

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 467 694**

51 Int. Cl.:

D21C 9/00 (2006.01)

D21H 11/18 (2006.01)

D21H 17/67 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2010 E 10161166 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2014 EP 2386682**

54 Título: **Proceso para la fabricación de materiales estructurados usando geles de celulosa nanofibrilares**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.06.2014

73 Titular/es:

**OMYA DEVELOPMENT AG (100.0%)
Baslerstrasse 42
4665 Oftringen, CH**

72 Inventor/es:

**GANE, PATRICK A.C.;
SCHENKER, MICHEL;
SUBRAMANIAN, RAMJEE y
SCHOELKOPF, JOACHIM**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 467 694 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

Proceso para la fabricación de materiales estructurados usando geles de celulosa nanofibrilares

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de materiales estructurados así como a los materiales estructurados obtenidos mediante este procedimiento.

- 5 En muchos campos técnicos, se usan mezclas de materiales para controlar o mejorar determinadas propiedades de un producto. Estas mezclas de materiales pueden estar, por ejemplo, en forma de mezclas sueltas, o en forma de estructuras compuestas.

10 Un material compuesto es básicamente una combinación de dos o más materiales, cada uno de los cuales mantiene sus propias propiedades distintivas. El material resultante tiene características que no son propias de los componentes aislados. Lo más comúnmente, los materiales compuestos poseen tienen una fase libre, que es continua, denominada matriz, y una fase dispersa, no continua, que se denomina refuerzo. Algunos otros ejemplos de materiales compuestos básicos incluyen hormigón (cemento mezclado con arena y materia inerte), hormigón armado (barras de acero integradas en el hormigón) y fibra de vidrio (filamentos de vidrio en una matriz de resina).

15 Las siguientes son algunas de las razones por las que se seleccionan materiales compuestos para determinadas aplicaciones:

- Elevada razón de resistencia con respecto al peso (elevada resistencia a la tracción a baja densidad)
- Elevada resistencia a la deformación plástica
- Elevada resistencia a la tracción a altas temperaturas
- Elevada dureza

20 Normalmente, los materiales de refuerzo son resistentes, mientras que la matriz suele ser un material dúctil o duro. Si el material compuesto se diseña y se fabrica correctamente, combina la resistencia del refuerzo con la dureza de la matriz para conseguir una combinación de propiedades deseables que no están disponibles en ninguno de los materiales convencionales individuales. Por ejemplo: los materiales compuestos de polímero/cerámica poseen un módulo más grande que el componente de polímero pero no son tan quebradizos como el material cerámico.

25 Dado que el material de refuerzo es de suma importancia para el mecanismo de aumento de la resistencia de un material compuesto, conviene clasificar los materiales compuestos de acuerdo con las características del refuerzo. Se utilizan comúnmente las tres categorías siguientes:

- a) "reforzado con fibras", donde la fibra es el principal componente que soporta las cargas.
- b) "reforzado con partículas", donde la carga se reparte entre la matriz y las partículas.
- 30 c) "reforzado por dispersión", donde la matriz es el principal componente que soporta las cargas.
- d) "materiales compuestos estructurales", donde las propiedades dependen de los constituyentes y del diseño geométrico.

35 Generalmente, la resistencia del material compuesto depende principalmente de la cantidad, de la disposición y del tipo de refuerzo con fibras (o partículas) en la resina. Además, el material compuesto a menudo está formulado con cargas y aditivos que cambian los parámetros de procesamiento o de rendimiento.

Por tanto, en la técnica anterior, se conoce generalmente la combinación de diferentes materiales para obtener materiales que tienen propiedades modificadas o que pueden controlar determinadas propiedades de un material sobre los que se aplican, y existe una necesidad continua para tales materiales del control a medida de las características del material, así como con respecto a su rentabilidad y conformidad medioambiental.

40 Un importante campo a este respecto es la producción de material estructurado y de sus propiedades.

Un ejemplo de material estructurado es el papel, en cuya fabricación se combinan varios materiales diferentes, cada uno de los cuales puede influir positiva o negativamente en las propiedades de los otros componentes o en el papel final.

Uno de los grupos de aditivos más comunes en el campo de la fabricación y del acabado del papel son las cargas, que tienen varias funciones ventajosas en el papel. Por ejemplo, las cargas se usan por motivos de opacidad o para aportar una superficie más lisa mediante el relleno de los espacios vacíos entre las fibras.

5 Sin embargo, existen limitaciones con respecto a la cantidad de las cargas que pueden añadirse al papel, dado que el aumento de las cantidades de carga en el papel convencional conduce a una relación inversa entre la resistencia y las propiedades ópticas.

Por tanto, el papel convencional puede contener una determinada cantidad de cargas, pero si el contenido en carga es demasiado elevado, las propiedades mecánicas del papel disminuirán de forma significativa.

10 Se han propuesto varios enfoques para mejorar esta relación y para producir un papel altamente cargado que presente buenas propiedades ópticas así como mecánicas, pero aún existe una necesidad de procedimientos de fabricación del papel que permitan un contenido en carga más elevado del que se utiliza comúnmente sin deteriorar de manera esencial la resistencia del papel.

15 Buscando métodos para controlar las propiedades de los materiales estructurados o de productos que contengan tales materiales estructurados se encontró que pueden ser útiles geles celulósicos nanofibrilares que contienen carbonato cálcico.

La celulosa es el componente estructural de la pared de las células primarias de las plantas verdes y es el compuesto orgánico más común de la Tierra. Presenta un elevado interés para muchas aplicaciones e industrias.

20 La pasta de celulosa como materia prima procede de la madera o de brotes de plantas como el cáñamo, el lino y la manila. Las fibras de la pasta están compuestas principalmente por celulosa y otros componentes orgánicos (hemicelulosa y lignina). Las macromoléculas de celulosa (compuestas por moléculas de β -D-glucosa con enlaces 1-4 glucosídicos) están unidas entre sí mediante puentes de hidrógeno para formar lo que se denomina una fibrilla primaria (micela) que tiene dominios cristalinos y amorfos. Varias fibrillas primarias (en torno a 55) forman lo que se denomina una microfibrilla. En torno a 250 de estas microfibrillas forman una fibrilla.

25 Las fibrillas están dispuestas en diferentes capas (que pueden contener lignina y/o hemicelulosa) para formar una fibra. Las fibras individuales también están unidas entre sí con lignina.

30 Cuando se refinan las fibras mediante la aplicación de energía, se fibrilan al romperse las paredes de las células y se separan en tiras unidas, es decir, en fibrillas. Si se prolonga esta rotura para separar las fibrillas del cuerpo de la fibra, se liberan las fibrillas. La descomposición de las fibras en microfibrillas se denomina "microfibrilación". Este procedimiento puede prolongarse hasta que no queden fibras y permanezcan solamente fibrillas de tamaño (grosor) nanométrico.

35 Si el procedimiento continúa y descompone estas fibrillas en fibrillas cada vez más pequeñas, estas se convierten finalmente en fragmentos de celulosa o geles nanofibrilares. Dependiendo de hasta dónde llegue esta última etapa, algunas nanofibrillas pueden quedar entre los geles nanofibrilares. La descomposición en fibrillas primarias puede denominarse "nanofibrilación", en la que puede haber una transición homogénea entre los dos regímenes. Las fibrillas primarias forman un gel (red metaestable de fibrillas primarias) en un entorno acuoso que puede denominarse "gel nanofibrilar". Puede considerarse que el gel formado por las nanofibrillas contiene nanocelulosa.

Los geles nanofibrilares son deseables porque suelen contener fibrillas muy finas, que se considera que están constituidas en parte por nanocelulosa, mostrando un mayor potencial de unión consigo mismas, o con cualquier otro material presente, que las fibrillas que no son tan finas o que no presentan una estructura nanocelulósica.

40 Los geles de celulosa nanofibrilares se conocen por la solicitud de patente europea n.º 09 156 703.2 no publicada. Sin embargo, no existen enseñanzas con respecto a sus efectos sobre los materiales estructurados.

Ahora se ha encontrado que tales geles de celulosa nanofibrilares pueden ser útiles en la producción y en el control de los materiales estructurados, especialmente de sus propiedades mecánicas.

45 Por tanto, el problema anterior se resuelve mediante un procedimiento para la fabricación de materiales estructurados, que se caracteriza por las etapas siguientes:

- a) proporcionar fibras de celulosa;
- b) proporcionar al menos una carga y/o pigmento;

- c) combinar las fibras de celulosa de la etapa a) y la al menos una carga y/o pigmento de la etapa b);
- d) fibrilar las fibras de celulosa en presencia de al menos una carga y/o pigmento hasta que se forme un gel;
- e) proporcionar fibras adicionales no fibriladas;
- f) combinar el gel de la etapa d) con las fibras de la etapa e).

5 La celulosa nanofibrilar en el contexto de la presente invención significa fibras que se descomponen al menos parcialmente en fibrillas primarias. Si estas fibrillas primarias se encuentran en un entorno acuoso, se forma un gel (red metaestable de fibrillas primarias considerada en el límite de fineza para ser esencialmente nanocelulosa), que se denomina "gel nanofibrilar", en el que hay una transición homogénea entre las nanofibras y el gel nanofibrilar, comprendiendo geles nanofibrilares que contienen un grado variable de nanofibrillas, todos los cuales están
10 comprendidos por el término geles de celulosa nanofibrilares de acuerdo con la presente invención.

A este respecto, la fibrilación en el contexto de la presente invención significa cualquier procedimiento que descompone predominantemente las fibras y fibrillas a lo largo de su eje longitudinal dando como resultado la disminución del diámetro de las fibras y fibrillas, respectivamente.

15 De acuerdo con el procedimiento de la presente invención, la fibrilación de las fibras de celulosa en presencia de al menos una carga y/o pigmento proporciona un gel de celulosa nanofibrilar. La fibrilación se realiza hasta que se forma el gel, en la que en que se verifica lo formación del gel mediante la monitorización de la viscosidad dependiendo de la velocidad de cizallamiento. Tras el aumento gradual de la velocidad de cizallamiento, se obtiene una curva determinada que refleja una disminución de la viscosidad. Si posteriormente se reduce gradualmente la velocidad de cizallamiento, la viscosidad aumenta de nuevo, pero los valores correspondientes a lo largo de al
20 menos parte del intervalo de velocidad de cizallamiento al aproximarse el cizallamiento a cero son menores que cuando se aumenta la velocidad de cizallamiento, que se expresa gráficamente mediante una histéresis evidente cuando se representa la viscosidad frente a la velocidad de cizallamiento. Tan pronto como se observa este comportamiento, se forma un gel de celulosa nanofibrilar de acuerdo con la presente invención. Pueden extraerse más detalles con respecto a la producción del gel de celulosa nanofibrilar, de la solicitud de patente europea n.º 09
25 156 703 no publicada.

Las fibras de celulosa que pueden usarse en el procedimiento de la presente invención pueden estar contenidas como tal en pastas naturales, químicas, mecánicas, quimicomecánicas, termomecánicas. Son especialmente útiles las pastas seleccionadas del grupo que comprende pasta de eucalipto, pasta de píceas, pasta de pino, pasta de haya, pasta de cáñamo, pasta de algodón, pasta de bambú, bagazo, y mezclas de las mismas. En una realización,
30 todo o parte de esta fibra de celulosa puede proceder de una etapa del reciclaje de un material que comprende fibras de celulosa. Por tanto, la pasta también puede ser pasta reciclada y/o destintada.

En principio, el tamaño de las fibras de celulosa no es crítico. Generalmente cualquier fibra disponible comercialmente y que pueda ser procesada en el dispositivo usado para su fibrilación es útil en la presente invención. Dependiendo de su origen, las fibras de celulosa pueden tener una longitud de desde 50 mm hasta
35 0,1 µm. Tales fibras, así como aquellas que tienen una longitud de preferiblemente de 20 µm a 0,5 µm, más preferiblemente desde 10 mm hasta 1 mm, y normalmente desde 2 hasta 5 mm, pueden usarse de manera ventajosa en la presente invención, en la que también pueden ser útiles fibras más largas y más cortas.

