % en peso, por ejemplo, poliol no iónico, emulsiones de polietileno, ácido graso, ésteres y derivados de alcohol, alcohol/óxido de etileno, estearato de calcio y otros compuestos vendidos comercialmente para esta función;

(m) uno o más aditivos resistentes a grasas y aceites: por ejemplo, en niveles de hasta aproximadamente 2 % en peso, por ejemplo, polietilenos oxidados, látex, SMA (anhídrido maleico de estireno), poliamida, ceras, alginato, proteína, CMC y HMC.

Cualquiera de los aditivos y tipos de aditivos anteriores puede usarse solo o mezclado entre sí y con otros aditivos, si se desea.

Para todos los aditivos anteriores, los porcentajes en peso indicados se basan en el peso seco del material inorgánico particulado (100 %) presente en la composición. Cuando el aditivo está presente en una cantidad mínima, la cantidad mínima puede ser de aproximadamente 0,01 % en peso en base al peso seco del pigmento.

El proceso de recubrimiento se lleva a cabo mediante el uso de técnicas estándar que son bien conocidas por los expertos. El proceso de recubrimiento también puede estar implicado calandrar o supercalandrar el producto recubierto.

Los métodos para recubrir papel y otros materiales en láminas, y los aparatos para realizar los métodos, están ampliamente publicados y son bien conocidos. Tales métodos y aparatos conocidos pueden usarse convenientemente para preparar papel recubierto. Por ejemplo, hay una revisión de tales métodos publicada en Pulp and Paper International, mayo de 1994, página 18 y siguientes. Las láminas pueden recubrirse en la máquina formadora de láminas, es decir, "en la máquina" o "fuera de la máquina" en una máquina recubridora o de recubrimiento. El uso de composiciones de alto contenido de sólidos es conveniente en el método de recubrimiento porque deja menos agua para evaporar subsecuentemente. Sin embargo, como es bien conocido en la técnica, el nivel de sólidos no debería ser tan alto que se introduzcan problemas de alta viscosidad y nivelación. Los métodos de recubrimiento pueden realizarse mediante el uso de un aparato que comprende (i) una aplicación para aplicar la composición de recubrimiento al material a recubrir y (ii) un dispositivo dosificador 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 dosificador está aguas abajo del mismo. Alternativamente, la cantidad correcta de composición de recubrimiento puede aplicarse al aplicador mediante el dispositivo dosificador, por ejemplo, como una prensa de película. En los puntos de aplicación y dosificación del recubrimiento, el soporte de la banda de papel varía desde un rodillo de respaldo, por ejemplo, a través de uno o dos aplicadores, hasta nada (es decir, solo tensión). El tiempo que el recubrimiento está en contacto con el papel antes de que finalmente se elimine el exceso es el tiempo de permanencia - y este puede ser corto, largo o variable.

El recubrimiento generalmente se añade mediante un cabezal de recubrimiento en una estación de recubrimiento. De acuerdo con la calidad deseada, los tipos de papel son sin recubrimiento, de una sola capa, de doble capa e incluso de triple capa. Cuando se proporciona más de una capa, la capa inicial (prerrecubrimiento) tiene opcionalmente una formulación más barata y, opcionalmente, un pigmento más grueso en la composición de recubrimiento. Un recubridor que aplica recubrimiento en cada lado del papel tendrá dos o cuatro cabezales de recubrimiento, en dependencia del número de capas de recubrimiento aplicadas en cada lado. La mayoría de los cabezales de recubrimiento recubren solo un lado a la vez, pero algunos recubridores de rodillo (por ejemplo, prensas de película, rodillos de compuerta y prensas encoladoras) recubren ambos lados en una sola pasada.

Los ejemplos de recubridores conocidos que pueden emplearse incluyen, sin limitación, recubridores de cuchilla de aire, recubridores de paletas, recubridores de varillas, recubridores de barras, recubridores de múltiples cabezales, recubridores de rodillos, recubridores de rodillos o cuchillas, recubridores de fundición, recubridores de laboratorio, recubridores de huecograbado, recubridores de rozamiento, sistemas de aplicación líquida, recubridores de rodillo inverso, recubridores de cortina, recubridores por pulverización y recubridores por extrusión.

Puede añadirse agua a los sólidos que comprenden la composición de recubrimiento para dar una concentración de sólidos que es preferentemente de modo que, cuando la composición se recubre sobre una lámina hasta un peso de



recubrimiento objetivo deseado, la composición tiene una reología que es adecuada para permitir que la composición sea recubierta con una presión (es decir, una presión de la cuchilla) de entre 1 y 1,5 bar.

5 El calandrado es un proceso bien conocido en el que se mejora la suavidad y el brillo del papel y se reduce el volumen al pasar una lámina de papel recubierto entre las pinzas o rodillos de la calandria una o más veces. Normalmente, se emplean rodillos recubiertos de elastómero para dar prensado de composiciones con alto contenido de sólidos. Puede aplicarse una temperatura elevada. Puede aplicarse uno o más (por ejemplo, hasta aproximadamente 12, o algunas veces más) pasos a través de las pinzas de contacto.

10 Los productos de papel recubierto preparados de acuerdo con la presente invención y que contienen un agente abrillantador óptico en el recubrimiento pueden mostrar un brillo medido de acuerdo con la norma ISO 11475 que es al menos 2 unidades mayor, por ejemplo al menos 3 unidades mayor en comparación con un producto de papel recubierto que no comprende celulosa microfibrilada que se ha preparado de acuerdo con la presente invención. Los productos de papel recubierto preparados de acuerdo con la presente invención pueden mostrar una suavidad  
15 Parker Print Surf medida de acuerdo con la norma ISO 8971-4 (1992) que es al menos 0,5  $\mu\text{m}$  más suave, por ejemplo al menos aproximadamente 0,6  $\mu\text{m}$  más suave, o al menos aproximadamente 0,7  $\mu\text{m}$  más suave en comparación con un producto de papel recubierto que no comprende celulosa microfibrilada que se ha preparado de acuerdo con la presente invención.

20 Las modalidades de la presente invención se describirán ahora sólo a modo de ilustración, con referencia a los siguientes ejemplos.

### Ejemplos

25 El siguiente procedimiento se usa para caracterizar las distribuciones de tamaño de partículas de las mezclas de minerales (GCC o caolín) y fibras de pulpa de celulosa microfibriladas.

- carbonato de calcio

30 Se pesa en un vaso de precipitados una muestra de suspensión triturada de conjunto suficiente para dar 3 g de material seco, se diluye a 60 g con agua desionizada y se mezcla con 5  $\text{cm}^3$  de una solución de poliacrilato de sodio de 1,5 % p/v de activo. Se añade agua desionizada adicional con agitación hasta un peso de suspensión final de 80 g.

35 - caolín

Se pesa en un vaso de precipitados una muestra de suspensión cotriturada suficiente para dar 5 g de material seco, se diluye a 60 g con agua desionizada, y se mezcla con 5  $\text{cm}^3$  de una solución de 1,0 % en peso de carbonato de sodio y 0,5 % en peso de hexametáfosfato de sodio. Se añade agua desionizada adicional con agitación hasta un  
40 peso de suspensión final de 80 g.

Luego, la suspensión se añade en alícuotas de 1  $\text{cm}^3$  al agua en la unidad de preparación de muestras unida al Mastersizer S hasta que se muestre el nivel óptimo de oscurecimiento (normalmente 10 - 15 %). Luego se lleva a cabo el procedimiento de análisis de dispersión de luz. El intervalo del instrumento seleccionado fue 300RF: 0,05-  
45 900, y la longitud del haz se estableció en 2,4 mm.

Para las muestras trituradas de conjunto que contienen carbonato de calcio y fibra, se usó el índice de refracción del carbonato de calcio (1,596). Para las muestras cotrituradas de caolín y fibra se usa el IR del caolín (1,5295).

50 La distribución de tamaño de partículas se calculó a partir de la teoría de Mie y da la salida como una distribución diferencial en base al volumen. Se interpreta que la presencia de dos picos distintos surge del mineral (pico más fino) y la fibra (pico más grueso).

El pico del mineral más fino se ajusta a los puntos de datos medidos y se resta matemáticamente de la distribución para dejar el pico de la fibra, que se convierte en una distribución acumulativa. Similarmente, el pico de la fibra se resta matemáticamente de la distribución original para dejar el pico del mineral, que también se convierte en una distribución acumulativa. Ambas curvas acumulativas luego se usaron para calcular el tamaño promedio de partícula ( $d_{50}$ ) y la pendiente de la distribución ( $d_{30}/d_{70} \times 100$ ). La curva diferencial se usó para encontrar el tamaño de partícula modal para las fracciones del mineral y de la fibra.

60 Ejemplo 1

Se introdujeron 400  $\text{cm}^3$  de agua y 750 g de harina de mármol (10 % en peso < 2  $\mu\text{m}$  de tamaño de partícula, de Sedigraph) en un recipiente de molienda y se añadieron 1,5 kg de medio de trituración cerámico (Carbolite® 16/20, disponible de CARBO Ceramics Inc.). La mezcla se agitó a 950 rpm durante 60 minutos. Se separó el medio de la  
65

suspensión y se extrajo una pequeña muestra para comprobar el tamaño de partícula (mediante el uso de un Micromeritics Sedigraph®) que era 57 % en peso < 2 µm.

Se usó la misma trituradora para cada uno de los Ejemplos. Esta trituradora es un molino vertical que comprende un recipiente de trituración cilíndrico que tiene un diámetro interno de 14,5 cm y un eje impulsor vertical que tiene una sección transversal circular y un diámetro de 1,8 cm. El eje está equipado con 4 impulsores colocados en un diseño en X. Los impulsores tienen una sección transversal circular y un diámetro de 1,8 cm. Los impulsores miden 6,5 cm de largo medidos desde el centro del eje vertical hasta la punta del impulsor.

#### Ejemplo 2

Se introdujeron 400 cm<sup>3</sup> de agua y 750 g de harina de mármol (11-15 % en peso < 2 µm de tamaño de partícula, de Sedigraph) en un recipiente de trituración y se añadieron 1,5 kg de medio de trituración cerámico (Carbolite® 16/20, disponible de CARBO Ceramics Inc.). La mezcla se agitó a 950 rpm durante 30 minutos. Se extrajo una pequeña muestra y se midió el tamaño de partícula del producto (mediante el uso de un Micromeritics Sedigraph®) al 57 % en peso < 2 µm. Una alícuota de pulpa de madera blanda blanqueada batida en una batidora de cuenco a un Refinado Estándar Canadiense (CSF) de 520 cm<sup>3</sup> se filtró a través de un tamiz con el fin de obtener una lámina húmeda a 20 % en peso de sólidos que contienen 37,5 g de fibra en seco. Esta lámina se añadió a la trituradora y se continuó moliendo a 950 rpm durante 30 minutos más. Se añadieron 200 cm<sup>3</sup> de agua durante la trituración. El medio se separó de la suspensión, y las fibras mayores que 38 µm se eliminaron mediante el uso de un tamiz BSS que tenía un número de malla de 400. Se midió el tamaño de partícula de la composición de relleno (mediante el uso de un Micromeritics Sedigraph®) y dio un resultado de 48 % en peso < 2 µm.