Para el uso en la presente invención, es ventajoso que las fibras de celulosa de la etapa a) se proporcionen en forma de suspensión, especialmente una suspensión acuosa. Preferiblemente, tales suspensiones tienen un
40 contenido en sólidos de desde el 0,2 hasta el 35% en peso, más preferiblemente del 0,25 al 10% en peso, incluso más preferiblemente del 0,5 al 5% en peso, especialmente del 1 al 4% en peso, y lo más preferiblemente del 1,3 al 3% en peso, por ejemplo el 1,5 % en peso.

Las fibras no fibriladas adicionales de la etapa e) se seleccionan preferiblemente de las fibras de celulosa tal como se definieron anteriormente. Sin embargo, también pueden usarse de manera ventajosa otros materiales fibrosos
45 como fibras no fibriladas adicionales en el procedimiento de la presente invención.

La al menos una carga y/o pigmento se selecciona del grupo que comprende carbonato cálcico precipitado (PCC); carbonato cálcico molido (GCC) natural; carbonato cálcico con modificación superficial; dolomía; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satino; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos; y mezclas de los mismos. Se prefieren especialmente carbonato cálcico precipitado, que puede tener una estructura de cristal vaterita, calcita o aragonita,
50 y/o carbonato cálcico molido natural, que se selecciona de mármol, caliza y/o tiza.

En una realización especial, puede ser ventajoso el uso de carbonato cálcico precipitado prismático, escalenoédrico o romboédrico ultrafino discreto.

La(s) carga(s) y/o pigmento(s) pueden proporcionarse en forma de polvo, aunque se añaden preferiblemente en forma de suspensión, tal como una suspensión acuosa. En este caso, el contenido en sólidos de la suspensión no es crítico mientras se trate de un líquido bombeable.

5 En una realización preferida, las partículas de carga y/o pigmento de la etapa b) tienen un tamaño de partícula medio de desde 0,01 hasta 15 μm , preferiblemente de 0,1 a 10 μm , más preferiblemente de 0,3 a 5 μm , especialmente desde 0,5 hasta 4 μm y lo más preferiblemente de 0,7 a 3,2 μm , por ejemplo de 2 μm .

10 Para la determinación del tamaño de partícula medio d_{50} en peso, para las partículas que tienen un d_{50} superior a 0,5 μm , se usó un dispositivo Sedigraph 5100 de la compañía Micromeritics, EE.UU. La medición se realizó en una disolución acuosa de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ al 0,1% en peso. Las muestras se dispersaron utilizando un agitador de alta velocidad y ultrasonidos. Para la determinación del tamaño de las partículas medias en volumen para las partículas que tienen un $d_{50} \leq 500 \mu\text{m}$, se usó un dispositivo Malvern Zetasizer Nano ZS de la compañía Malvern, RU. La medición se realizó en una disolución acuosa de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ al 0,1% en peso. Las muestras se dispersaron utilizando un agitador de alta velocidad y ultrasonidos.

15 A la vista del efecto ventajoso de la adición de geles de celulosa nanofibrilares con respecto a las propiedades mecánicas del papel incluso con contenidos elevados de pigmento y/o carga, en una realización especialmente preferida, antes, durante o después de la adición de fibras adicionales en la etapa e), pero después de la etapa d) y antes de la etapa f), se añade al menos una carga y/o pigmento adicional.

20 Esta al menos una carga y/o pigmento adicional puede ser la misma carga y/o pigmento o una diferente de la etapa b), seleccionada del grupo que contiene carbonato cálcico precipitado (PCC); carbonato cálcico molido natural (GCC); carbonato cálcico con modificación superficial; dolomía; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satino; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos; y mezclas de los mismos. Se prefieren especialmente carbonato cálcico precipitado, que puede tener una estructura de cristal vaterita, calcita o aragonita, y/o carbonato cálcico molido natural, que puede seleccionarse de mármol, caliza y/o tiza.

25 En una realización especial, puede ser ventajoso el uso de carbonato cálcico precipitado prismático, escalenoédrico o romboédrico ultrafino discreto.

También esta(s) carga(s) y/o pigmento(s) adicional(es) pueden proporcionarse en forma de polvo, aunque se añaden preferiblemente en forma de suspensión, como una suspensión acuosa. En este caso, el contenido en sólidos de la suspensión no es crítico mientras se trate de un líquido bombeable.

30 Sin embargo, ha resultado ser especialmente ventajoso, que la al menos la carga y/o pigmento adicional sea un producto más bien fino en términos de tamaño de partícula, y de manera especialmente preferible comprenda al menos una fracción de partículas que tengan un diámetro medio d_{50} en el intervalo nanométrico, al contrario del/de los pigmento(s) y/o carga(s) utilizado(s) en la formación del gel, que son más bien gruesos.

35 Por tanto, se prefiere además que las partículas de la al menos una carga y/o pigmento adicional tengan un tamaño de partícula medio de desde 0,01 hasta 5 μm , preferiblemente de 0,05 a 1,5 μm , más preferiblemente de 0,1 a 0,8 μm y lo más preferiblemente de 0,2 a 0,5 μm , por ejemplo de 0,3 μm , donde el tamaño de las partículas se determina tal como se mencionó anteriormente.

40 Cualquiera de las cargas y/o pigmentos usados en la presente invención pueden asociarse con agentes dispersantes tales como aquellos seleccionados del grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de poli(ácidos carboxílicos) y/o sus sales o derivados, como ésteres basados en, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico; por ejemplo acrilamida o ésteres acrílicos tales como metacrilato de metilo, o mezclas de los mismos; polifosfatos de álcali, ácidos fosfónico, cítrico y tartárico, y sales o ésteres de los mismos; o mezclas de los mismos.

45 La combinación de las fibras y al menos una carga y/o pigmento de la etapa b) puede llevarse a cabo añadiendo la carga y/o pigmento a las fibras en una o varias etapas. Además, las fibras pueden añadirse a la carga y/o pigmento en una o varias etapas. La(s) carga(s) y/o pigmento(s) de la etapa b) así como las fibras de la etapa a) pueden añadirse en su totalidad o en porciones antes o durante la etapa de fibrilación. Sin embargo, se prefiere la adición antes de la fibrilación.

Durante el procedimiento de fibrilación, puede cambiar el tamaño de la(s) carga(s) y/o pigmento(s) así como el tamaño de las fibras.

50 Preferiblemente, la razón en peso de las fibras con respecto a la(s) carga(s) y/o pigmento(s) de la etapa b) según el peso seco es de desde 1:33 hasta 10:1, más preferiblemente de 1:10 a 7:1, aún más preferiblemente de 1:5 a 5:1,

normalmente de 1:3 a 3:1, especialmente de 1:2 a 2:1 y lo más preferiblemente de 1:1,5 a 1,5:1, por ejemplo de 1:1.

La dosificación de la carga y/o pigmento en la etapa b) puede ser crítica. Si hay demasiada carga y/o pigmento, esto puede influir en la formación del gel. Por tanto, si no se observa la formación de gel en una combinación específica, puede ser necesario reducir la cantidad de carga y/o pigmento.

- 5 Además, en una realización, la combinación se almacena durante de 2 a 12 horas, preferiblemente de 3 a 10 horas, más preferiblemente de 4 a 8 horas, por ejemplo 6 horas, antes de su fibrilación, ya que esto da como resultado idealmente el hinchamiento de las fibras facilitando la fibrilación.

10 El hinchamiento de las fibras puede facilitarse mediante almacenamiento a un pH elevado, así como mediante la adición de disolventes de celulosa tales como por ejemplo etilendiamina de cobre (II), dimetilacetamina de hierro-sodio-tartrato o litio-cloro, o mediante cualquier otro método conocido en la técnica.

La fibrilación se lleva a cabo por medio de cualquier dispositivo útil para la misma. Preferiblemente, el dispositivo es un homogeneizador. También puede ser un molino de fricción ultrafina tal como un dispositivo Supermasscolloider de Masuko Sangyo Co. Ltd, Japón, o uno de los descritos en los documentos US 6.214.163 o US 6.183.596.

15 Cualquiera de los homogeneizadores disponibles comercialmente es adecuado para en uso en la presente invención, especialmente los homogeneizadores de alta presión, en los que las suspensiones se comprimen a una presión elevada a través de una apertura estrecha, que puede comprender una válvula, y se descargan desde la apertura estrecha a alta presión contra una superficie de impacto dura directamente enfrente de la apertura estrecha, reduciendo de este modo el tamaño de la partícula. La presión puede generarse mediante una bomba, como una bomba de pistón, y la superficie de impacto puede comprender una anilla de impacto alrededor de la
20 apertura de la válvula anular. Un ejemplo de un homogeneizador que puede usarse en la presente invención es el dispositivo Ariete NS2006L de GEA Niro Soavi. Sin embargo, entre otros, también pueden usarse otros homogeneizadores, tales como los de la Serie APV Gaulin, la Serie HST HL o la Serie Alfa Laval SHL.

Además, pueden usarse ventajosamente en la presente invención dispositivos tales como los molinos de fricción ultrafina, por ejemplo un dispositivo Supermasscolloider.

- 25 El material estructurado puede producirse mezclando el gel de celulosa nanofibrilar y fibras no fibriladas adicionales, así como, opcionalmente, carga y/o pigmento adicional, y posteriormente extrayendo agua de la combinación para formar una estructura básica como por ejemplo una hoja de papel básica.

30 A este respecto, puede usarse generalmente cualquier método usado comúnmente para extraer agua conocido por el experto en la técnica, tal como por ejemplo, el secado térmico, el secado por presión, el secado por vacío, el secado por congelación o el secado en condiciones supercríticas. La etapa de extracción de agua puede llevarse a cabo en dispositivos bien conocidos tal como en una prensa de filtrado, por ejemplo tal como se describe en los ejemplos. Generalmente, pueden aplicarse otros métodos bien conocidos en el campo del moldeado de sistemas acuosos para obtener los materiales compuestos de la invención.

35 En una realización especial, las fibras no fibriladas adicionales pueden proporcionarse en la forma de una estructura de fibras preformada como una red de fibras y para combinar esta estructura con el gel, así como, opcionalmente, con más carga y/o pigmento, dando como resultado el recubrimiento al menos parcial de la estructura de fibras por medio del gel.

Generalmente, el material estructurado, así como cualquier capa de la estructura de fibras, por ejemplo la red de fibras y el gel, pueden tener grosores variables a este respecto.

- 40 Al variar el grosor de los materiales estructurados, y opcionalmente, de las diferentes capas del material estructurado resultante se permite controlar las propiedades del material así como las del producto en el que se aplica el material.

45 Por tanto, el material estructurado según la presente invención puede ser tan fino como una película, puede tener un grosor como el que se encuentra normalmente en los papeles convencionales, pero también puede ser tan grueso como tableros, e incluso puede tener la forma de bloques compactos, entre otros dependiendo de la razón entre las fibras y el gel.

50 Por ejemplo, en la producción de papel, resulta ventajoso que el material estructurado y las capas del mismo, respectivamente, sean más bien finos. Por tanto, se prefiere que la capa de fibra tenga un grosor de 0,02 mm a 0,23 mm, y que una o más capas de gel tengan un grosor de 0,005 mm a 0,15 mm, en las que el grosor total del material estructurado sea de 0,05 mm a 0,25 mm.

Con respecto a las aplicaciones en papel, se ha encontrado que la combinación del gel nanofibrilar celulósico con las fibras para la formación de papel tiene una influencia considerable sobre las propiedades del papel con respecto a la cantidad de carga.

Por tanto, es una realización especialmente preferida que el material estructurado sea papel.

- 5 A este respecto, es necesaria la adición de sólo una cantidad mínima de gel celulósico nanofibrilar. La cantidad de gel celulósico nanofibrilar en aplicaciones de papel expresadas por el contenido de celulosa del gel en relación con las fibras no fibriladas adicionales (según peso seco/seco) puede ser de aproximadamente el 0,5 al 20% en peso, preferiblemente del 1 al 15% en peso, del 2 al 10% en peso, del 3 al 6% en peso, por ejemplo el 5% en peso.

- 10 Por tanto, es posible formar una hoja de papel que contenga el gel en el papel de base y/o en una capa que recubre la red de fibras dando como resultado estructuras en capa de geles y fibras que forman papel.

Los papeles, que pueden fabricarse y mejorarse con respecto a un aumento de la cantidad de carga mediante el procedimiento de la presente invención son papeles que se seleccionan preferiblemente de, pero sin limitarse a papeles para la imprenta y la escritura, así como para periódicos y otros usos.

Además, mediante el procedimiento de la presente invención incluso es posible introducir carga en papel tisú.

- 15 Por tanto, mediante el procedimiento de la presente invención se logra un uso más eficaz de las fibras de baja calidad. Mediante la adición de gel celulósico nanofibrilar para las composiciones de fabricación básicas que contienen fibras incapaces de conferir resistencia al producto final a base de fibras, puede mejorarse la resistencia del papel.

- 20 Con respecto al contenido total de carga y/o pigmento en el papel, se prefiere especialmente que la carga y/o pigmentos estén presentes en una cantidad de desde el 1% hasta el 60% en peso, preferiblemente desde el 5% hasta el 50% en peso, más preferiblemente desde el 10% hasta el 45% en peso, aún más preferiblemente desde el 25% hasta el 40% en peso, especialmente desde el 30 hasta el 35% en peso según el peso seco del material estructurado.

- 25 El uso de los geles de celulosa nanofibrilares tal como se definieron anteriormente para la producción de material estructurado es un aspecto adicional de la invención, en el que el gel se combina con fibras no fibriladas adicionales y se extrae el agua de la combinación resultante.

Otro aspecto de la presente invención es el material estructurado obtenido mediante el procedimiento según la invención, o mediante el uso de geles de celulosa nanofibrilares para la producción de material estructurado tal como se mencionó.

- 30 Debido a sus propiedades de resistencia mecánica, los geles de celulosa nanofibrilares pueden usarse ventajosamente en aplicaciones como materiales compuestos, plásticos, pinturas, caucho, hormigón, cerámica, paneles, carcasas, láminas y películas, recubrimientos, perfiles de extrusión, adhesivos, alimentos o en aplicaciones para la cicatrización de heridas.

- 35 Las figuras descritas a continuación y los ejemplos y experimentos sirven para ilustrar la presente invención y no deben restringirla de ninguna manera.

Descripción de las figuras

La figura 1 muestra una comparación de hojas de papel de la técnica anterior y según la invención que contienen GCC como carga con respecto a las longitudes de ruptura.

- 40 La figura 2 muestra una comparación de hojas de papel de la técnica anterior y según la invención que contienen GCC como carga con respecto al estiramiento de ruptura.

La figura 3 muestra una comparación de hojas de papel de la técnica anterior y según la invención que contienen GCC como carga con respecto al índice de tensión.

La figura 4 muestra una comparación de hojas de papel de la técnica anterior y según la invención que contienen GCC como carga con respecto al módulo de elasticidad.

- 45 La figura 5 muestra una comparación de hojas de papel de la técnica anterior y según la invención que contienen GCC como carga con respecto a la longitud de rasgado.

La figura 6 muestra una comparación de hojas de papel de la técnica anterior y según la invención que contienen GCC como carga con respecto al vínculo interno.

La figura 7 muestra una comparación de hojas de papel de la técnica anterior y según la invención que contienen GCC como carga con respecto a la opacidad.

5 La figura 8 muestra una comparación de hojas de papel de la técnica anterior y según la invención que contienen GCC como carga con respecto a la dispersión.

La figura 9 muestra una comparación de hojas de papel de la técnica anterior y según la invención que contienen GCC como carga con respecto a la absorbencia.

10 La figura 10 muestra una comparación de hojas de papel de la técnica anterior y según la invención que contienen GCC como carga con respecto a la resistencia del aire.

La figura 11 muestra una comparación de hojas de papel de la técnica anterior y según la invención que contienen PCC como carga con respecto a las longitudes de ruptura.

La figura 12 muestra una comparación de hojas de papel de la técnica anterior y según la invención que contienen PCC como carga con respecto al estiramiento de ruptura.

15 La figura 13 muestra una comparación de hojas de papel de la técnica anterior y según la invención que contienen PCC como carga con respecto al índice de tensión.

La figura 14 muestra una comparación de hojas de papel de la técnica anterior y según la invención que contienen PCC como carga con respecto al rasgado.

20 La figura 15 muestra una comparación de hojas de papel de la técnica anterior y según la invención que contienen PCC como carga con respecto a la resistencia del vínculo interno.

La figura 16 muestra una comparación de hojas de papel de la técnica anterior y según la invención que contienen PCC como carga con respecto a la opacidad.

La figura 17 muestra una comparación de hojas de papel de la técnica anterior y según la invención que contienen PCC como carga con respecto a la dispersión de la luz.

25 La figura 18 muestra una comparación de hojas de papel de la técnica anterior y según la invención que contienen PCC como carga con respecto a la permeabilidad del aire.

La figura 19 muestra una comparación de hojas de papel de la técnica anterior y según la invención que contienen PCC como carga con respecto a la aspereza Bendtsen.

Ejemplos

30 En el contexto de la presente invención, se usan los siguientes términos:

– contenido en sólidos [% en peso] significa la totalidad de sólidos, es decir, cualquier material no volátil (en este caso esencialmente pasta/celulosa y carga)

35 – contenido en sólidos celulósicos [% en peso] significa la fracción de material celulósico con respecto a la masa total sola, es decir, la pasta antes de la fibrilación, o la nanocelulosa después de la fibrilación. El valor puede calcularse usando el contenido en sólidos global y la relación de carga con respecto a pasta.

– Niveles de adición (razones) de geles en las composiciones (por ejemplo hojas de papel): Cualquier porcentaje debe entenderse como % en peso del contenido celulósico seco (véase anteriormente) con respecto a la masa total de la composición (la hoja de papel representa el 100% en peso).

40 – La densidad, el grosor y el volumen se determinaron según la norma ISO 534, se determinó el gramaje según la norma ISO 536, se llevó a cabo el control climatológico según la norma ISO 187:1997.

1. Gel de celulosa nanofibrilar con cargas GCC convencionales

Material

Carga (gel):

- Omyacarb[®] 1 AV (OC 1 AV) (polvo seco)

- Omyacarb[®] 10 AV (OC 10 AV) (polvo seco)

5 Ambos disponibles de Omya AG; Polvo fino de carbonato cálcico, fabricado a partir de mármol blanco de gran pureza; el tamaño de partícula medio d_{50} en peso es de 1,7 a 10 μm respectivamente, medido mediante el dispositivo Mastersizer X de Malvern.

- Hydrocarb[®] 60 AV (HC 60 AV) (producto disperso)

10 disponible de Omya AG: Carbonato cálcico molido natural (mármol), seleccionado, microcristalino, forma de partículas romboédrica de gran fineza en forma de una suspensión espesa dispersada previamente. El tamaño de partícula medio d_{50} en peso es de 1,6 μm , medido mediante el dispositivo Sedigraph 5100. Sólidos en suspensión = 78% en peso.

Pasta (gel):

Placas de pino secadas, brillo: 88,19%, decoloradas TCF

15 Eucalipto secado, brillo: 88,77%, decolorado TCF

Pino no secado, brillo: 88,00%

Carga (hojas de papel):

- Hydrocarb[®] HO – ME (producto disperso)

20 disponible de Omya AG; carbonato cálcico molido natural (mármol), seleccionado, microcristalino, con partículas de forma romboédrica de gran fineza en forma de una suspensión espesa dispersada previamente (contenido en sólidos del 62% en peso); el tamaño de partícula medio d_{50} en peso es de 0,8 μm medido mediante el dispositivo Sedigraph 5100.

Pasta (hojas de papel):

- 80% en peso de fibras cortas (abedul) / 20% en peso de fibras largas (pino), refino: 23°SR (Brillo: 88,53%)

25 Ayuda a la retención:

Polyimin 1530 (disponible de BASF)

Formación del gel

30 Se procesaron los geles con un molino de fricción ultrafina (Supermasscolloider de Masuko Sangyo Co. Ltd, Japón (Modelo MKCA 6-2) con piedras de carburo de silicio instaladas que tienen una clase de grano de 46 (tamaño del grano 297 - 420 μm). Se ajustó el punto 0 dinámico tal como se describe en el manual adquirido del proveedor (el punto cero se define en el punto de toque de las piedras, de modo que el espacio entre las piedras sea de 0 mm). Se estableció la velocidad del molino de rotación a 1500 rpm.

35 Se prepararon las suspensiones que van a fibrilarse tal como sigue: se dividieron 80 g de la pasta de la placa seca en trozos de 40 x 40 mm y se añadieron 3920 g de agua del grifo. En el caso en el que se usó pasta húmeda, se mezclaron 800 g de pasta (contenido en sólidos: el 10% en peso) con 3200 g de agua del grifo.

Se agitó cada una de las suspensiones en un cubo de 10 dm^3 a 2000 rpm usando un disco disolvente con un diámetro de 70 mm. Se agitaron las suspensiones se agitaron durante al menos 10 minutos a 2000 rpm.

40 En primer lugar, se disgregó la pasta haciéndola pasar dos veces por el molino con un espacio de piedra abierto (0 μm). A continuación, se estrechó el espacio de piedra hasta -200 μm para fibrilar la pasta en dos pasadas. Se añadió la carga (según la tabla 1) a esta suspensión de pasta fibrilada, y se molió esta mezcla haciéndola circular tres veces

con un espacio de piedra de -300 a -400 μm .

Tabla 1:

Muestra	Relación en peso (seco/seco) de carga:pasta	Carga	Pasta	Contenido en sólidos celulósico [% en peso]
A	2:1	OC 10 AV	Pino, secado	2
B	3:1	OC 10 AV	Pino, secado	2
C	3:1	OC 1 AV	Pino, húmedo	2
D	3:1	OC 10 AV	Pino, húmedo	2
E	2:1	HC 60 AV	Pino, secado	2
F	10:1	OC 1 AV	Pino, secado	2

Formación de la hoja de papel

- 5 Se diluyen 60 g en peso seco de una pasta de madera y fibras compuesta del 80% en peso de abedul y el 20% en peso de pino, con un valor de SR de 23^o y la cantidad correspondiente de gel nanocelulósico (véase la tabla 2) en 10 dm³ de agua del grifo. Se añade la carga (Hydrocarb[®] HO-ME) en una cantidad tal que se obtenga el contenido global deseado de carga en el peso final de papel (véase la tabla 2). Después de 15 minutos de agitación y tras la adición del 0,06% en peso seco con respecto al peso seco del papel, de una ayuda de retención de poliacrilamida, se forma una hoja con un gramaje de 80 g/m² usando un formador de hojas de papel de tipo Rapid-Köthen. Cada hoja se secó usando un secador de tipo Rapid-Köthen.

- 15 El contenido en carga se determina incinerando una cuarta parte de una hoja de papel seca en un horno mufla calentado hasta 570°C. Tras completarse la incineración, se transfieren los residuos a un desecador para enfriarlos. Cuando se alcanza la temperatura ambiente, se mide el peso del residuo y la masa se compara con el peso medido inicialmente de la cuarta parte de la hoja de papel seca.