#### Ejemplo 3

Se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo 2, esta vez se continúa la segunda etapa de molienda durante 60 minutos. Se añadieron 200 cm<sup>3</sup> de agua durante la trituración. Se midió la distribución de tamaño de partículas del producto y dio un valor de 40 % en peso < 2 µm.

#### Ejemplo 4

Se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo 2, esta vez se continúa la segunda etapa de molienda durante 120 minutos. Se añadieron 650 cm<sup>3</sup> de agua durante la trituración. Se midió la distribución de tamaño de partículas del producto y dio un valor de 40 % en peso < 2 µm.

#### Ejemplo 5

Se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo 2, esta vez se continuó la segunda etapa de molienda durante 260 minutos. Se añadieron 1270 cm<sup>3</sup> de agua durante la trituración. Se midió la distribución de tamaño de partículas del producto y dio un valor de 40 % en peso < 2 µm.

#### Ejemplo 6

Se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo 2, esta vez se continúa la segunda etapa de molienda durante 380 minutos. Se añadieron 1380 cm<sup>3</sup> de agua durante la trituración. Se midió la distribución de tamaño de partículas del producto y dio un valor de 57 % en peso < 2 µm.

#### Ejemplo 7 - evaluación de los productos como rellenos en papel

Algunos de los productos preparados de acuerdo con los ejemplos anteriores se ensayaron como rellenos en láminas de prueba de papel. Se usó un lote de pulpa química blanqueada de madera blanda que se batió en una batidora Valley para dar un CSF de 520 cm<sup>3</sup>. Después de la desintegración y la dilución hasta 2 % de reserva espesa, la fibra se diluyó hasta 0,3 % en peso de consistencia para la fabricación de láminas. Se añadió una suspensión de relleno junto con un auxiliar de retención (Ciba Percol 292, 0,02 % sobre la materia prima). Se hicieron láminas de prueba hasta un peso base de 80 gm<sup>2</sup> mediante el uso de un molde de láminas de prueba británico de acuerdo con métodos estándar, por ejemplo, TAPPI T205 o SCAN C 26:76 (M 5:76).

Los valores de retención de los rellenos se enumeran más abajo en la Tabla 1 y muestran que los rellenos cotriturados tienen una retención superior al relleno de control.

**Tabla 1.** Valores de retención de primer paso

Ej. 1 control	Ej. 2 cotriturado	Ej. 3 cotriturado
51 %	63 %	63 %

Se realizaron dos estudios de fabricación de láminas por separado y los resultados se dan en las Tablas 2 y 3 más abajo. Las propiedades del papel se interpolan a una carga de 30 % en peso y se midieron de acuerdo con métodos de ensayo estándar, por ejemplo, TAPPI T220 o SCAN C28:76 (M 8:76).

- Resistencia a la rotura: Probador de rotura Messmer Buchnel de acuerdo con SCAN P 24.
- Resistencia a la tracción: Probador de tracción testométrico de acuerdo con SCAN P 16.
- Porosidad Bendtsen: Medida mediante el uso de un probador de porosidad modelo Bendtsen de acuerdo con SCAN P21, SCAN P60, BS 4420 y Tappi UM 535.
- Volumen: Este es el recíproco de la densidad aparente medida de acuerdo con SCAN P7.
- Brillo ISO: El brillo ISO de las láminas de prueba se midió mediante un medidor de brillo Elrepho Datacolour 3300 equipado con un filtro No. 8 (longitud de onda de 457 nm), de acuerdo con ISO 2470:1999 E.
- Opacidad: La opacidad de una muestra de papel se mide por medio de un espectrofotómetro Elrepho Datacolor 3300 mediante el uso de una longitud de onda apropiada para la medición de la opacidad. El método de ensayo estándar es ISO 2471. En primer lugar, se mide el porcentaje de luz incidente reflejada con una pila de al menos diez láminas de papel sobre una cavidad negra (Rinfinity). Luego, la pila de láminas se reemplaza con una sola lámina de papel, y se realiza una segunda medición del porcentaje de reflectancia de la lámina sola en la cubierta negra (R). Luego, el porcentaje de opacidad se calcula a partir de la fórmula: Porcentaje de opacidad =  $100 \times R/R_{\infty}$ .

**Tabla 2.**

Relleno	Índice de rotura Nm g <sup>-1</sup>	Resistencia a la rotura % sin relleno	Índice de tracción Nm g <sup>-1</sup>	Resistencia a la tracción % sin relleno	Porosidad de Bendtsen cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>	Volumen cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	Brillo F8	% de Opacidad F10
Sin relleno	54	100	59,5	100	790	1,64	84,9	74,0
Ej. 1	11	21,0	14	26,0	1900	1,53	90,6	89,0
Ej. 2	18	31,0	24	40,5	1490	1,51	89,3	88,1
Ej. 3	15	28,0	23	39,0	1490	1,49	89,0	88,1

**Tabla 3.**

Relleno	Índice de rotura Nm g <sup>-1</sup>	Resistencia a la rotura % sin relleno	Índice de tracción Nm g <sup>-1</sup>	Resistencia a la tracción % sin relleno	Porosidad de Bendtsen cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>	Volumen cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	Brillo F8	% de Opacidad F10
Sin relleno	55,5	100	63	100	650	1,59	85,5	73,7
Ej. 1	9,5	17,5	15	25,0	2250	1,55	90,7	88,9
Ej. 4	15	26,0	22,5	35,0	700	1,46	90,5	88,5
Ej. 5	16	30,0	23	35,0	500	1,44	90,1	88,9
Ej. 6	16	30,0	24	39,0	400	1,45	89,7	89,4

#### Ejemplo 8

Se dispersaron 4 kg secos de un relleno de caolín, Intramax® 57, en 6000 cm<sup>3</sup> de agua mediante el uso de un mezclador de alta energía. El pH fue de 4,8. Esto se usó como una suspensión de reserva para experimentos adicionales. Se midió la distribución de tamaño de partículas (mediante el uso de un Micromeritics Sedigraph®) y dio valores de 57 % en peso <2 µm y 38 % en peso <1 µm.

#### Ejemplo 9

Se procesaron 2 kg de la suspensión de reserva de caolín anterior durante 5 pasadas a través de un homogeneizador Manton Gaulin (APV) a una presión de 500 bar. El producto resultante se usó como control en otros ensayos de fabricación de papel. Se midió la distribución de tamaño de partículas (mediante el uso de un Micromeritics Sedigraph®) y dio valores de 57 % en peso <2 µm y 38 % en peso <1 µm.

## Ejemplo 10

Se colocaron 2 kg más de la suspensión de reserva de caolín en un mezclador de alta energía. Una suspensión de pulpa de madera blanda blanqueada se batió en una batidora Valley a un CSF de 520 cm<sup>3</sup> y esto se filtró en un probador de consistencia estándar para dar una lámina en húmedo a 15 % de sólidos secos. Se añadieron 133,5 g de esta pulpa húmeda a la suspensión de caolín y se agitó hasta que las fibras se mezclaron bien con el caolín, para dar un nivel de 2,5 % en peso de pulpa seca sobre caolín seco. También se añadieron 440 cm<sup>3</sup> de agua para mejorar la fluidez. Esta suspensión al 33 % en peso de sólidos se pasó luego a través del homogeneizador Gaulin en las mismas condiciones que en el Ejemplo 9. Se midió la distribución de tamaño de partículas del producto (mediante el uso de un Micromeritics Sedigraph®) y dio valores de 62 % en peso < 2 µm y 45 % en peso < 1 µm.

## Ejemplo 11

Se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo 10, esta vez se añadió 267 g de pulpa húmeda a 2 kg de suspensión de reserva de caolín, para dar un nivel de 5 % en peso de pulpa seca sobre caolín seco. La suspensión también se diluyó hasta aproximadamente 30 % en peso de sólidos con 440 cm<sup>3</sup> de agua y la suspensión se procesó a través del homogeneizador mediante el uso de las mismas condiciones que en los Ejemplos 9 y 10. Se midió la distribución de tamaño de partículas (mediante el uso de un Micromeritics Sedigraph®) y dio valores de 58,5 % en peso < 2 µm y 42 % en peso < 1 µm.

## Ejemplo 12- evaluación de los productos como rellenos en papel

Los productos preparados de acuerdo con los ejemplos anteriores se ensayaron como rellenos en láminas de prueba de papel. Se usó un lote de pulpa química blanqueada de madera blanda que se batió en una batidora Valley para dar un CSF de 520 cm<sup>3</sup>. Después de la desintegración y dilución hasta 2 % de reserva espesa, la fibra se diluyó adicionalmente hasta 0,3 % en peso de consistencia para la fabricación de láminas. Se añadió una suspensión espesa de relleno junto con un auxiliar de retención (Ciba Percol 292, 0,02 % en peso sobre la materia prima). Las láminas de prueba se hicieron hasta un peso base de 80 gm<sup>-2</sup> mediante el uso de un molde de lámina de prueba británico.

Los valores de retención de los rellenos se enumeran Luego en la Tabla 4 y muestran que los rellenos coprocesados tienen una retención superior al relleno de control.

**Tabla 4.** Valores de retención de primer paso

Ej. 9 control	Ej. 10 coprocesados	Ej. 11 coprocesados
54 %	66 %	71 %

Se realizó un estudio de fabricación de láminas y los resultados se dan en la Tabla 5 más abajo. Las propiedades del papel se interpolan con una carga del 30 % en peso

**Tabla 5.**

Relleno	Índice de tracción Nm g <sup>-1</sup>	Resistencia a la tracción % sin relleno	Porosidad de Bendtsen cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>	Volumen cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	Rugosidad PPS 1000 kPa	Brillo F8	% de Opacidad F10
Sin relleno	64	100	785	1,58	10,0	85,5	72,8
Ej. 9	20	31,0	755	1,48	8,4	82,2	91,9
Ej. 10	24	39,0	610	1,47	8,6	82,2	91,9
Ej. 11	30	46,0	780	1,50	9,0	82,2	91,9

## Ejemplo 13

Se remojaron 400 g de pulpa kraft de madera blanda blanqueada sin refinar (Botnia Pine RM90) en 20 litros de agua durante 6 horas, luego se vertió en un mezclador mecánico. La reserva obtenida se vertió luego en una batidora Valley de laboratorio y se refinó bajo carga durante 28 minutos para obtener una muestra de pulpas refinadas batidas a un refinado estándar canadiense (CSF) de 525 cm<sup>3</sup>. Se preparó una segunda muestra mediante granizado pero sin refinar en absoluto. Los resultados del refinado y los tiempos de refinado se dan en la Tabla 6 más abajo:

**Tabla 6. Condiciones de refinamiento**

	Tiempo de refinamiento, minutos	CSF, cm <sup>3</sup>
Muestra de pulpa A	0	705
Muestra B	28	525

Luego, se deshidrató cada una de estas pulpas mediante el uso de un probador de consistencia (Testing Machines Inc.) para obtener una almohadilla de pulpa húmeda con entre 13 y 18 % en peso de sólidos. Esto luego se usó en experimentos de cotrituración como se detalla más abajo:

Se pesaron 630 g de una suspensión de mármol triturado que tenía un tamaño de partícula (medido por Sedigraph) de 60 % < 2 µm de e.s.d en un recipiente de trituración. El peso seco fue de 233 g. Se añadió pulpa húmeda de la etapa de deshidratación descrita anteriormente para dar 11,6 g (peso seco) de pulpa. La pulpa se mezcló a fondo con la suspensión mineral y luego 1485 g de medio Carbolite® 16/20 y se añadió agua necesaria para dar una concentración en volumen del medio (MVC) de 50 % y un contenido de sólidos de la suspensión de 35 % en peso. Las muestras se trituraron a 1000 RPM hasta que se impartió a las muestras una entrada de energía de 2500 y 5000 kWh/t (expresado en fibra seca). Luego, se sacó el recipiente del triturador y se separó el medio mediante el uso de un tamiz que tenía un tamaño de apertura de 600 µm.