Tabla 2:

Hoja de papel n.º	Peso básico [g/m ²]	Pasta [% en peso, seco/seco]	Cenizas (contenido total de carga) [% en peso]	Tipo de gel (según la tabla 1) [% en peso, seco/seco]					
				A	B	C	D	E	F
1 (comparativa)	80	80	20						
2 (comparativa)	80	70	30						
3 (invención)	80	67	30	3					
4 (invención)	80	64	30		6				
5 (invención)	80	44	50		6				
6 (invención)	80	67	30			3			
7 (invención)	80	41	50				9		
8 (invención)	80	67	30					3	
9 (invención)	80	67	30						3

Prueba de la hoja de papel

Habitualmente, la adición de cargas, aunque mejora las propiedades ópticas, posee un efecto bastante desestabilizador sobre las propiedades mecánicas de una hoja de papel.

5 Sin embargo, tal como puede deducirse a partir de los siguientes experimentos, las propiedades mecánicas de un papel que contiene gel son o bien comparables o bien mejores que las de las hojas de papel que no contienen el gel según la invención, incluso con contenidos de carga superiores, y con las mismas propiedades ópticas, o mejores. Además, las hojas de papel poseen una resistencia al aire significativamente superior, lo que representa una ventaja con respecto a la penetración de la tinta y a la impresión.

Se sometieron a prueba y se caracterizaron las hojas de papel tal como sigue:

10 1. Propiedades mecánicas

Se caracterizaron las propiedades mecánicas de las hojas de papel según la invención por su longitud de ruptura, su estiramiento a la ruptura, índice de tensión, módulo E, rasgado y vínculo interno.

15 Se determinaron la longitud de ruptura, el estiramiento a la ruptura, el índice de tensión y el módulo E (módulo de elasticidad) de las hojas de papel mediante la prueba de tensión según la norma ISO 1924-2. Se determinó el rasgado según la norma DIN 53115. Se determinó el vínculo según la norma SCAN-P80:98 / TAPPI T 541 om.

Tal como puede deducirse a partir de las figuras 1, 2, 3, 4, 5 y 6, los valores de longitud de ruptura, estiramiento a la ruptura, índice de tensión, módulo E y vínculo interno de las hojas de papel comparativas n.^{os} 1 y 2 disminuyen al aumentar el contenido en carga.

20 Al observar las hojas de papel de la invención, puede verse que cualquiera de las hojas de papel n.^{os} 3, 4, 6, 8 y 9 que contienen un 30% en peso de carga, pero gel adicional, tienen mejores propiedades de longitud de ruptura, estiramiento a la ruptura, índice de tensión, módulo E, rasgado y vínculo interno que la hoja de papel comparativa n.^o 2.

25 Incluso las hojas de papel n.^o 5 y 7 que contienen en una cantidad de tanto como el 50% en peso y gel según la invención tienen propiedades comparables o mejores de longitud de ruptura, estiramiento a la ruptura, índice de tensión, módulo E, rasgado y vínculo interno que las hojas de papel comparativas que tienen un contenido en carga mucho menor.

2. Propiedades ópticas

Se han caracterizado las propiedades ópticas de las hojas de papel según la invención por su opacidad, dispersión de la luz y absorción de la luz.

30 Se determinó la opacidad de las hojas de papel según la norma DIN 53146. Se determinaron la dispersión y la absorción según la norma DIN 54500.

Tal como puede deducirse de las figuras 7, 8 y 9, la opacidad (determinada como opacidad reducida al ramaje), la dispersión de la luz, y la absorción de la luz de las hojas de papel comparativas n.^{os} 1 y 2 aumentan al aumentar el contenido en carga.

35 Al observar las hojas de papel de la invención, puede verse que cualquiera de las hojas de papel n.^{os} 3, 4, 6, 8 y 9 que contienen un 30% en peso de carga, pero gel adicional, tienen unas propiedades de opacidad, dispersión de la luz y absorción de la luz comparables o mejores que la hoja de papel comparativa n.^o 2.

40 Las hojas de papel n.^{os} 5 y 7 que contienen carga en una cantidad de tanto como el 50% en peso y gel según la invención tienen propiedades mejores de opacidad, dispersión de la luz y absorción de la luz que las hojas de papel comparativas que tienen un menor contenido en carga.

3. Resistencia al aire

Se determinó la resistencia al aire según la norma ISO 5636-1/-3.

Tal como puede deducirse a partir de la figura 10, la resistencia al aire de las hojas de papel comparativas n.^{os} 1 y 2 es aproximadamente la misma o ligeramente superior cuando se aumenta el contenido en carga.

Al observar las hojas de papel de la invención, puede verse que cualquiera de las hojas de papel n.ºs 3, 4, 6, 8 y 9 que contienen un 30% en peso de carga, pero gel adicional, tienen una resistencia al aire significativamente mayor que la hoja de papel comparativa n.º 2.

5 A este respecto, las hojas de papel n.º 5 y 7 que contienen carga en una cantidad de tanto como el 50% en peso y gel según la invención tienen la mayor resistencia al aire.

2. Gel celulósico nanofibrilar con cargas PCC convencionales

Material

Carga (gel):

- Hydrocarb[®] 60 AV (HC 60 AV) (producto disperso)

10 disponible de Omya AG: carbonato cálcico molido natural (mármol), seleccionado, microcristalino, forma de partículas romboédrica de gran fineza en forma de una suspensión espesa dispersada previamente. El tamaño de partícula medio d_{50} en peso es de 1,6 μm , medido mediante el dispositivo Sedigraph 5100. Sólidos en suspensión = el 78%.

Pasta (gel):

15 Placas de pino secadas, brillo: 88,19%, decoloradas TCF

Eucalipto seco, brillo: 88,77%, decolorado TCF

Carga (hojas de papel):

- PCC (carbonato cálcico precipitado)

20 disponible de Omya AG; partícula de forma escalenoédrica con un d_{50} de 2,4 μm medido mediante el dispositivo Sedigraph 5100. Área de superficie: 3,2 m^2/g ; Sólidos en suspensión: 20% en peso; pH: 8.

Pasta (hojas de papel):

- 100% de eucalipto refinado a 30°SR (secuencia de decoloración TCF; brillo = 88,7%)

Ayuda a la retención:

Polyimin 1530 (disponible en BASF)

25 Formación del gel

30 Se procesaron los geles con un molino de fricción ultrafina (Supermasscolloider de Masuko Sangyo Co. Ltd, Japón (modelo MKCA 6-2) con piedras de carburo de silicio instaladas cuya clase de grano es de 46 (tamaño del grano 297 - 420 μm). Se ajustó el punto 0 dinámico tal como se describe en el manual adquirido del proveedor (el punto cero se define como el punto de toque de las piedras, de modo que el espacio entre las piedras sea de 0 mm). Se fijó velocidad del molino de rotación a 1500 rpm.

Se prepararon las suspensiones que van a fibrilarse tal como sigue: se dividieron 80 g de la pasta de la placa seca en trozos de 40 x 40 mm y se añadieron 3920 g de agua del grifo. Se sumergieron las placas de pasta en agua durante la noche. Al día siguiente, se agitaron las suspensiones en un cubo de 10 dm^3 a 2000 rpm usando un disco disolvente de 70 mm de diámetro. Se agitaron las suspensiones durante al menos 10 minutos a 2000 rpm.

35 En primer lugar, se disgregó la pasta haciéndola pasar dos veces por el molino con un espacio de piedra abierto (0 μm). A continuación, se estrechó el espacio de piedra hasta -200 μm para fibrilar la pasta en dos pasadas. Se añadió la carga (según la tabla 3) a esta suspensión de pasta fibrilada, y se molió esta mezcla haciéndola circular tres veces con un espacio de piedra de -300 a -400 μm .

Tabla 3:

Muestra	Razón en peso (seco/seco) de carga: pasta	Carga	Pasta	Contenido en sólidos celulósicos [% en peso]
G	2:1	HC-60 AV	Eucalipto, secado	2
H	2:1	HC-60 AV	Pino, secado	2

Formación de la hoja de papel

- 5 Se diluyeron 60 g en seco de una pasta de eucalipto con un valor de SR de 30^o, y la cantidad correspondiente de gel nanocelulósico (véase la tabla 4) en 10 dm³ de agua del grifo. Se añade la carga (PCC FS 270 ET) en una cantidad tal que se obtenga el contenido global deseado de carga en el peso final de papel (véase la tabla 4). Después de 15 minutos de agitación y tras la adición del 0,06% en peso seco, en relación con el peso seco del papel, de una ayuda de retención de poliacrilamida, se forma una hoja con un gramaje de 80 g/m² utilizando un formador de hojas de papel de tipo Rapid-Köthen. Cada hoja se prensa en húmedo durante 1 min a 0,42 bar y se seca utilizando un secador de tipo Rapid-Köthen.

- 15 Se determina el contenido en carga incinerando una cuarta parte de una hoja de papel seca en un horno mufla calentado hasta 570°C. Tras completarse la incineración, se transfieren los residuos a un desecador para enfriarlos. Cuando se alcanza la temperatura ambiente, se mide el peso del residuo y la masa se compara con el peso medido inicialmente de la cuarta parte de la hoja de papel seca.

Tabla 4:

Hoja de papel n.º	Peso básico [g/m ²]	Pasta [% en peso, seco/seco]	Cenizas (contenido total de carga) [% en peso]	Tipo de gel (según la tabla 3) [% en peso, seco/seco]	
				G	H
10 (comparativa)	80	80,00	20		
11 (comparativa)	80	75,00	25		
12 (comparativa)	80	70,00	30		
13 (comparativa)	80	65,00	35		
14 (invención)	80	75,38	23	1,62	
15 (invención)	80	70,44	28	1,56	
16 (invención)	80	65,50	33	1,50	
17 (invención)	80	62,03	35	2,97	
18 (invención)	80	74,39	24		1,61
19 (invención)	80	68,46	30		1,54
20 (invención)	80	63,52	35		1,48

Prueba de la hoja de papel

Al igual que en el caso de las hojas de papel que combinan el gel celulósico nanofibrilar con cargas GCC convencionales, se encontraron efectos comparables sobre las propiedades mecánicas, ópticas y de penetración e impresión cuando la carga añadida a las hojas de papel era una carga PCC convencional.

- 5 Por tanto, las propiedades mecánicas así como las propiedades de impresión y de penetración (expresadas por la permeabilidad al aire de las respectivas hojas de papel) podrían mejorarse significativamente con propiedades ópticas comparables.

Se sometieron a prueba y se caracterizaron las hojas de papel tal como sigue:

1. Propiedades mecánicas

- 10 Se caracterizaron las propiedades mecánicas de las hojas de papel según la invención por su longitud de ruptura, su estiramiento a la ruptura, índice de tensión, rasgado y vínculo interno.

Se determinaron la longitud de ruptura, el estiramiento a la ruptura y el índice de tensión de las hojas de papel mediante la prueba de tensión según la norma ISO 1924-2. Se determinó el rasgado según la norma DIN 53115. Se determinó el vínculo interno según la norma SCAN-P80:98 / TAPPI T 541 om.

- 15 Tal como puede deducirse a partir de las figuras 11, 12, 13, 14 y 15, los valores de longitud de ruptura, estiramiento a la ruptura, índice de tensión, rasgado y vínculo interno de las hojas de papel comparativas n.^{os} 10 y 13 disminuyen esencialmente con el aumento del contenido en carga.

- 20 Al observar las hojas de papel de la invención, puede verse que cualquiera de las hojas de papel n.^{os} 14 - 20 que contienen cantidades correspondientes de carga, pero gel adicional, tienen mejores propiedades de longitud de ruptura, estiramiento a la ruptura, índice de tensión, rasgado y vínculo interno que las hojas de papel comparativas correspondientes.

2. Propiedades ópticas

Se caracterizaron las propiedades ópticas de las hojas de papel según la invención por su opacidad y dispersión de la luz.

- 25 Se determinó la opacidad de las hojas de papel según la norma DIN 53146. Se determinó la dispersión de la luz según la norma DIN 54500.

Tal como puede deducirse a partir de las figuras 16 y 17, la opacidad y la dispersión de la luz de las hojas de papel comparativas n.^{os} 10 - 13 aumentan con el aumento del contenido en carga.

- 30 Al observar las hojas de papel de la invención, puede verse que cualquiera de las hojas de papel n.^{os} 14 - 20 que contienen cantidades correspondientes de carga, pero gel adicional, tienen propiedades comparables o mejores de opacidad y dispersión de la luz que las hojas de papel comparativas correspondientes.

3. Permeabilidad al aire

Se determinó la permeabilidad al aire según la norma ISO 5636-1 / -3.

- 35 Tal como puede deducirse a partir de la figura 18, la permeabilidad al aire de las hojas de papel comparativas n.^{os} 10 - 13 es aproximadamente la misma o ligeramente superior cuando se aumenta el contenido en carga.

Al observar las hojas de papel de la invención, puede verse que cualquiera de las hojas de papel n.^{os} 14 - 20 que contienen cantidades correspondientes de carga, pero gel adicional, tienen una permeabilidad al aire significativamente menor que las hojas de papel comparativas correspondientes.

4. Rugosidad de Bendtsen

- 40 Se determinó la rugosidad de Bendtsen según la norma ISO 8791-2.

Una baja rugosidad superficial es una ventaja para las propiedades de calandrado. Una rugosidad superficial menor significa que debe aplicarse menos presión para el calandrado.

5 Tal como puede deducirse a partir de la figura 18, la rugosidad de Bendtsen de las hojas de papel comparativas n.^{os} 10 - 13 disminuye con el aumento del contenido en carga. Sin embargo, al observar las hojas de papel de la invención, puede verse que cualquiera de las hojas de papel n.^{os} 14 - 20 que contienen cantidades correspondientes de carga, pero gel adicional, tienen una rugosidad de Bendtsen comparable o menor que las hojas de papel comparativas correspondientes, y aportan por tanto una rugosidad superficial baja.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de material estructurado, caracterizado por las etapas de:
- (a) proporcionar fibras de celulosa;
 - (b) proporcionar al menos una carga y/o pigmento;
 - 5 (c) combinar las fibras de celulosa de la etapa a) y la al menos una carga y/o pigmento de la etapa b);
 - (d) fibrillar las fibras de celulosa en presencia de la al menos una carga y/o pigmento hasta que no queden fibras y se forme un gel nanofibrilar de fibrillas sólo primarias en un entorno acuoso, en el que la formación del gel se verifica monitorizando la viscosidad de la mezcla que depende de la velocidad de cizallamiento, en el que la disminución de la viscosidad de la mezcla tras el aumento gradual de la velocidad de cizallamiento es más fuerte que el aumento de viscosidad correspondiente tras la posterior reducción gradual de la velocidad de cizallamiento a lo largo de al menos parte del intervalo de velocidad de cizallamiento a medida que el cizallamiento se aproxima a cero;
 - 10 (e) proporcionar fibras adicionales no fibriladas;
 - (f) combinar el gel de la etapa d) con las fibras de la etapa e).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque a la combinación de la etapa f) se le extrae agua durante la etapa de extracción de agua g).
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque las fibras de celulosa de las etapas a) y/o c) se seleccionan independientemente de tales contenidas en pastas seleccionadas del grupo que consiste en pasta de eucalipto, pasta de píceas, pasta de pino, pasta de haya, pasta de cáñamo, pasta de algodón, pasta de bambú, bagazo, así como la pasta reciclada y/o destintada y mezclas de las mismas.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las fibras de celulosa de la etapa a) se proporcionan en forma de suspensión, que tiene preferiblemente un contenido en sólidos del 0,2 al 35% en peso, más preferiblemente del 0,25 al 10% en peso, aún más preferiblemente del 0,5 al 5% en peso, especialmente del 1 al 4% en peso, y lo más preferiblemente del 1,3 al 3% en peso, por ejemplo el 1,5% en peso.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la carga y/o pigmento de la etapa b) se selecciona en el grupo que comprende carbonato cálcico precipitado (PCC); carbonato cálcico molido (GCC) natural; carbonato cálcico con modificación superficial; dolomía; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satino; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos; y mezclas de los mismos; y se selecciona preferiblemente del grupo de carbonato cálcico precipitado, que tiene una estructura de cristal vaterita, calcita o aragonita, especialmente carbonato cálcico precipitado prismático, escalenoédrico o romboédrico discreto ultrafino; seleccionándose el carbonato cálcico molido natural de mármol, caliza y/o tiza; y mezclas de los mismos.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las partículas de carga y/o pigmento de la etapa b) tienen un tamaño medio de 0,01 a 15 μm , preferiblemente de 0,1 a 10 μm , más preferiblemente de 0,3 a 5 μm , especialmente de desde 0,5 hasta 4 μm y lo más preferiblemente de 0,7 a 3,2 μm , por ejemplo 2 μm .
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque antes, durante o después de la adición de fibras adicionales en la etapa e), pero después de la etapa d) y antes de la etapa f), se añade al menos una carga y/o pigmento adicional, que se selecciona preferiblemente del grupo que comprende carbonato cálcico precipitado; carbonato cálcico molido natural; carbonato cálcico con modificación superficial; dolomía; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satino; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos; y mezclas de los mismos; y se selecciona preferiblemente del grupo de carbonato cálcico precipitado, que tiene una estructura de cristal vaterita, calcita o aragonita, especialmente carbonato cálcico precipitado prismático, escalenoédrico o romboédrico discreto ultrafino; seleccionándose el carbonato cálcico molido natural de mármol, caliza y/o tiza; y mezclas de los mismos.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque las partículas de la al menos una carga y/o pigmento adicional tienen un tamaño de partícula medio de desde 0,41 hasta 5 μm , preferiblemente de 0,05 a 1,5 μm , más preferiblemente de 0,1 a 0,8 μm , y lo más preferiblemente de 0,2 a 0,5 μm , por ejemplo 0,3 μm .
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la carga y/o pigmento de la etapa b) y/o la al menos una carga y/o pigmento adicional se asocia con agentes dispersantes

- seleccionados del grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de poli(ácidos carboxílicos) y/o sus sales o derivados tales como ésteres basados en, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico; por ejemplo acrilamida o ésteres acrílicos tales como metacrilato de metilo, o mezclas de los mismos; polifosfatos de álcali, ácidos fosfónico, cítrico y tartárico, y las sales o los ésteres de los mismos; o mezclas de los mismos.
- 5
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la combinación de fibras y de al menos una carga y/o pigmento de la etapa b) se lleva a cabo añadiendo la carga y/o pigmento a las fibras, o las fibras a la carga y/o pigmento en una o varias etapas.
- 10
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la carga y/o pigmento de la etapa b) y/o las fibras de la etapa a) se añaden en su totalidad o en porciones antes o durante la etapa de fibrilación (d), preferiblemente antes de la etapa de fibrilación (d).
- 15
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la razón en peso de las fibras con respecto a la carga y/o pigmento de la etapa b) según el peso seco es de 1:33 a 10:1, más preferiblemente de 1:10 a 7:1, incluso más preferiblemente de 1:5 a 5:1, normalmente de 1:3 a 3:1, especialmente de 1:2 a 2:1 y lo más preferiblemente de 1:1,5 a 1,5:1, por ejemplo 1:1.
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la fibrilación se lleva a cabo por medio de un homogeneizador o un molino de fricción ultrafina.
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las fibras no fibriladas adicionales de la etapa e) están en forma de una red de fibras.
- 20
15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material estructurado es un papel.
- 25
16. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque la cantidad de gel expresado por el contenido celulósico del gel en relación con las fibras no fibriladas adicionales (según peso seco/seco) puede ser de aproximadamente el 0,5 al 20% en peso, preferiblemente del 1 al 15% en peso, del 2 al 10% en peso, del 3 al 6% en peso, por ejemplo el 5% en peso.
17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 15 ó 16, caracterizado porque el contenido total de carga y/o pigmento según el peso seco del material estructurado es de desde el 1 hasta el 60% en peso, preferiblemente desde el 5 hasta el 50% en peso, más preferiblemente desde el 10 hasta el 45 % en peso, incluso más preferiblemente desde el 25 hasta el 40% en peso, especialmente desde el 30 hasta el 35% en peso.
- 30
18. Uso de geles de celulosa nanofibrilares según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 para la producción de un material estructurado combinando el gel con fibras adicionales y posteriormente extrayendo agua a la combinación.
19. Material estructurado obtenido mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 o uso según la reivindicación 18, que es preferiblemente un papel.
- 35