Los productos elaborados a partir de la muestra de pulpa A (sin refinar) y B (refinada a 525 cm<sup>3</sup>) se compararon mediante el uso del ensayo de aumento de la rotura del papel de filtro (FPBI) (como se describe a más abajo). Los resultados se resumen en la Tabla 7.

**Tabla 7. Aumento de la rotura del papel de filtro**

Relleno	Pulpa / energía usada durante la cotrituración	% en peso de fibra en el producto por ceniza	Fibra d <sub>50</sub> µm	Pendiente de la fibra (d <sub>30</sub> /d <sub>70</sub> x 100)	% de FPBI
Control	Solo agua	-	-	-	10,3
1	Pulpa A 2500 kWh/t	4,3	98,6	28,7	25,2
2	Pulpa A 5000 kWh/t	4,9	32,9	37,7	21,4
3	Pulpa B 2500 kWh/t	5,0	80,0	31,7	20,0
4	Pulpa B 5000 kWh/t	5,0	26,5	40,2	22,9

- ensayo de rotura de papel de filtro

Este ensayo se desarrolló para predecir la capacidad de refuerzo de las fibras de suspensiones cotrituradas que contienen MFC preparadas de acuerdo con el Ejemplo 13 anterior.

Se usaron papeles de filtro de 15 cm de diámetro (Núm. 597, Schleicher & Schuell). Las láminas se seleccionaron por peso para que estuvieran dentro de 0,02 g entre sí. Un peso seco típico de una sola lámina fue de 1,4 g.

Se preparó una suspensión de pulpa y mineral cotriturado como se describió en los Ejemplos 25-29 anteriores y se diluyó con agua hasta un 0,25 % de sólidos. Un solo papel de filtro seleccionado anteriormente se humedeció con agua y se colocó sobre el alambre de un aparato de ensayo de consistencia estándar (TMI Testing Machines Inc., Ronkonkoma, NY). Se filtraron cuidadosamente alícuotas de la suspensión de 150 cm<sup>3</sup>, 200 cm<sup>3</sup>, 250 cm<sup>3</sup> y 300 cm<sup>3</sup> mediante el uso de vacío aplicado a través del papel de filtro y los filtrados, si estaban turbios, se volvieron a pasar a través de la estera para asegurar una buena retención de los componentes activos. El papel de filtro y sus sólidos retenidos luego se secaron al 50 % de HR y 23 °C sobre discos de secado de acero y separados por anillos de secado de plástico (Testing Machines Inc.).

Se ensayaron los papeles secos para la resistencia a la rotura mediante el uso de un probador de rotura automático Messemer Buchel. Se obtuvieron 5 mediciones en cada lámina y se promediaron. Luego, las láminas se secaron a 100 °C durante 1 hora, se colocaron en un recipiente tarado sellado y se pesaron a 3 dp. Se construyó un gráfico del peso de la lámina frente a la presión de rotura, a partir de la cual se interpoló la presión de rotura a un peso de 2,0 g (a kPa). La presión de rotura media del propio papel de filtro (b kPa) también se midió en 3 láminas seleccionadas, acondicionadas a la misma temperatura y humedad. Luego, se calculó el aumento de la presión de rotura mediante la siguiente ecuación:

Aumento de la rotura del papel de filtro (FPBI) = (a - b) / b x 100.

Como un control, solo se pasó agua a través del disco de papel de filtro. Esto también tuvo un efecto positivo en la rotura, pero significativamente menos que cuando estaba presente MFC (ver Tabla 7).

Las muestras producidas anteriormente se caracterizaron adicionalmente en términos de su tamaño de partícula mediante el uso del Malvern Mastersizer (Malvern Instruments, Reino Unido). Los resultados se registran en términos de tamaños medios ( $d_{50}$ ) de las fracciones de pulpa. También se registró la pendiente del tamaño de partícula de la fracción de fibra. Estos datos también se enumeran en la Tabla 7.

Las muestras elaboradas a partir de las pulpas A y B se compararon adicionalmente en un estudio de lámina de prueba. La pulpa huésped para estos rellenos se preparó a partir del mismo lote de Botnia RM90 batido a un CSF de 520  $\text{cm}^3$ , similar a la muestra B. El auxiliar de retención fue Percol 292 (Ciba) añadido al 0,06 % en peso de los sólidos totales de la materia prima. Se prepararon láminas de prueba a 80  $\text{gm}^{-2}$  y se ensayaron para determinar la resistencia a la rotura y a la tracción, el volumen, la porosidad Bendtsen, la reflectancia a 457 nm (brillo ISO) y la opacidad. Se obtuvieron 3 cargas y los resultados se interpolaron a un nivel de carga de 30 % en peso (ver Tabla 8). Las designaciones de relleno se refieren a la Tabla 7.

Los resultados de la Tabla 8 muestran que los rellenos cotriturados dan mayor resistencia, menor porosidad y mayor opacidad sin detrimento del brillo, todas propiedades deseables. El aumento en la resistencia es suficiente para permitir que la carga de relleno se incremente de 25 % en peso mediante el uso de un relleno estándar GCC al 33 % en peso con un relleno cotriturado.

**Tabla 8. Resultados de la lámina de prueba**

Relleno	Índice de rotura $\text{Nm g}^{-1}$	Índice de tracción $\text{Nmg}^{-1}$	Porosidad de Bendtsen $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	Volumen $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Brillo F8	% de Opacidad F10
Sin relleno	65,4	64,9	481	1,51	86,4	72,5
GCC Control 60-2 $\mu\text{m}$	13,5	19,5	1500	1,525	90,8	88,2
1	19,5	25,5	510	1,43	91,0	89,1
2	19	25	420	1,40	90,9	89,1
3	18,5	28,5	340	1,41	91,0	89,4
4	17,5	25,5	390	1,41	91,0	89,9

#### Ejemplo 14

Se remojaron 400 g de pulpa kraft de madera blanda blanqueada sin refinar (Botnia Pine RM90) en 20 litros de agua durante 6 horas, luego se vertió en un mezclador mecánico. La reserva obtenida se vertió luego en una batidora Valley de laboratorio y se refinó bajo carga durante 28 minutos para obtener una muestra de pulpa refinada batida a un refinado estándar canadiense (CSF) de 525  $\text{cm}^3$ . Luego, se deshidrató la pulpa mediante el uso de un probador de consistencia (Testing Machines Inc.) para obtener una almohadilla de pulpa húmeda con un 19,1 % en peso de sólidos. Esto luego se usó en experimentos de cotrituración como se detalla más abajo:

Se pesaron 651 g de una suspensión de Carbital 60HS™ (77,9 % en peso de sólidos) en un recipiente de trituración. Luego, se añadieron 66,5 g de pulpa húmeda y se mezclaron con el carbonato. Luego, se añadieron 1485 g de medio de trituración Carbolite® 16/20 seguido de 147 g de agua para dar una concentración en volumen del medio de 50 %. La mezcla se trituró a 1000 rpm hasta que se hubo gastado una entrada de energía de 10 000 kWh/t (expresado en fibra). El producto se separó del medio mediante el uso de un tamiz BSS de 600  $\mu\text{m}$ . El contenido de sólidos de la suspensión resultante fue de 59,4 % en peso y una viscosidad Brookfield (100 rpm) de 10 000 mPa.s. El contenido de fibra del producto se analizó mediante incineración a 450 °C y se midió el tamaño de las fracciones de mineral y pulpa mediante el uso de un Malvern Mastersizer.

#### Ejemplo 15

Se pesaron 352 g de una suspensión de Carbital 60HS™ (77,9 % en peso de sólidos) en un recipiente de trituración. Luego, se añadieron 71,8 g de pulpa húmeda y se mezclaron con el carbonato. Luego, se añadieron 1485 g de medio de trituración Carbolite 16/20 seguido de 296 g de agua para dar una concentración en volumen del medio de 50 %. La mezcla se trituró a 1000 rpm hasta que se hubo gastado una entrada de energía de 10 000 kWh/t (expresado en fibra). El producto se separó del medio mediante el uso de un tamiz BSS de 600  $\mu\text{m}$ . El contenido de sólidos de la suspensión resultante fue 41,9 % en peso y una viscosidad Brookfield 100 rpm de 5000 mPa.s. El

contenido de fibra del producto se analizó mediante incineración a 450 °C y se midió el tamaño de las fracciones de mineral y pulpa mediante el uso de un Malvern Mastersizer.

#### Ejemplo 16

Se pesaron 287 g de una suspensión de Carbital 60HS™ (77,9 % en peso de sólidos) en un recipiente de trituración. Luego, se añadieron 87,9 g de pulpa húmeda y se mezclaron con el carbonato. Luego, se añadieron 1485 g de medio de trituración Carbolite 16/20 seguido de 311 g de agua para dar una concentración en volumen del medio de 50 %. La mezcla se trituró a 1000 rpm hasta que se hubo gastado una entrada de energía de 10 000 kWh/t (expresado en fibra). El producto se separó del medio mediante el uso de un tamiz BSS de 600 µm. El contenido de sólidos de la suspensión resultante fue 36,0 % en peso y una viscosidad Brookfield 100 rpm de 7000 mPa.s. El contenido de fibra del producto se analizó mediante incineración a 450 °C y se midió el tamaño de las fracciones de mineral y pulpa mediante el uso de un Malvern Mastersizer.

**Tabla 9. Propiedades físicas de los pigmentos**

Relleno	Tamaño medio de GCC, d <sub>50</sub> , µm	Pendiente GCC (d <sub>30</sub> /d <sub>70</sub> x 100)	Tamaño medio de fibra, d <sub>50</sub> , µm	% en peso de fibra en el producto
Carbital 60HS	1,49	28,1	-	0
Carbital 90HS	0,86	35,6	-	0
Carbopaque 90	0,78	40,6	-	0
Ej 14	0,95	35,0	13,6	3,3
Ej 15	0,69	40,2	10,1	5,6
Ej 16	0,68	42,5	10,9	8,1

La Tabla 9 muestra que, además de moler la fibra a un tamaño de partícula fino, la finura y la pendiente psd del GCC también se incrementó para igualar las de los pigmentos de control más finos, Carbital 90™ y Carbopaque 90™.

Las referencias y los pigmentos cotriturados descritos anteriormente se convirtieron en colores de recubrimiento y se llevó a cabo un estudio de recubrimiento de acuerdo con los siguientes ejemplos.

#### Ejemplo 17 (Control)

Se pesaron 129 g de Carbital 60HS (= 100 g en seco) en un vaso de precipitados, se mezclaron con un agitador de laboratorio y se añadieron 14 g de una suspensión al 50 % de látex de estireno-butadieno-acrilonitrilo (DL920, Dow Chemical) para dar una dosis de aglutinante de 7 partes de látex por cien de carbonato de calcio (pph). Luego, se añadieron 0,3 g secos de carboximetilcelulosa (Finnfix 10, CP Kelco) como una solución al 12 %, seguido de 0,5 g de una solución de agente abrillantador óptico (Blankophor P, Kemira). El pH se ajustó a 8,7 mediante el uso de NaOH. Se preparó un segundo color mediante el uso de una dosis de látex aumentada de 9 pph.

#### Ejemplo 18 (Control)

Se pesaron 129,7 g de Carbital 90HS (= 100 g en seco) en un vaso de precipitados, se mezclaron con un agitador de laboratorio y se añadieron 16 g de una suspensión al 50 % de látex de estireno-butadieno-acrilonitrilo (DL920, Dow Chemical) para dar una dosis de aglutinante de 8 partes de látex por cien de carbonato de calcio (pph). Luego, se añadieron 0,3 g secos de carboximetilcelulosa (Finnfix 10, CP Kelco) como una solución al 12 %, seguido de 0,5 g de una solución de agente abrillantador óptico (Blankophor P, Kemira). El pH se ajustó a 8,9 mediante el uso de NaOH. Se preparó un segundo color mediante el uso de una dosis de látex aumentada de 10 pph.

#### Ejemplo 19 (Control)

Se pesaron 139 g de Carbopaque 90 (= 100 g en seco) en un vaso de precipitados, se mezclaron con un agitador de laboratorio y se añadieron 16 g de una suspensión al 50 % de látex de estireno-butadieno-acrilonitrilo (DL920, Dow Chemical) para dar una dosis de aglutinante de 8 partes de látex por cien de carbonato de calcio (pph). Luego, se añadieron 0,3 g secos de carboximetilcelulosa (Finnfix 10, CP Kelco) como una solución al 12 %, seguido de 0,5 g de una solución de agente abrillantador óptico (Blankophor P, Kemira). El pH se ajustó a 8,6 mediante el uso de NaOH. Se preparó un segundo color mediante el uso de una dosis de látex aumentada de 10 pph.

#### Ejemplo 20 (Control)

Se pesaron 129,7 g de Carbital 90HS (= 100 g en seco) en un vaso de precipitados y 2,5 g de celulosa en polvo disponible comercialmente con un tamaño de partícula promedio de 1000 nm (valor del fabricante) destinada al

- recubrimiento de papel (Arbocel MF40, J. Rettenmaier & Sohne, Holzmuhle, Alemania), se añadió con mezcla mediante el uso de un agitador de laboratorio. Cuando el polvo se hubo dispersado por completo, se añadieron 15 g de una suspensión al 50 % de látex de estireno-butadieno-acrilonitrilo (DL920, Dow Chemical) para dar una dosis de aglutinante de 7,5 partes de látex por cien de carbonato de calcio (pph). Luego, se añadieron 0,3 g secos de carboximetilcelulosa (Finnfix 10, CP Kelco) como una solución al 12 %, seguido de 0,5 g de una solución de agente abrillantador óptico (Blankophor P, Kemira). El pH se ajustó a 8,6 mediante el uso de NaOH.

## Ejemplo 21

- Se pesaron 173,4 g del producto preparado de acuerdo con el Ej 14 (= 103 g seco) en un vaso de precipitados, se mezclaron con un agitador de laboratorio y se añadieron 14 g de una suspensión al 50 % de látex de estireno-butadieno-acrilonitrilo (DL920, Dow Chemical) para dar una dosis de aglutinante de 7 partes de látex por cien de carbonato de calcio seco (pph). Luego, se añadieron 0,3 g secos de carboximetilcelulosa (Finnfix 10, CP Kelco) como una solución al 10 %, seguido de 0,5 g de una solución de agente abrillantador óptico (Blankophor P, Kemira). El pH se ajustó a 8,8 mediante el uso de NaOH. Se preparó un segundo color mediante el uso de una dosis de látex aumentada de 9 pph.

## Ejemplo 22

- Se pesaron 250,6 g del producto preparado de acuerdo con el Ej 15 (= 105 g en seco) en un vaso de precipitados, se mezclaron con un agitador de laboratorio y se añadieron 14 g de una suspensión al 50 % de látex de estireno-butadieno-acrilonitrilo (DL920, Dow Chemical) para dar una dosis de aglutinante de 7 partes de látex por cien de carbonato de calcio seco (pph). Luego, se añadieron 0,3 g secos de carboximetilcelulosa (Finnfix 10, CP Kelco) como una solución al 10 %, seguido de 0,375 g de una solución de agente abrillantador óptico (Blankophor P, Kemira). El pH se ajustó a 8,6 mediante el uso de NaOH. Se preparó un segundo color mediante el uso de una dosis de látex aumentada de 9 pph.

- Los colores se recubrieron sobre un papel de base mecánico de sustancia 70  $\text{gm}^{-2}$  mediante el uso de un recubridor de banda de laboratorio (recubridor Dow) con dosificación de cuchillas. El peso de la capa se ajustó al diluir el color hasta obtener el mayor peso de la capa, subsecuentemente se aumenta la carga de la cuchilla para reducir el peso de la capa. Se produjeron muestras de papel que tenían valores de peso de recubrimiento de aproximadamente 8  $\text{gm}^{-2}$  a 12  $\text{gm}^{-2}$ . La velocidad fue de aproximadamente 10  $\text{m min}^{-1}$ .

- Las muestras de papel recubierto se cortaron luego en tiras y se acondicionaron durante 24 horas a 50 % de HR y 23 °C antes de ensayar el brillo mediante el uso de un espectrofotómetro Datacolor Elrepho 3300. Las medidas de reflectancia se realizaron a 457 nm con y sin el componente UV en el haz de luz incidente. La diferencia entre los valores de reflectancia con y sin UV se registra como fluorescencia. La suavidad de los papeles recubiertos se midió mediante un método de fuga de aire mediante el uso de un instrumento Parker Print Surf a una presión de 1000 kPa. Cada uno de los valores se representó frente al peso del recubrimiento medido mediante cenizas. Luego los resultados se interpolaron a un peso de capa común de 10  $\text{gm}^{-2}$  y se tabularon en la Tabla 11.



**Tabla 10. Propiedades del color del recubrimiento**

	Nivel de látex pph	Sólidos % en peso	Viscosidad Brookfield 100 rpm, mPa.s
Ej 17	7	50,0	52
	9	49,2	52
Ej 18	8	50,0	62
	10	42,7	86
Ej 19	8	50,1	67
	10	49,9	69
Ej 20	7,5	45,8	67
Ej 21	7	45,0	1008
	9	44,9	928
Ej 22	7	38,2	1444
	9	38,3	1280

**Tabla 11. Propiedades del papel a 10 gm<sup>-2</sup>**

	Nivel de látex pph	Brillo + % UV	% de fluorescencia	Suavidad PPS 1000 kPa µm
Ej 17	7	79,3	2,2	7,5
	9	79,5	2,3	7,6
Ej 18	8	79,5	2,4	7,8
	10	79,2	2,4	7,7
Ej 19	8	80,6	2,3	7,2
	10	80,5	2,2	7,2
Ej 20	7,5	80,4	3,1	7,6
Ej 21	7	83,0	4,9	6,7
	9	82,4	5,0	6,8
Ej 22	7	83,9	5,2	6,9
	9	83,7	5,2	6,9

Los resultados de la Tabla 11 muestran que la invención proporciona mayor brillo, fluorescencia y mayor suavidad.

#### Ejemplo 23

Se pesaron 630 g de una suspensión de mármol triturado que tenía un tamaño de partícula (medido por Sedigraph) de 60 % de e.s.d de <2 µm en un recipiente de trituración. El peso seco fue de 233 g. Se añadieron 54 g de pulpa de eucalipto húmeda batida a un CSF de 525 cm<sup>3</sup> (ver Tabla 12), equivalente a 11,6 g de peso seco. La pulpa se mezcló a fondo con la suspensión mineral y luego se añadieron 1485 g de medio Carbolite 16/20 y 16 cm<sup>3</sup> de agua. Esto equivale a una concentración en volumen del medio (MVC) de 50 % y un contenido de sólidos de la suspensión de 35 % en peso. Las muestras se trituraron a 1000 RPM hasta que se impartió a las muestras una entrada de energía de 2500 y 5000 kWh/t (expresado en fibra seca). La temperatura alcanzó los 55 °C. Luego, se sacó el recipiente del triturador y se separó el medio mediante el uso de un tamiz que tenía un tamaño de apertura de 600 µm.

#### Ejemplo 24

Se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo 23, esta vez mediante el uso de una pulpa de madera blanda kraft blanqueada (Botnia Pine RM90) batida a un CSF de 520 cm<sup>3</sup>.

## Ejemplo 25

Se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo 23, esta vez mediante el uso de una muestra de pulpa termomecánica desintegrada que tenía un CSF de 700 cm<sup>3</sup>.

## Ejemplo 26

Se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo 23, esta vez mediante el uso de una muestra de pulpa de Acacia batida a un CSF de 520 cm<sup>3</sup>.

## Ejemplo 27

Se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo 23, esta vez mediante el uso de una muestra de madera dura pulpa (abedul) batida a un CSF de 520 cm<sup>3</sup>.

La capacidad de refuerzo de las fibras de las suspensiones cotrituradas que contienen MFC preparado de acuerdo con los Ejemplos 23-27 anteriores se determinó mediante el uso del ensayo de rotura del papel de filtro descrito anteriormente. Los resultados se dan en la tabla 12 más abajo.

Las muestras producidas anteriormente se caracterizaron adicionalmente en términos de su tamaño de partícula mediante el uso del Malvern Mastersizer (Malvern Instruments, Reino Unido). Los resultados se registran en términos de los tamaños medios ( $d_{50}$ ) del GCC y las fracciones de pulpa. También se registró la pendiente del tamaño de partícula de la fracción de fibra. Estos datos también se enumeran en la Tabla 12.

Estos resultados muestran que todos los tipos de pulpa producen aumentos de resistencia cuando se someten a cotriturado con GCC.