Fig. 1

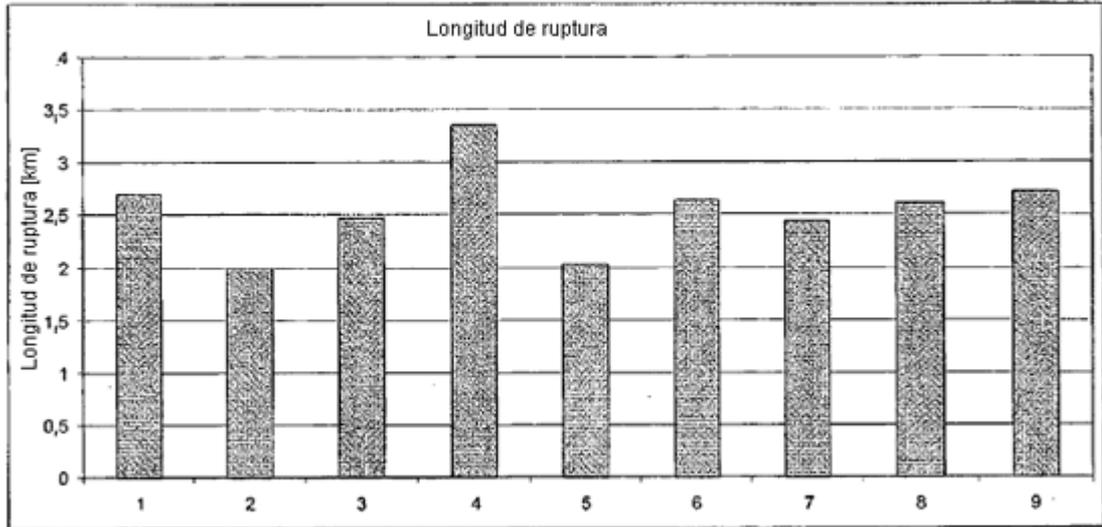


Fig. 2

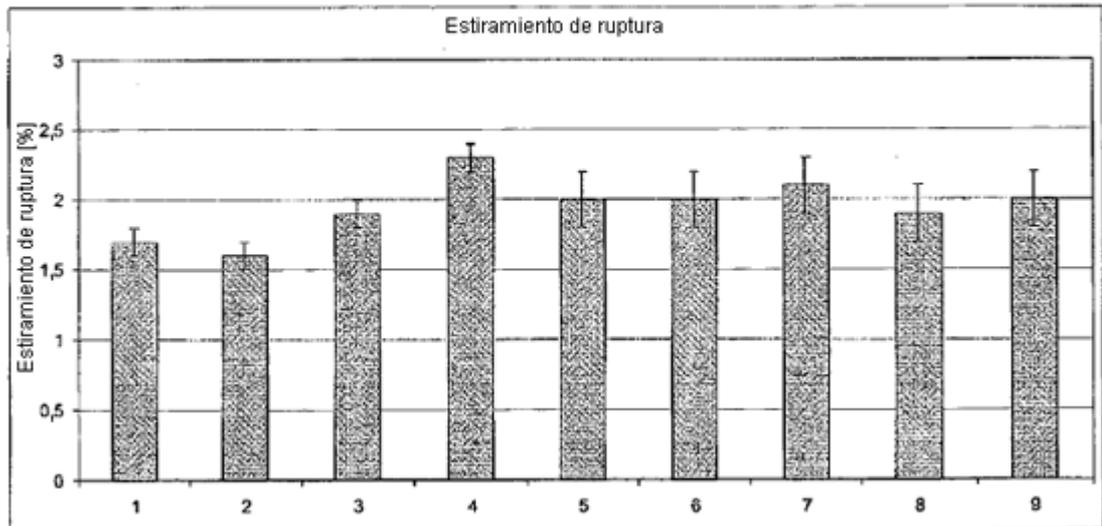


Fig. 3

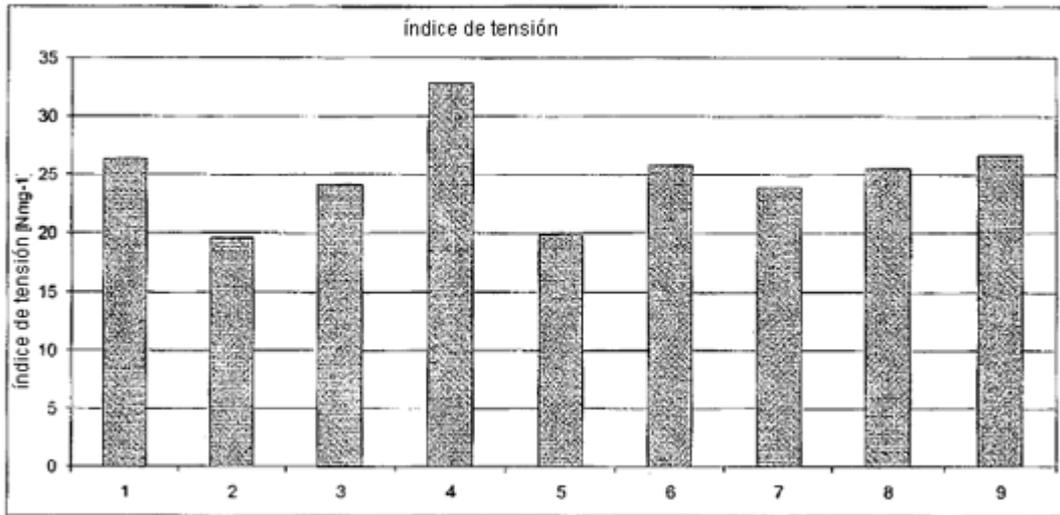


Fig. 4

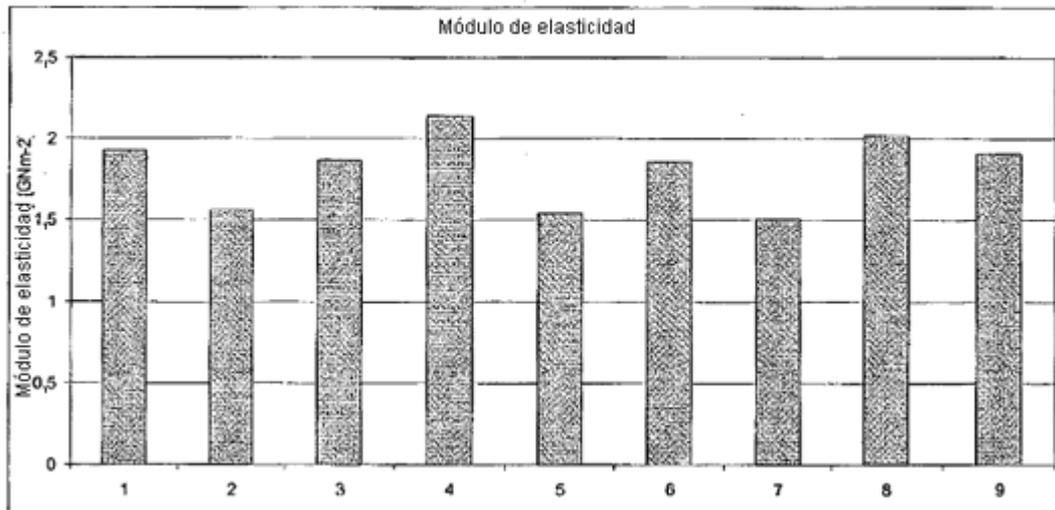


Fig. 5

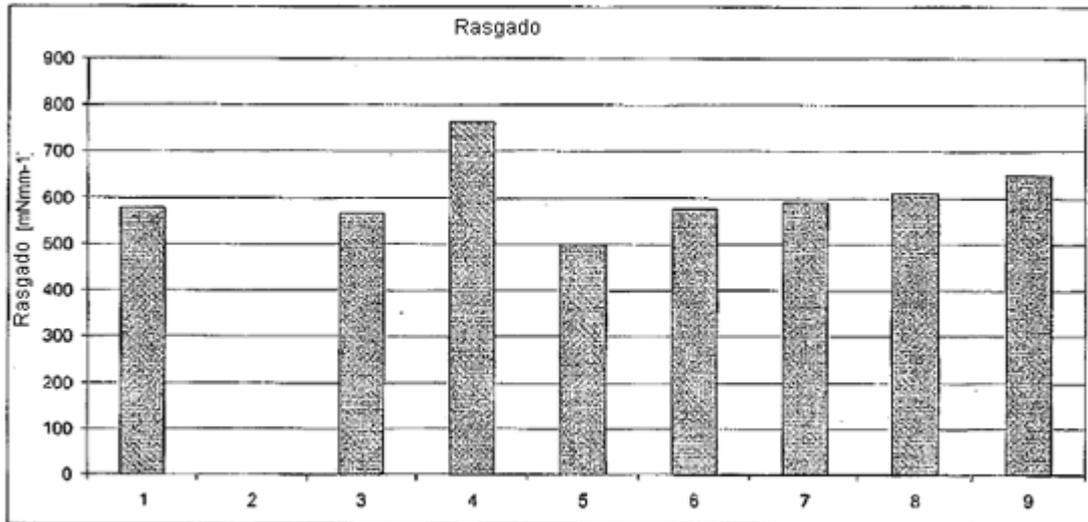


Fig. 6

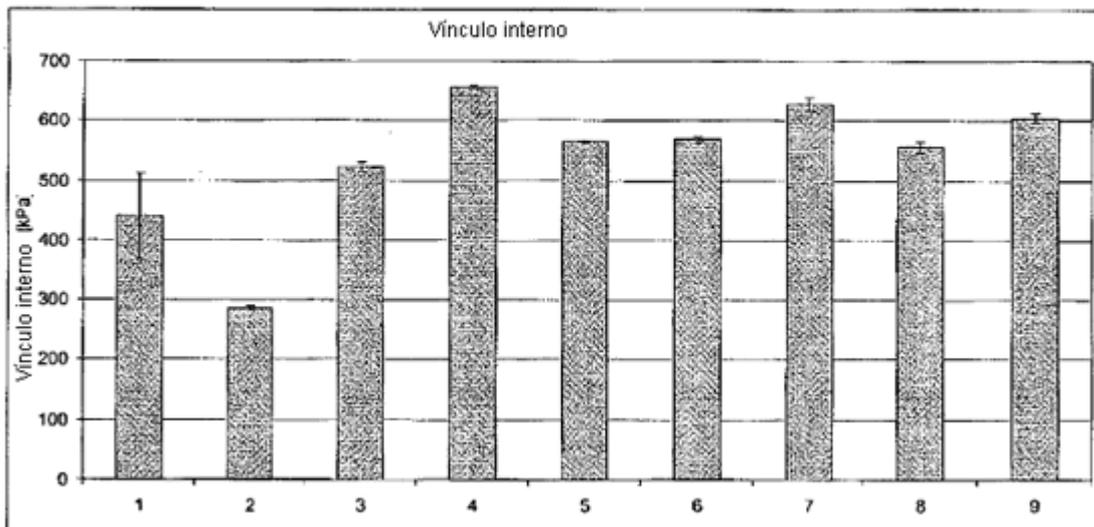


Fig. 7

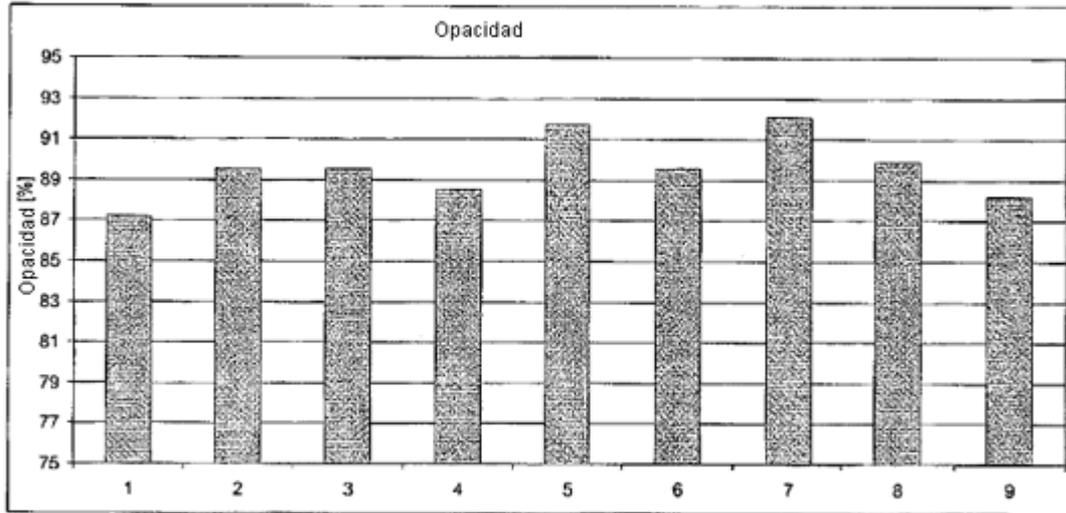


Fig. 8

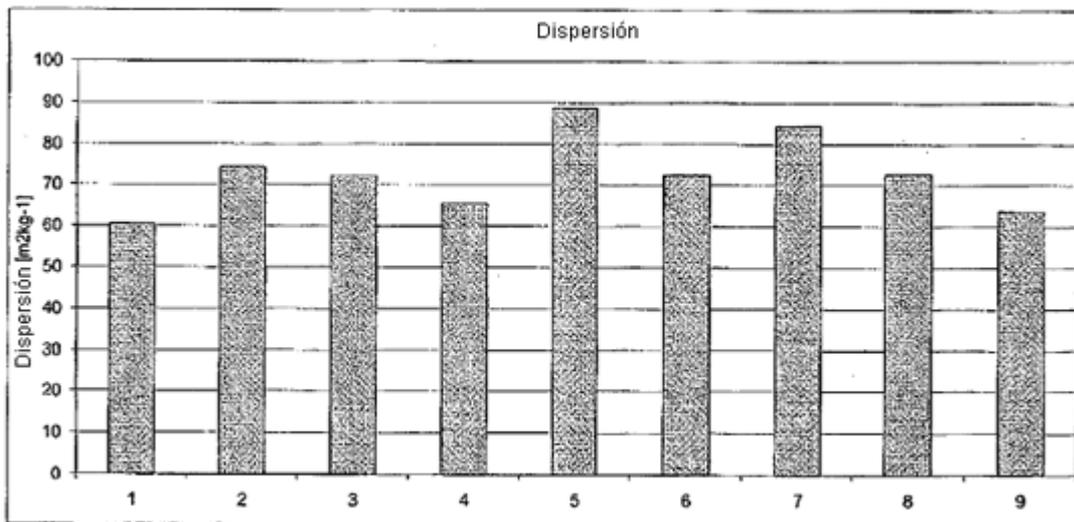


Fig. 9

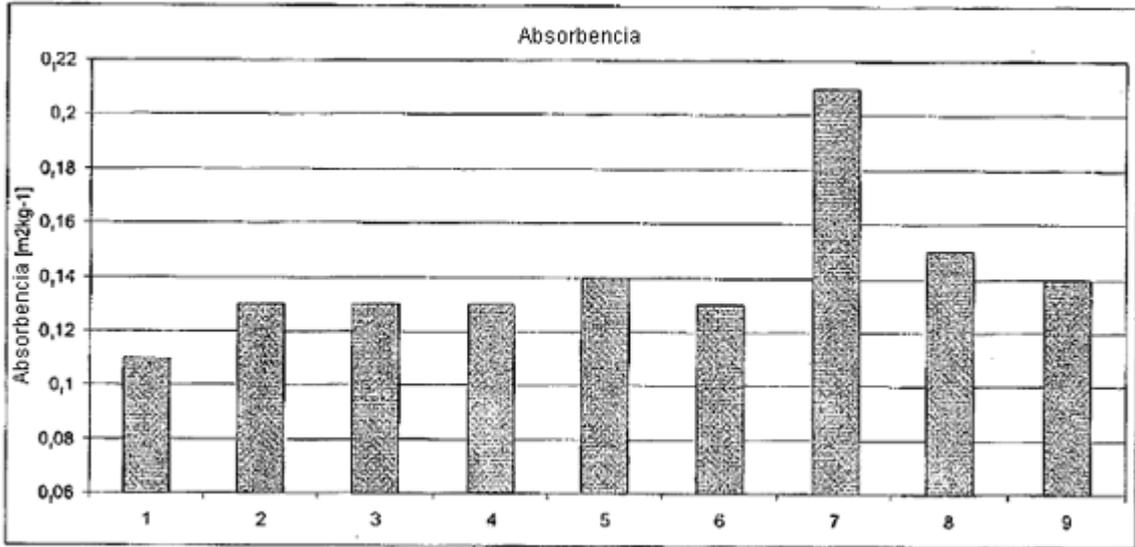


Fig. 10

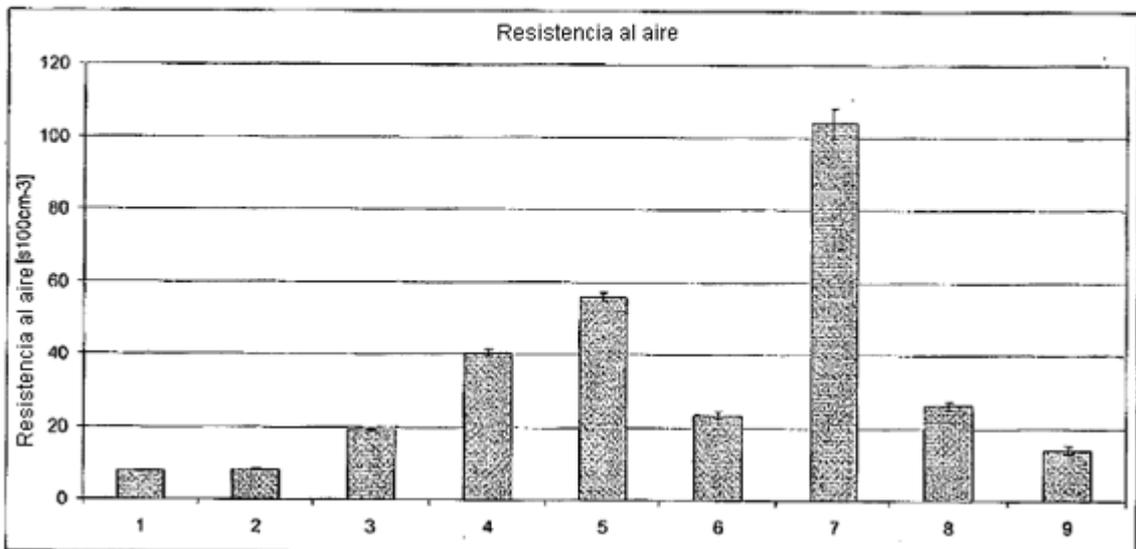


Fig. 11

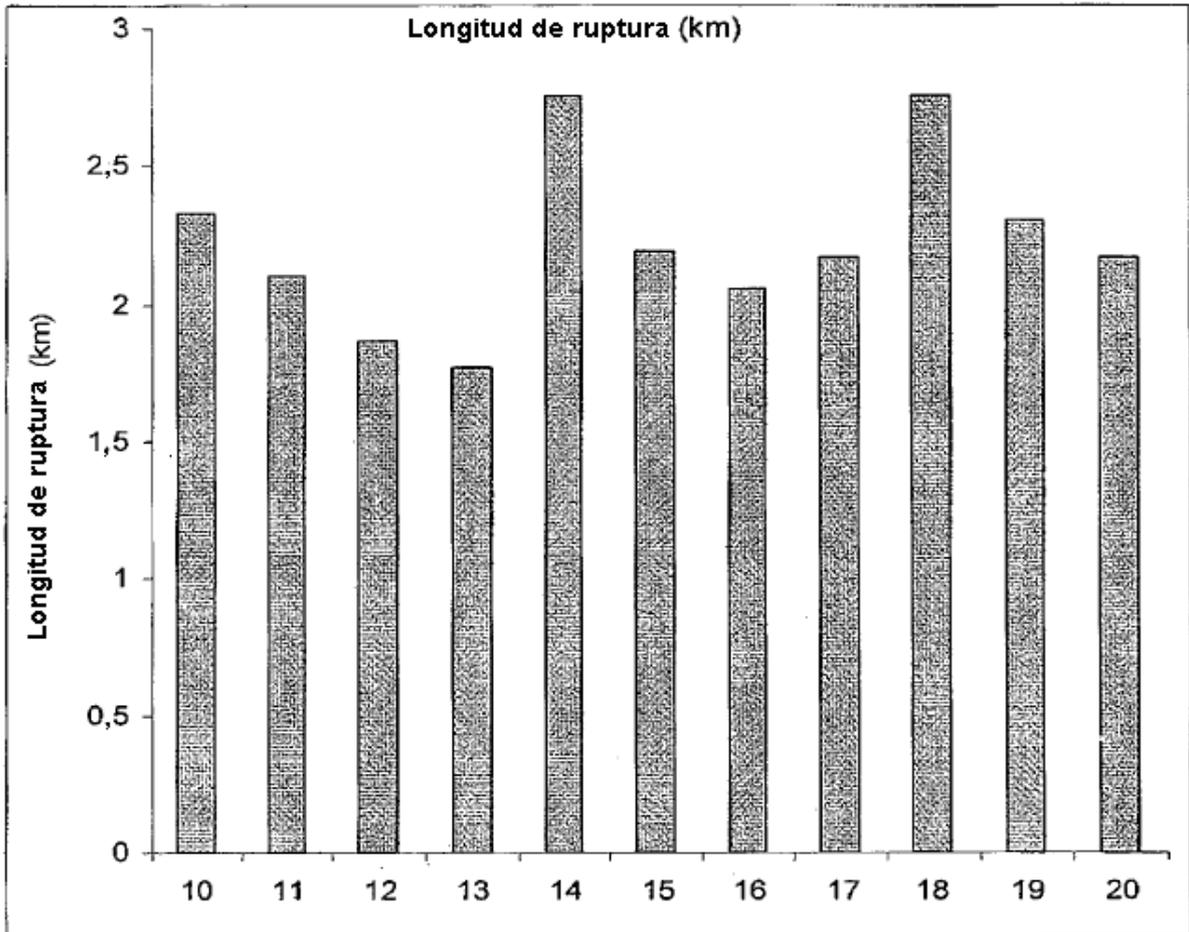