**Tabla 12. Evaluación de los productos mediante el uso del ensayo del papel de filtro**

Ejemplo	Pulpa	% en peso de fibra sobre mineral por ceniza	GCC $d_{50}$ $\mu\text{m}$	Fibra $d_{50}$ $\mu\text{m}$	Pendiente de la fibra ( $d_{30}/d_{70} \times 100$ )	% de FPBI
Control	Solo agua	-	-	-	-	10,3
23a	Eucalipto 2500 kWh/t	4,6	1,55	54,0	37,8	23,0
23b	Eucalipto 5000 kWh/t	4,7	1,3	21,5	40,0	22,2
24a	TMP 2500 kWh/t	5,4	1,55	44,0	32,8	17,0
24b	TMP 5000 kWh/t	6,0	1,4	18,5	38,1	26,4
25a	Pino 2500 kWh/t	5,0	1,6	75,0	33,2	20,0
25b	Pino 5000 kWh/t	5,3	1,4	29,0	37,3	21,3
26a	Acacia 2500 kWh/t	5,3	1,5	54,5	39,3	16,0
26b	Acacia 5000 kWh/t	6,3	1,3	23,0	40,1	21,8
27a	Abedul 2500 kWh/t	5,0	1,55	56,5	36,0	21,0
27b	Abedul 5000 kWh/t	4,6	1,15	17,0	37,8	25,5

## Ejemplo 28

Se remojaron 400 g de pulpa kraft de madera blanda blanqueada sin refinar (Botnia Pine RM90) en 20 litros de agua durante 6 horas, luego se vertió en un mezclador mecánico. La reserva obtenida se vertió luego en una batidora Valley de laboratorio y se refinó bajo carga durante 28 minutos para obtener una muestra de pulpa refinada batida a un refinado estándar canadiense (CSF) de 525 cm<sup>3</sup>.

Luego, se deshidrató la pulpa mediante el uso de un probador de consistencia (Testing Machines Inc.) para obtener una almohadilla de pulpa húmeda con un 19,1 % en peso de sólidos. Esto se usó luego en experimentos de trituración como se detalla más abajo.

## Ejemplo 29

Se pesaron 584 g de una suspensión de mármol triturado que tenía un tamaño de partícula (medido por Sedigraph) de 60 % de e.s.d < 2 µm en un recipiente de trituración. El peso seco fue de 231 g. Se añadió pulpa húmeda de la etapa de deshidratación descrita anteriormente (Ejemplo 28) para dar 11,6 g (peso seco) de pulpa. La pulpa se mezcló a fondo con la suspensión mineral y luego 1485 g de medio Carbolite 16/20 y se añadió agua necesaria para dar una concentración en volumen del medio (MVC) de 50 % y un contenido de sólidos de la suspensión de 35 % en peso. La muestra se trituró a 1000 RPM hasta que se impartió a las muestras un entrada de energía de 2500 kWh/t y 5000 kWh/t (expresado en fibra seca). Luego, se sacó el recipiente del triturador y se separó el medio mediante el uso de un tamiz que tenía un tamaño de apertura de 600 µm. El contenido de fibra del producto se analizó mediante incineración a 450 °C y se midió el tamaño de las fracciones de mineral y pulpa mediante el uso de un Malvern Mastersizer (ver Tabla 13).

## Ejemplo 30

Se pesaron 176 g de una suspensión de mármol triturado que tenía un tamaño de partícula (medido por Sedigraph) de 60 % de e.s.d < 2 µm en un recipiente de trituración. El peso seco fue de 65 g. Se añadió pulpa húmeda de la etapa de deshidratación descrita anteriormente para dar 8,5 g (peso seco) de pulpa. La pulpa se mezcló a fondo con la suspensión mineral y luego 1485 g de medio Carbolite 16/20 y se añadió agua necesaria para dar una concentración en volumen del medio (MVC) de 50 % y un contenido de sólidos de la suspensión de 12,5 % en peso. Las muestras se trituraron a 1000 RPM hasta que se impartió a las muestras una entrada de energía de 3750 y 5000 kWh/t (expresado en fibra seca). Luego, se sacó el recipiente del triturador y se separó el medio mediante el uso de un tamiz que tenía un tamaño de apertura de 600 µm. El contenido de fibra del producto se analizó mediante incineración a 450 °C y se midió el tamaño de las fracciones de mineral y pulpa mediante el uso de un Malvern Mastersizer (ver Tabla 13).

Tabla 13.

Relleno	Tamaño de partícula modal GCC, µm	Fibra d <sub>50</sub> , µm	% en peso de fibra en el producto
Control GCC de 60-2 µm	2,72	-	0
Ej 29 2500 kW	2,1	66,5	4,5
Ej 29 5000 kW	1,73	26	4,7
Ej 30 3750 kW	1,61	65	11,7
Ej 30 5000 kW	1,41	42	11,7

## Ejemplo 31

- evaluación de la lámina de prueba

Las muestras obtenidas en los Ejemplos 29 y 30 se compararon en un estudio de lámina de prueba. El relleno de control fue el mismo mármol triturado de 60 % <2 µm usado en los experimentos de trituración. La pulpa huésped para estos rellenos se preparó a partir del mismo lote de Botnia RM90 batido a un CSF de 520 cm<sup>3</sup>. El auxiliar de retención fue Percol 292 (Ciba) añadido al 0,06 % en peso sobre los sólidos totales de la materia prima. Se prepararon láminas de prueba a 80 gm<sup>-2</sup> y se ensayaron para determinar la resistencia a la rotura y a la tracción, el volumen, la porosidad Bendtsen, la reflectancia a 457 nm (brillo ISO) y la opacidad. Se obtuvieron tres cargas y los resultados (Tabla 14) se interpolaron a un nivel de carga de 30 % en peso.

**Tabla 14. Resultados de la lámina de prueba**

Relleno	Índice de rotura Nm g <sup>-1</sup>	Índice de tracción Nm g <sup>-1</sup>	Porosidad de Bendtsen cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>	Volumen cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	Brillo F8	% de Opacidad F10
Sin relleno	57,6	59,8	757	1,57	86,8	74,1
Control GCC de 60-2 µm	13,0	18,5	1800	1,53	91,6	88,0
Ej 29 2500 kW	18,0	23,5	500	1,45	91,5	89,1
Ej 29 5000 kW	17,0	21,5	650	1,42	91,4	89,1
Ej 30 3750 kW	24,0	27,5	130	1,40	91,4	90,2
Ej 30 5000 kW	25,0	27,5	130	1,38	91,3	90,2

Los resultados anteriores muestran que las cargas cotrituradas dan mayor resistencia, menor porosidad y mayor opacidad sin detrimento del brillo, todas propiedades deseables. Mediante el uso de rellenos del Ejemplo 30 que contienen 11,7 % de fibra cotriturada, el aumento de resistencia es suficiente para permitir que la carga de relleno aumente desde % en peso mediante el uso de relleno GCC estándar a 40 % en peso sin pérdida de resistencia a la rotura.

#### Ejemplo 32

Se pesaron 321 g de una suspensión al 72 % en peso de caolín de relleno (WP, Imerys) en un recipiente de trituración. Luego, se mezclaron 105,9 g de pulpa de pino kraft norteamericana sin blanquear en húmedo con un 10,9 % en peso de sólidos junto con 266 cm<sup>3</sup> de agua adicional. Se añadieron 1485 g de medio Carbolite 16/20 y la mezcla se trituró a 1000 rpm mediante el uso de una entrada de trabajo de 250 kWh/l expresada en mineral seco + pulpa. El contenido de fibra del producto seco después de la separación en un tamiz de 700 µm fue de 3,9 % en peso del mineral medido por ignición a 950 °C. El tamaño medio de partícula (d<sub>50</sub>) de la fibra se estimó en 83 µm mediante el uso de un Malvern Mastersizer.

#### Ejemplo 33

Se pesaron 206 g de una suspensión al 72 % en peso de caolín de relleno (WP, Imerys) en un recipiente de trituración. Luego, se mezclaron 108,7 g de pulpa de pino kraft norteamericana húmeda sin blanquear con un 10,9 % en peso de sólidos junto con 326 cm<sup>3</sup> de agua adicional. Se añadieron 1485 g de medio Carbolite 16/20 y la mezcla se trituró a 1000 rpm mediante el uso de una entrada de trabajo de 400 kWh/l expresada en mineral + pulpa. El contenido de fibra del producto seco después de la separación en un tamiz de 700 µm fue de 6,2 % en peso. El tamaño medio de partícula (d<sub>50</sub>) de la fibra se estimó en 95 µm mediante el uso de un Malvern Mastersizer.

La pulpa huésped para este estudio fue el mismo lote de pulpa de pino kraft norteamericano sin blanquear que se usó en los Ejemplos 32 y 33. Este se usó tal como se recibió del fabricante, con dilución en agua según fuera necesario. El auxiliar de retención fue Percol 292 (Ciba) añadido al 0,14 % en peso de los sólidos totales de la materia prima.

Las láminas de prueba se hicieron con un peso objetivo de 160 gm<sup>-2</sup> con una carga de relleno objetivo de 5 % en peso. Las láminas se prensaron dos veces y se secaron mediante el uso de un secador de tambor calentado y se acondicionaron durante 12 horas a 50 % de HR y 23 °C. Se usó una muestra de la lechada de caolín WP como control.

Las láminas se ensayaron para determinar la resistencia a la tracción y el contenido de arcilla mediante cenizas. Los resultados se muestran en la Tabla 15 más abajo:

**Tabla 15. Resultados de cartulina**

Relleno	Carga % en peso	Índice de tracción (Nm g <sup>-1</sup> )
Sin relleno	0	33,0
Control de WP	4,4	23,1
Ej 32	3,9	31,1
Ej 33	3,7	29,4

Los resultados anteriores muestran que el relleno de caolín cotriturado tiene un efecto de debilitamiento considerablemente menor que el caolín sin modificar en materias primas de cartón de recubrimiento a base de pulpa kraft sin blanquear.

#### 5 Ejemplo 34

Se remojaron 400 g de pulpa kraft de madera blanda blanqueada sin refinar en 20 litros de agua durante 6 horas, luego se vertió en un mezclador mecánico. La reserva obtenida se vertió luego en una batidora Valley de laboratorio y se refinó bajo carga durante 28 minutos para obtener una muestra de pulpas refinadas batidas a un refinado estándar canadiense (CSF) de 525 cm<sup>3</sup>.

Luego, la pulpa se deshidrató mediante el uso de un probador de consistencia (Testing Machines Inc.) para obtener una almohadilla de pulpa húmeda con entre 13 y 18 % en peso de sólidos. Esto luego se usó en experimentos de cotrituración como se detalla más abajo:

#### 15 Ejemplo 35

Se prepararon 750 g de caolín inglés seco (Intramax 60) en una suspensión al mezclar con 540 cm<sup>3</sup> de agua y 1,9 g de una solución al 40 % de dispersante de poliacrilato (Accumer 9300, Rohm & Haas). El pH se ajustó a 7 mediante el uso de NaOH y los sólidos finales fueron 57,2 % en peso. Luego, la suspensión se transfirió a un recipiente de trituración y se mezclaron 37,5 g secos de la pulpa húmeda preparada anteriormente (Ejemplo 34). El pH se ajustó a 9 con NaOH y se añadieron 1500 g de medio de trituración Carbolite 16/20. La mezcla se trituró durante 60 minutos con la adición de agua según fuera necesario para mantener la fluidez. Después de 60 minutos, la temperatura alcanzó los 55 °C. Luego, el producto triturado se separó del medio mediante el uso de un tamiz de apertura de 700 µm. La entrada de energía se midió a 147 kWh/t, los sólidos finales fueron 45,8 % en peso, pH 9,2 y el producto seco tenía un contenido de fibra de 4,95 % en peso expresado sobre el producto total. El tamaño de partícula modal del componente de fibra se midió mediante el uso de un Malvern Mastersizer a 44 µm (e.s.d).

#### 30 Ejemplo 36

Se pesaron 750 g secos de Intramax 60 en un recipiente de trituración como una suspensión al 57 % en peso como se preparó anteriormente (Ejemplo 34). Se añadieron 37,5 g secos de la pulpa húmeda y luego se ajustó el pH a 4,0 mediante el uso de ácido ortofosfórico al 10 %. Luego se añadieron 1500 g de medio Carbolite 16/20 y la mezcla se trituró durante 60 minutos, después de lo cual la temperatura había alcanzado 54 °C. La entrada de trabajo fue de 140 kWh/t. La suspensión se separó como antes y los sólidos finales fueron 42 % en peso. El pH fue de 5,3. El contenido de fibra del producto se midió al 4,0 % en peso. Sorprendentemente, el tamaño de partícula modal del componente de fibra se midió mediante el uso de un Malvern Mastersizer a 0,50 µm (e.s.d), casi un orden de magnitud más fino que a pH 9. Esta inesperada observación sugiere que la trituración en condiciones ácidas es mucho más eficaz que en condiciones alcalinas.

#### 40 Ejemplo 37

Se colocaron 750 g de harina de mármol seca en un recipiente de trituración con 400 cm<sup>3</sup> de agua y se molió durante 57 minutos con una entrada de trabajo de 120 kWh/t. Se demostró que el producto tenía 58 % en peso de partículas e.s.d de < 2 µm, por Sedigraph. Luego, se mezclaron 37,5 g secos de pulpa húmeda (como se preparó en el Ejemplo 34) y se continuó la trituración durante 2 horas más con la adición de 800 cm<sup>3</sup> más de agua y el consumo de 313 kWh/t más. La temperatura final fue 74 °C, sólidos 37,4 % en peso y el contenido de fibra del producto seco después de la separación en un tamiz de 700 µm fue 4,4 % en peso. El tamaño de partícula modal de la fibra se estimó en 50 µm mediante el uso de un Malvern Mastersizer.

#### 50 Ejemplo 38

Se mezclaron 750 g secos de Optical HB (PCC escalenoédrico) como una suspensión al 34 % de sólidos con 37 g de peso seco de pulpa húmeda (como se preparó en el Ejemplo 34) y se añadieron 200 cm<sup>3</sup> de agua y 1500 g de medio Carbolite 16/20. La mezcla se molió durante 1 hora, mediante el uso de 154 kWh/t. La temperatura final fue de 53 °C y, después de la separación del medio, la suspensión tenía un contenido de sólidos de 41 % en peso y el producto seco tenía un contenido de fibra de 5,3 % en peso. El tamaño de partícula modal del componente de fibra fue de entre 100 y 200 µm por Malvern Mastersizer.

#### 60 Ejemplo 39

- estudio de papel de periódico

Estos rellenos se compararon además en un estudio de lámina de prueba. La pulpa huésped para estos rellenos se preparó al derramar una muestra de pulpa termomecánica del norte de Europa. Dado que la pulpa recibida tenía un CSF de 50 cm<sup>3</sup>, no se realizó ningún refinado adicional. El auxiliar de retención fue Percol 292 (Ciba) añadido al 0,02

% en peso sobre los sólidos totales de la materia prima. Se prepararon láminas de prueba a 50 g<sup>m</sup>-2 y se ensayaron para determinar la resistencia a la rotura y a la tracción, el volumen, la porosidad Bendtsen, la reflectancia a 457 nm (brillo ISO) y la opacidad. Se obtuvieron tres cargas y los resultados (ver Tabla 16) se interpolan a un nivel de carga de 10 % en peso.

Estos resultados muestran que los rellenos cotriturados, especialmente con Intramax, dan una mayor resistencia y una porosidad reducida, todas propiedades deseables, en comparación con los rellenos de control. El brillo y la opacidad solo se reducen ligeramente. Con Intramax, el aumento de la resistencia es suficiente para permitir que la carga de relleno se incremente de 0 % en peso a al menos 8 % en peso con relleno cotriturado sin pérdida de resistencia. El papel relleno tendría menor porosidad, y mayor brillo y opacidad.

**Tabla 16. Resultados de la hoja de prueba: papel de periódico, carga de relleno al 10% en peso**

Relleno	Índice de rotura Nm g <sup>-1</sup>	Índice de tracción Nm g <sup>-1</sup>	Porosidad de Bendtsen cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>	Volumen cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	Brillo F8	% de Opacidad F10
Sin relleno	26,4	41,6	63	1,95	71,1	81,6
Control Intramax	20,5	38,0	60	1,87	72,7	85,7
Ej 35	24,0	41,0	46	1,84	71,8	85,2
Ej 36	24,5	40,0	46	1,85	71,5	85,4
Control GCC	19,0	32,0	98	1,95	75,3	86,8
Ej 37	20,0	35,5	88	1,93	74,8	86,5
Control OC HB	19,9	33,3	153	2,00	75,7	87,6
Ej 38	21,0	35,5	90	1,93	75,8	88,0

#### Ejemplo 40

- estudio de papel de revista supercalandrado

Se llevó a cabo un estudio de lámina de prueba mediante el uso de la misma pulpa que en el estudio de papel de periódico. Las láminas de tiempo se prepararon a 55 g<sup>m</sup>-2, con cargas de relleno que cubrían el intervalo de 30 a 40 % en peso. Debido a las cargas más altas, la dosis de auxiliar de retención se incrementó a 0,07 % en peso de Percol 292. Las láminas de prueba se probaron para determinar la resistencia a la rotura y a la tracción, el volumen, la porosidad Bendtsen, la reflectancia a 457 nm (brillo ISO) y la opacidad. Se obtuvieron tres cargas y los resultados (ver Tabla 17) se interpolan a un nivel de carga de 32 % en peso.

**Tabla 17. Resultados de la lámina de prueba: revista SC, 32 % en peso de carga de relleno**

Relleno	Índice de rotura Nm g <sup>-1</sup>	Índice de tracción Nm g <sup>-1</sup>	Porosidad de Bendtsen cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>	Volumen cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	Brillo F8	% de Opacidad F10
Sin relleno	25,6	45,2	59	1,95	70,4	82,3
Control Intramax	11,0	18,4	71	1,66	76,2	91,4
Ej 35	13,4	22,0	58	1,63	76,1	91,4
Ej 36	12,2	22,5	57	1,61	75,9	91,4
Control GCC	11,1	17,2	210	1,74	79,8	89,9
Ej 37	12,0	19,7	150	1,73	79,8	90,0

Estos resultados muestran que se obtienen una mayor resistencia, una menor porosidad y un brillo y opacidad similares mediante el uso de rellenos cotriturados. En el caso de Intramax, la carga podría aumentarse desde 30 % en peso hasta al menos 36 % en peso sin pérdida de resistencia, con porosidad reducida y brillo y opacidad aumentados.

#### Ejemplo 41

- estudio de lámina de prueba

La pulpa huésped para este estudio fue un lote de pulpa de madera blanda kraft química blanqueada que se vertió con una consistencia del 2 % y se batió en una batidora Valley hasta obtener un CSF de 520 cm<sup>3</sup>. El auxiliar de retención fue Percol 292 (Ciba) añadido al 0,02 % en peso sobre los sólidos totales de la materia prima.

Se prepararon dos juegos de láminas mediante el uso de carbonato de calcio precipitado escalenoédrico (HB óptico, Imerys) a niveles de carga de 25 % en peso (Conjunto A) y 32 % en peso (Conjunto B). Se preparó un conjunto adicional de láminas (Conjunto C) con una carga de 25 % en peso de HB óptico + 7 % en peso de GCC cotriturado del Ejemplo 37, de modo que la carga total fue de 32 % en peso. Se preparó un conjunto de control (Conjunto D) con una carga de 25 % en peso de HB óptico + 7 % en peso de un GCC estándar de 60 % < 2 µm. Se preparó un conjunto final (Conjunto E) mediante el uso de una mezcla 50/50 de HB óptico y GCC cotriturado del Ejemplo 37 de modo que la carga total fue de 31 % en peso.

Se prepararon láminas de prueba a 80 gm<sup>-2</sup>, se prensaron dos veces, y se secaron mediante el uso de un secador de tambor calentado y se acondicionaron durante 12 horas a 50 % de HR y 23 °C. Las láminas se ensayaron en cuanto a resistencia a la tracción, volumen, porosidad Bendtsen, reflectancia a 457 nm (brillo ISO) y opacidad. Los resultados se muestran en la Tabla 16 más abajo:

Estos resultados muestran que el relleno de GCC cotriturado puede usarse para aumentar aún más la carga de relleno de las láminas rellenas de PCC con una menor pérdida de resistencia que si solo se usara PCC. A cargas más altas, las propiedades ópticas se mantienen y la porosidad se reduce sin una pérdida importante de volumen.

**Tabla 16. Resultados de recarga de PCC**

Relleno	Índice de tracción Nm g <sup>-1</sup>	Porosidad de Bendtsen cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>	Volumen cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	Brillo F8	% de Opacidad F10 (80 gm <sup>-2</sup> )
Sin relleno	66,6	213	1,50	84,0	73,8
Conjunto A 25,3 % de HB óptico	29,4	1131	1,63	90,0	89,4
Conjunto B 31,7 % de HB óptico	21,6	1420	1,62	90,8	90,7
Conjunto C 32,5 % de OHB + Ej 37	25,0	992	1,57	90,8	90,8
Conjunto D 31,6 % OHB + Control GCC	24,0	1123	1,58	90,8	90,6
Conjunto E 30,9 % de 50/50 OCB/Ej 37	26,2	824	1,53	90,5	90,2

#### Ejemplo 41

Las muestras se prepararon mediante el uso de un molino de medio agitado vertical de laboratorio equipado con un recipiente de trituración cilíndrico sin deflectores de diámetro interno - 14,5 cm. El molino estaba equipado con un impulsor vertical que tenía un eje de sección transversal circular de 1,8 cm de diámetro. El eje estaba equipado con 4 brazos impulsores dispuestos en una configuración en X en la parte inferior del eje. Los brazos del impulsor eran de sección transversal circular y 1,8 cm de diámetro y tenían 6,5 cm de largo desde la línea central del eje hasta la punta.

El medio de trituración (Carbolite, Carbo Ceramics Inc., Estados Unidos) tenía un tamaño de malla de 16/20 y un peso específico de 2,7.

El carbonato de calcio molido (GCC) (Intracarb 60, IMERYS Minerals, Bélgica) tenía un tamaño de partícula sedígrafo de 60 % < 2 µm.

La pulpa se blanqueó con madera blanda kraft (Botnia Pine RM90) batida a un CSF de 520 cm<sup>3</sup>.

Las trituraciones de laboratorio se basaron en 1,5 kg de medio de trituración, concentración en volumen del medio (MVC), nivel de pulpa de 5 % en peso de sólidos totales, entrada de energía de 2500 kWm de pulpa y velocidad del impulsor de 1000 rpm. Los triturados se realizaron en modo de lotes en un intervalo de niveles de sólidos.

Al final de cada trituración, se retiró la cámara de trituración del molino y se eliminó el contenido. Luego, el medio de trituración se separó del producto externo al molino.

Las condiciones para cada trituración y las propiedades del producto resultante se muestran más abajo en la Tabla 17. La viscosidad 8100 es la viscosidad medida en un viscosímetro Brookfield (Brookfield Viscometers Ltd, Brookfield Technical Center, Stadium Way, Harlow, Essex CM19 5GX, Inglaterra) a 100 rpm.

**Tabla 17.**

Muestra	Sólidos de molienda (% en peso)	Viscosidad B100 (mPas)	Contenido de pulpa (% en peso)	Fibra d <sub>50</sub> (µm)	Tamaño de partícula de fibra modal (µm)	Pendiente de la fibra	Ensayo de aumento de rotura de papel de filtro (% de aumento en la rotura)
1	35	9600	4,6	87	89	30	20
2	27,5	4500	4,6		96	28	17
3	22,5	1850	4,3	138	259	28	17
4	17,5	950	4,1	205	352	31	12
5	12,5	330	3,6	203	409	30	15

Estos datos indican:

- La muestra producida con los mayores sólidos de trituración tiene: la viscosidad más alta, el contenido de pulpa más alto, el tamaño de MFC más fino y el ensayo de aumento de rotura de papel de filtro más alto (mejor).
- Las muestras producidas con niveles más bajos de sólidos de molienda tienen menor viscosidad, menor contenido de pulpa, tamaño de MFC más grueso y ensayos de menor aumento de rotura del papel de filtro.
- Todas las muestras tienen una viscosidad alta en comparación con los productos GCC típicos, donde las viscosidades B100 de < 200 mPas son típicas

#### Ejemplo 42

Se intentó producir un producto cotriturado en un SMD a escala completa equipado con un tamiz estándar de 250 µm (www.metso.com). El medio de trituración, GCC y pulpa fueron los mismos que en el Ejemplo 41 excepto que la pulpa no estaba refinada. La carga del medio de trituración fue de 5 toneladas. Las condiciones de operación también fueron similares a las usadas en el Ejemplo 41; 50 % MVC, nivel de pulpa de 5 % en peso de sólidos totales, entrada de energía 2500 kWh/t de pulpa y una variedad de rpm del impulsor para dar una velocidad de punta similar a la del molino de laboratorio. Los triturados se realizaron en modo de circuito abierto continuo.

Inicialmente, se intentó triturar al 35 % en peso de sólidos totales como en el Ejemplo 41. Sin embargo, no fue posible producir ningún producto en estas condiciones. El producto de alta viscosidad no fluiría a través del tamiz y fuera del molino. En cambio, el material se acumula en el molino. Los sólidos de trituración se redujeron a menos de 20 % en peso para obtener un flujo aceptable a través del molino y los productos en estas condiciones no mostraron las mismas mejoras en el rendimiento en papel como se ve con la trituración de sólidos mayores.

Por ejemplo, la Muestra 1 en el Ejemplo 41 se produjo en una trituración por lotes de laboratorio (50 % MVC, nivel de pulpa de 5 % de sólidos totales, entrada de energía 2500 kWh/t de pulpa y velocidad del impulsor de 1000 rpm) a 35 % de sólidos. Las muestras 6 y 7 se produjeron en un SMD a escala completa equipado con un tamiz estándar de 250 µm en condiciones similares excepto que los sólidos se redujeron a < 20 % para lograr un flujo a través del molino.

**Tabla**

ID de Muestra	Tamaño de partícula de fibra modal (µm)	Carga de relleno para índice de rotura de 20 Nm/g
1	89	28
6	194	24
7	264	23,5
Intracarb 60	-	20



Estos datos muestran

- Tanto el laboratorio como el MFC producido a gran escala permitieron mayores cargas de relleno en comparación con el control.
- Sin embargo, el MFC producido en la trituración por lotes de laboratorio al 35 % de sólidos tenía un pico máximo de fibra más fino y permitía una carga de relleno más alta que la muestra producida en un SMD donde los sólidos debían reducirse para permitir un flujo a través del molino NB
- No fue posible operar el SMD en condiciones de alto contenido de sólidos.

#### Ejemplo 43

Las muestras se prepararon mediante el uso de un molino de medio agitado vertical a escala piloto equipado con un recipiente de trituración cilíndrico de diámetro interno - 87 cm. El molino estaba equipado con un impulsor vertical que tenía un eje de sección transversal circular. El eje estaba equipado con 4 brazos impulsores dispuestos en una configuración en X en la parte inferior del eje. Los brazos del impulsor eran de sección transversal circular y tenían una longitud de 30 cm desde la línea central del eje hasta la punta.

La trituradora se hizo funcionar en modo de lotes. El GCC y la pulpa eran los mismos que en el Ejemplo 41. Los ensayos se realizaron al 50 % de MVC y 39 % de sólidos con un nivel de pulpa de 5 % de los sólidos totales. Las rpm de la trituradora fueron 285. La pulpa estaba sin batir. Se realizaron dos conjuntos de ensayos. El primero usó un medio de trituración 16/20 como en el Ejemplo 41 y el segundo medio de 3 mm con la misma densidad. La fibra  $d_{50}$  y tamaño de partícula mineral modal para ambos ensayos se muestran en la Tabla X.

Tabla

Entrada de energía (kWh/t)	Fibra $d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )		Tamaño de partícula mineral modal ( $\mu\text{m}$ )	
	16/20	3 mm	16/20	3 mm
3750	73	61	1,61	1,94
5000	42	44	1,42	1,83
7500	15	27	1,01	1,61
10 000	8	16	0,80	1,37

Estos datos muestran que el comportamiento de la trituración de la fibra fue similar con medios más gruesos, especialmente en las entradas de energía más bajas. Sin embargo, la trituración de minerales se redujo significativamente mediante el uso de medios más gruesos.

#### Ejemplo 44

Estos ensayos se realizaron en la misma trituradora piloto que se usó en el Ejemplo 43. El GCC y la pulpa eran los mismos que en los Ejemplos 41 y 42

Se preparó una muestra en modo de lotes en las siguientes condiciones y con pulpa sin batir. Sólidos totales 10 %, pulpa como porcentaje de sólidos totales 20 %; MVC 50 %; 285 rpm; medios de 3 mm; entrada de energía 3500 kWh/t de pulpa. La muestra resultante (muestra 8) tenía una fibra  $d_{50}$  de 102  $\mu\text{m}$

En otros ensayos se usaron las mismas condiciones pero en este caso la trituradora se configuró en modo de recirculación por lotes con un tamiz de 250  $\mu\text{m}$ . Los caudales fueron inaceptables debido a la alta viscosidad del producto y no se obtuvo producto.

En un ensayo adicional se preparó una muestra con la trituradora configurada en modo de recirculación por lotes y se usó un tamiz de 1 mm y se obtuvo un alto caudal de 60 l/min. La muestra resultante (muestra 9) tenía una fibra  $d_{50}$  de 107  $\mu\text{m}$ .

Las dos muestras se usaron en una evaluación de lámina de prueba mediante el uso del mismo procedimiento que en el Ejemplo 42. Los resultados se resumen en la Tabla X.

**Tabla X.**

ID de Muestra	Configuración	Fibra d <sub>50</sub> (µm)	Carga de relleno para el 30 % de rotura sin relleno
8	Lote	102	54
9	Lote de recirculación	107	50
Intracarb 60	-	-	26

Estos datos muestran que el uso de medios gruesos y, por tanto, tamices gruesos permite la preparación de un producto cotriturado en una configuración discontinua (o continua) recirculante comercialmente viable, a pesar de la alta viscosidad del producto.

#### Ejemplo 45

Los ensayos se realizaron en un molino de torre a escala piloto (Hosokawa Alpine modelo ANR 250). Este es un molino vertical de medios agitados con una cámara de trituración cilíndrica sin deflectores y un eje impulsor vertical equipado con una serie de discos de rotor impulsor a lo largo de su longitud. El molino está lleno aproximadamente en dos tercios con medios de trituración. En operación, el alimento ingresa al molino por la parte inferior y pasa a través de la zona de trituración antes de subir a una zona inactiva donde los medios de trituración comienzan a sedimentar lejos del producto. Luego, el producto sale del molino a través de una rueda clasificadora que sirve para retener cualquier medio de trituración adicional dentro del molino.

Se preparó un producto cotrituración en una configuración continua de circuito abierto bajo las siguientes condiciones y con pulpa sin batir. Sólidos totales 12,4 % en peso; pulpa como porcentaje de sólidos totales 20 %; MVC promedio 22 %; 500 rpm; medios de 2-2,5 mm de un peso específico de aproximadamente 6; entrada de energía 3200 kWh/t de pulpa. El caudal en el molino 1,7 l/min

Los intentos iniciales de funcionar en estas condiciones no tuvieron éxito ya que el medio de trituración se trasladó al producto. (Un intento anterior mediante el uso de 1 mm de medio falló también debido al arrastre de papel).

Subsecuentemente, se preparó una adición de agua de aproximadamente 1 l/min inmediatamente antes de la rueda clasificadora lo que reduce los sólidos del producto que sale del molino a 8,1 % en peso. En estas condiciones, todos los medios se retuvieron en el molino.

La muestra resultante (muestra 10) tenía una fibra d<sub>50</sub> de 145 µm y un tamaño de partícula modal de fibra de 89 µm y se evaluó en una evaluación de lámina de prueba mediante el uso del mismo procedimiento que en el Ejemplo 42. Los resultados se resumen en la Tabla X.

**Tabla X.**

ID de Muestra	Configuración	Fibra d <sub>50</sub> (µm)	Tamaño de partícula de fibra modal (µm)	Carga de relleno para el 30 % de rotura sin relleno
10	Molino de torre con medio denso grueso y adición de agua antes del clasificador	145	89	49
Intracarb 60	-	-		25

Estos datos muestran que el uso de medios densos gruesos y la adición de agua inmediatamente antes de la rueda clasificadora en un molino de torre permiten la preparación de cotriturados en una configuración comercialmente viable a pesar de la alta viscosidad del producto.

#### Ejemplo 46

Las muestras se preparan mediante el uso de un molino de medio agitado vertical de laboratorio equipado con un recipiente de trituración cilíndrico sin deflectores de diámetro interno - 14,5 cm. El molino está equipado con un impulsor vertical que tiene un eje de sección transversal circular de 1,8 cm de diámetro. El eje está equipado con 4 brazos impulsores dispuestos en una configuración en X en la parte inferior del eje. Los brazos del impulsor tienen una sección transversal circular y un diámetro de 1,8 cm y una longitud de 6,5 cm desde la línea central del eje hasta la punta.

El medio de molienda (Carbolite, Carto Ceramics Inc., Estados Unidos) es un tamiz de tamaño 16/20 que tiene un peso específico de 2,7.

La pulpa es madera blanda kraft blanqueada (Botnia Pine RM90) batida a un CSF de 520 cm<sup>3</sup>.

Los triturados de laboratorio se basan en 1,5 kg de medio de trituración, 50 % de concentración en volumen del medio (MVC) que puede variar, los niveles de pulpa cubren el intervalo de consistencia hasta el 10 % en peso, las entradas de energía de hasta 20 000 kWh/t de pulpa son investigados mediante el uso de una velocidad del impulsor de 1000 rpm. Los triturados se realizan en modo de lotes en una variedad de niveles de sólidos.

Al final de cada trituración, la cámara de trituración se retiraría del molino y se retira el contenido. El medio de trituración se separa del producto externo al molino.

Los productos MFC se caracterizan por tamaño de partícula mediante el uso de un dispositivo de dispersión de luz Malvern, para viscosidad B100 mediante el uso de un viscosímetro Brookfield (Brookfield Viscometers Ltd, Brookfield Technical Center, Stadium Way, Harlow, Essex CM19 5GX, Inglaterra) a 100 rpm y el desempeño del papel evaluado mediante el uso del ensayo de aumento de rotura del papel de filtro y el método de lámina de prueba del Ejemplo 7, excepto que no se usa relleno o de lo contrario el relleno es Intracarb 60 (Imerys, Bélgica).

La expectativa es que el MFC producido proporcione más ensayos de rotura de papel de filtro y láminas de prueba más fuertes. Se prevé que una mayor consistencia y un procesamiento de mayor energía favorezcan un MFC más fino y que haya un tamaño de MFC óptimo para el rendimiento de resistencia del papel. Es probable que el rendimiento óptimo se obtenga de la manera más eficiente al procesar con alta consistencia.

#### Ejemplo 47

Las muestras se preparan mediante el uso de un molino de medio agitado vertical a escala piloto equipado con un recipiente de trituración cilíndrico de 87 cm de diámetro interno. El molino está equipado con un impulsor vertical que tiene un eje de sección transversal circular. El eje está equipado con 4 brazos impulsores dispuestos en una configuración en X en la parte inferior del eje. Los brazos del impulsor tienen una sección transversal circular y una longitud de 30 cm desde la línea central del eje hasta la punta.

La trituradora funciona en modo por lotes. La pulpa es la misma que en el Ejemplo 46. Los ensayos se realizan en condiciones optimizadas del Ejemplo 46. Las rpm de la trituradora son aproximadamente 285. La pulpa está sin batir. Se realizan dos conjuntos de ensayos. El primero utiliza medios de trituración 16/20 como en el Ejemplo 46 y el segundo medio de 3 mm con la misma densidad.

El MFC producido se caracteriza y evalúa mediante el uso del método del Ejemplo 46.

Se prevé que ambos medios de trituración darían un psd de MFC similar y que estas muestras de MFC permitirían la producción de láminas de prueba con mayor resistencia

#### Ejemplo 48

Los ensayos se realizan en el mismo molino piloto que se usó en el Ejemplo 42.

La pulpa es la misma que en el Ejemplo 45. El medio de trituración es de 3 mm.

Se prepara una muestra de MFC en modo de lotes en las condiciones optimizadas del Ejemplo 45. Se determinarán las propiedades psd de MFC de la muestra resultante.

En otra prueba se utilizarían las mismas condiciones pero en este caso la trituradora estaría configurada en modo de recirculación por lotes con un tamiz de 250 µm. Los caudales probablemente serían inaceptables debido a la alta viscosidad del producto y no se obtendría ningún producto.

En un ensayo adicional, se prepara una muestra con la trituradora configurada en modo de recirculación por lotes y se usa un tamiz de 1 mm y se espera un alto caudal.

El MFC producido se caracteriza y evalúa mediante el uso del método del Ejemplo 45.

Se espera que los datos muestren que el uso de medios gruesos y, por tanto, tamices gruesos permitan la preparación de psd de MFC fino con alta consistencia y baja energía en una configuración de lote (o continuo) recirculante, comercialmente viable, a pesar de la alta viscosidad del producto.

#### Ejemplo 49

Los ensayos se realizan en un molino de torre a escala piloto (Hosokawa Alpine modelo ANR 250). Este es un molino vertical de medios agitados con una cámara de trituración cilíndrica sin deflectores y un eje impulsor vertical equipado con una serie de discos de rotor impulsor a lo largo de su longitud. El molino está lleno aproximadamente

en dos tercios con medios de trituración. En operación, la alimentación ingresa al molino por la parte inferior y pasa a través de la zona de trituración antes de ascender a una zona inactiva donde el medio de trituración comienza a sedimentar lejos del producto. Luego, el producto sale del molino a través de una rueda clasificadora que sirve para retener cualquier medio de trituración adicional dentro del molino.

5 Se prepara una muestra de MFC en una configuración continua de circuito abierto en las condiciones optimizadas del Ejemplo 46 y con pulpa sin batir. Se usan medios de molienda de 2-2,5 mm de peso específico de aproximadamente 6. Se usarán entradas de energía en el intervalo de 2000-15 000 kWh/t de pulpa.

10 Se espera que los intentos iniciales de funcionar en estas condiciones no tengan éxito debido a que el medio de trituración se transfiere al producto debido a la alta viscosidad del MFC.

Posteriormente se hace una adición de agua inmediatamente antes de la rueda clasificadora lo que reduce los sólidos del producto que sale del molino a un nivel donde el medio no es arrastrado.

15 En estas condiciones, todos los medios se retienen en el molino.

El MFC producido se caracteriza y evalúa mediante el uso del método del Ejemplo 46.

20 La muestra resultante tendrá un psd de fibra fina. Las evaluaciones en láminas de prueba indicarán que el MFC producido proporcionó aumentos en la resistencia a la rotura de las láminas.

Estos datos indican que el uso de medios densos gruesos y la adición de agua inmediatamente antes de la rueda clasificadora en un molino de torre permiten la preparación de MFC en una configuración comercialmente viable a pesar de la alta viscosidad del producto.

25

## REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar una suspensión acuosa que comprende celulosa microfibrilada y material inorgánico particulado, el método que comprende una etapa de microfibrilación de un sustrato fibroso que comprende celulosa en un ambiente acuoso en presencia de un material inorgánico particulado mediante cotrituración del material inorgánico particulado con el sustrato fibroso que comprende celulosa en un proceso de trituración autógena en ausencia de un medio de trituración, en donde el contenido de sólidos inicial es de al menos 4 % en peso a al menos 40 % en peso, de los cuales al menos 2 % en peso a al menos 20 % en peso es sustrato fibroso que comprende celulosa, en donde la cantidad de material inorgánico particulado y pulpa de celulosa en la mezcla a triturar puede variar en una relación de aproximadamente 99,5:0,5 a aproximadamente 0,5:99,5, en base al peso seco del material inorgánico particulado y la cantidad de fibra seca en la pulpa, en donde el material inorgánico particulado tiene una distribución de tamaño de partículas, medida por una máquina Malvern Mastersizer S, de modo que al menos aproximadamente el 10 % en volumen de las partículas tienen un e.s.d de menos de 2 µm en base al peso seco del material inorgánico particulado, en donde el proceso de trituración se realiza en una trituradora tamizada con un aporte total de energía por tonelada de fibra seca en el sustrato fibroso que comprende celulosa de menos de 10 000 kWh.t<sup>-1</sup>, y en donde la celulosa microfibrilada tiene una pendiente de la fibra de 20 a 50, en donde la pendiente de la fibra se define de acuerdo con la fórmula 1

$$\text{pendiente de la fibra} = 100 \times (d_{30}/d_{70}) \quad (1)$$

y en donde la suspensión resultante comprende hasta aproximadamente el 50 % en peso de celulosa microfibrilada en base al peso seco total de material inorgánico particulado y el contenido de fibra seca del sustrato fibroso que comprende celulosa.

2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material inorgánico particulado actúa como un agente de microfibrilación.
3. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde el triturador tamizado es un detrito del medio agitado.
4. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde el ambiente acuoso durante la molienda comprende además aditivos seleccionados de dispersantes, biocidas, auxiliares de suspensión, sal(es), almidón, carboximetilcelulosa, carboximetilcelulosa anfótera, polímeros, agentes oxidantes, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo y sus derivados, y enzimas que degradan la madera.
5. Un método de acuerdo con la reivindicación 4, en donde los aditivos se seleccionan de almidón o carboximetilcelulosa o polímeros.
6. Un método de acuerdo con la reivindicación 5, en donde los aditivos facilitan la interacción de fibras y material inorgánico particulado.
7. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde el material inorgánico particulado es:
  - (i) un carbonato o sulfato de metal alcalinotérreo, tal como carbonato de calcio, carbonato de magnesio, dolomita, yeso, una arcilla de kandita hidratada tal como caolín, halloysita o arcilla de bolas, una arcilla de kandita anhidra (calcinada) tal como metacaolín o caolín completamente calcinado, talco, mica, perlita o tierra de diatomeas, o sus combinaciones; o
  - (ii) carbonato de calcio o caolín o sus mezclas.
8. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde la trituración se realiza en uno o más recipientes de trituración.
9. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde: (i) el sustrato fibroso que comprende celulosa y material inorgánico particulado, está presente en el ambiente acuoso con un contenido de sólidos inicial de al menos aproximadamente 4 % en peso, de los cuales al menos aproximadamente 2 % en peso es un sustrato fibroso que comprende celulosa, por ejemplo, en donde el contenido de sólidos inicial es al menos 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; o (ii) al menos aproximadamente el 5 % en peso del contenido de sólidos inicial es un sustrato fibroso que comprende celulosa, por ejemplo, al menos aproximadamente el 10 % en peso, o al menos aproximadamente el 15 % en peso o al menos aproximadamente el 20 % en peso del contenido de sólidos inicial es un sustrato fibroso que comprende celulosa.

10. Una suspensión acuosa que puede obtenerse mediante un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde la celulosa microfibrilada tiene una pendiente de la fibra de 20 a 50, en donde la pendiente de la fibra se define de acuerdo con la fórmula 1

$$5 \quad \text{pendiente de la fibra} = 100 \times (d_{30}/d_{70}), \quad (1)$$

10 en donde la cantidad de material inorgánico particulado y pulpa de celulosa en la mezcla a triturar puede variar en una relación de aproximadamente 99,5:0,5 a aproximadamente 0,5:99,5, en base al peso seco del material inorgánico particulado y la cantidad de fibra seca en la pulpa, en donde el material inorgánico particulado es un carbonato o sulfato de metal alcalinotérreo, tal como carbonato de calcio, carbonato de magnesio, dolomita, yeso, una arcilla de kandita hidratada tal como caolín, halloysita o arcilla de bolas, una arcilla de kandita anhidra (calcinada) tal como metacaolín o caolín completamente calcinado, y en donde la suspensión acuosa comprende hasta aproximadamente 50 % en peso de celulosa microfibrilada en base al peso seco total de material inorgánico particulado y el contenido de fibra seca del sustrato fibroso que comprende celulosa.

11. Una composición de fabricación de papel, producto de papel o recubrimiento de papel preparado a partir de lo que comprende la suspensión acuosa de la reivindicación 10.

- 20 12. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9, o la suspensión acuosa de acuerdo con la reivindicación 11, en donde la celulosa microfibrilada tiene un  $d_{50}$  de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 500  $\mu\text{m}$  medido por dispersión de luz láser.

**Figura 1**