Fig. 12

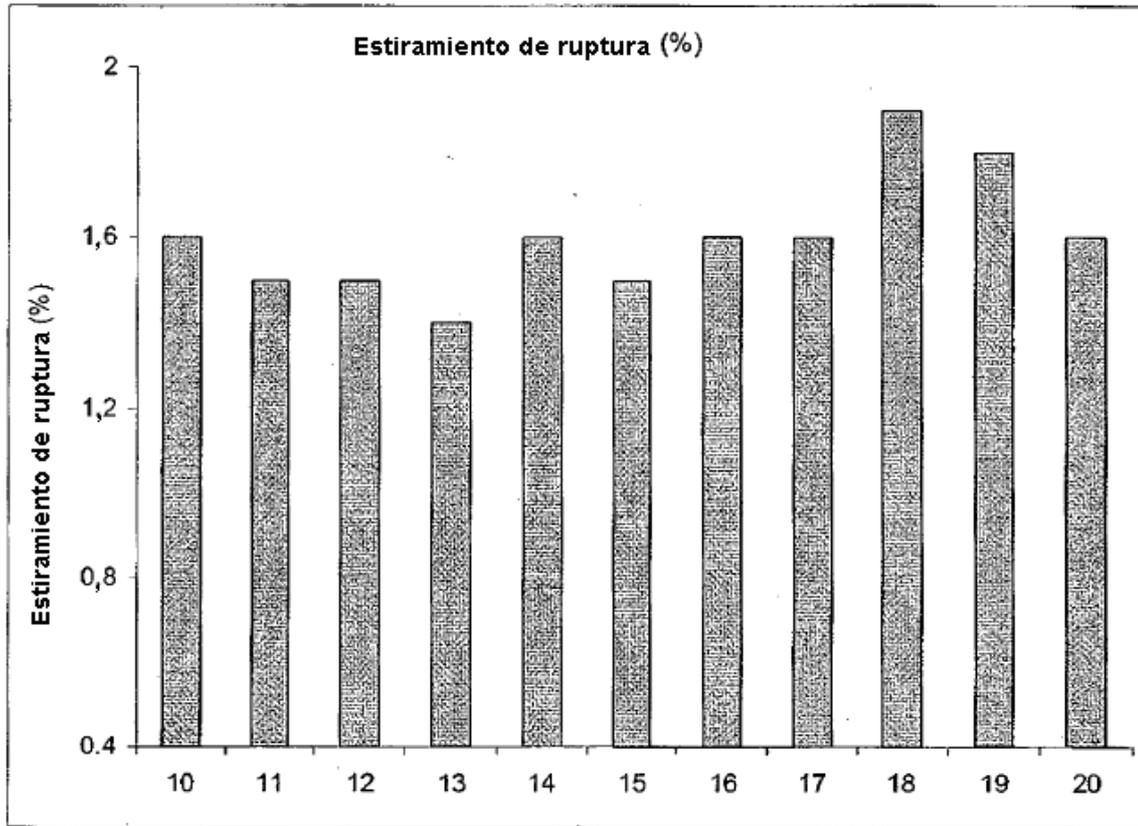


Fig. 13

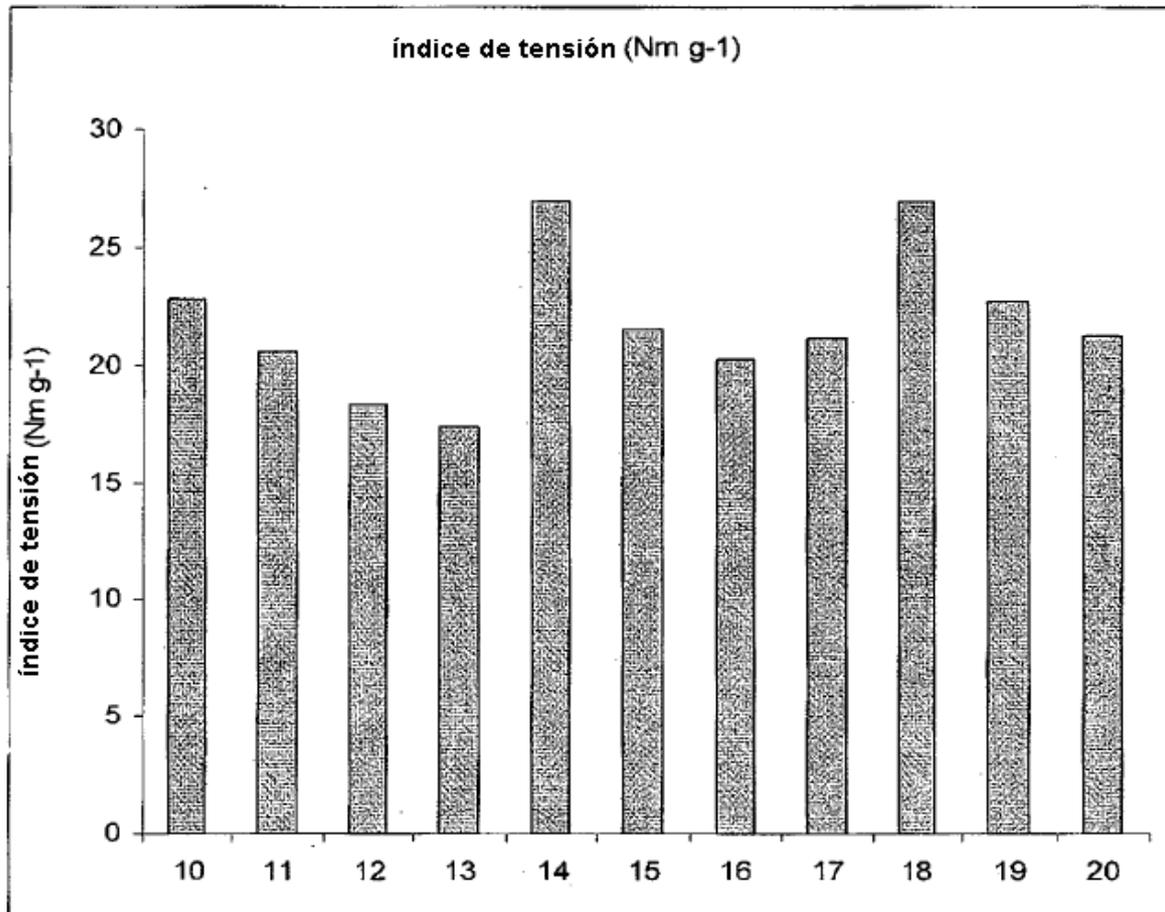


Fig. 14

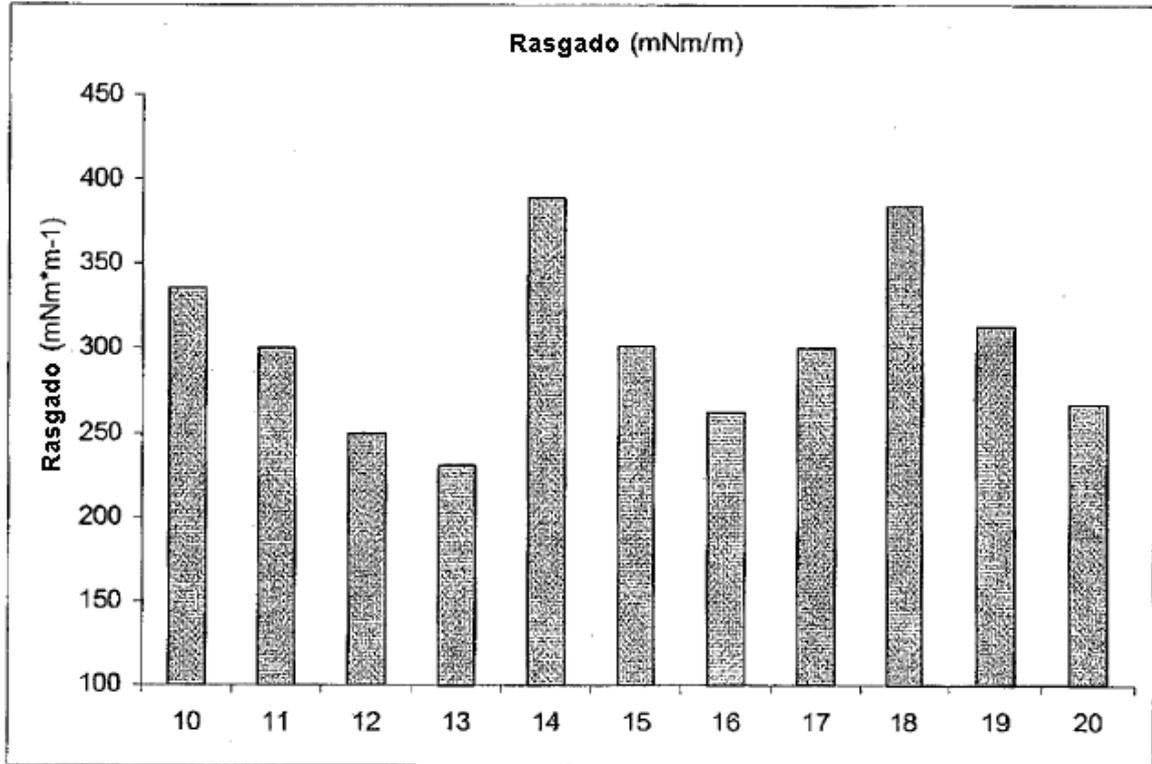


Fig. 15

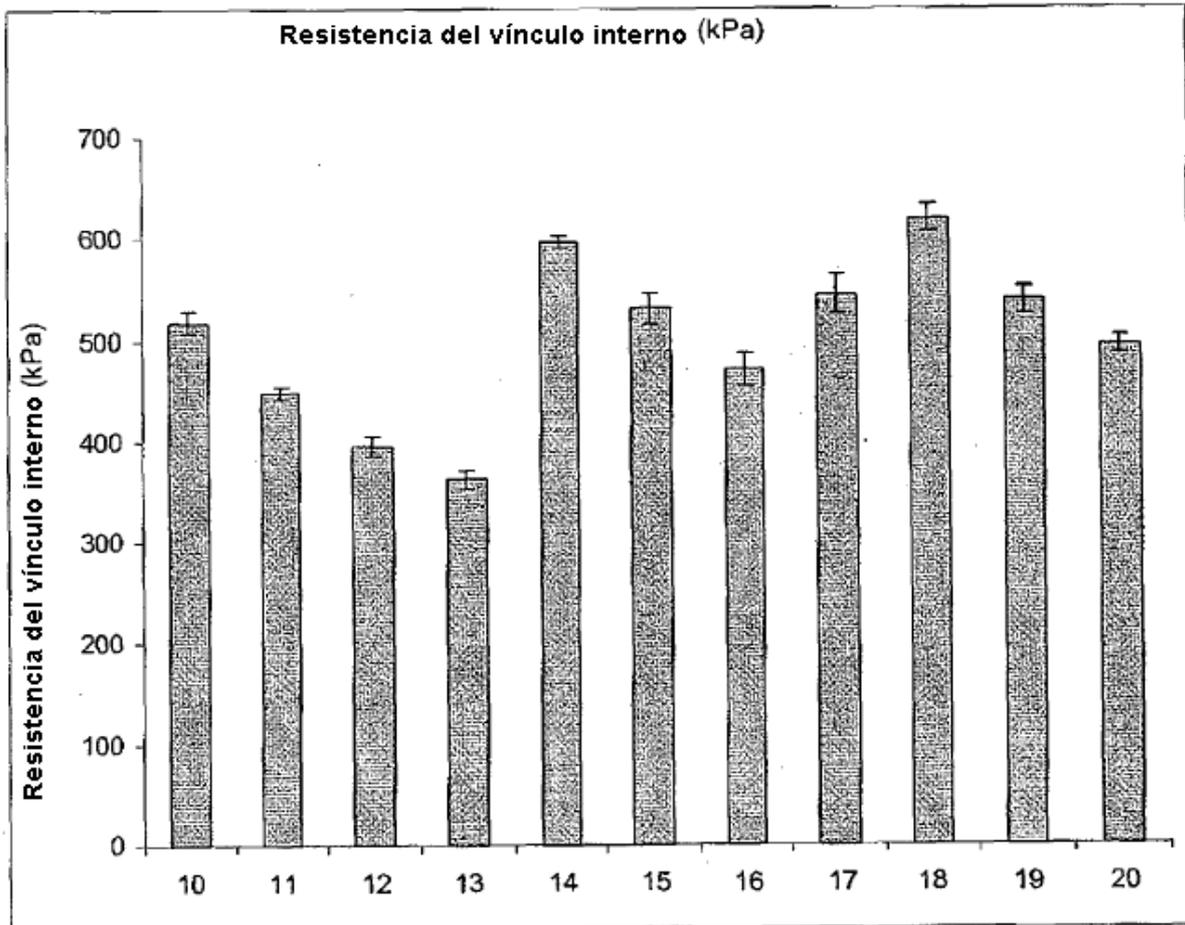


Fig. 16

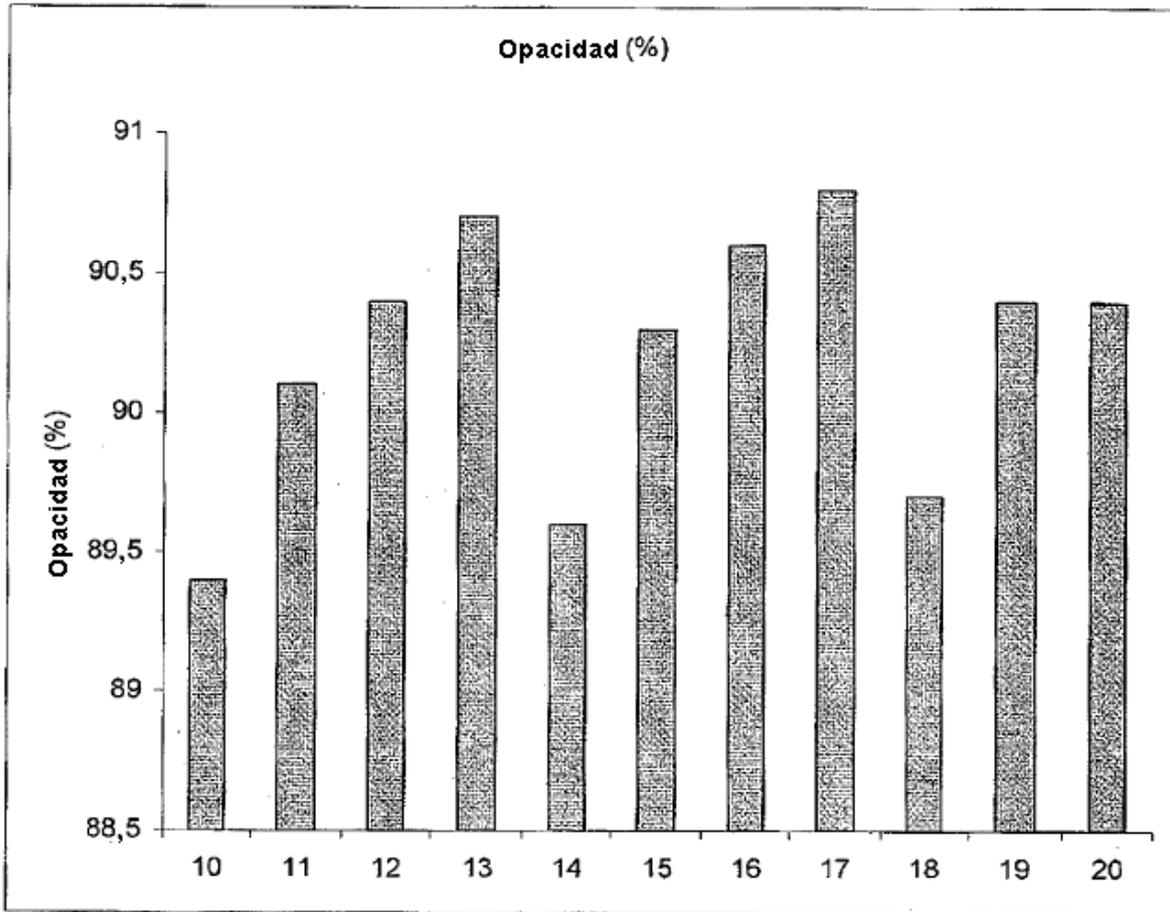


Fig. 17

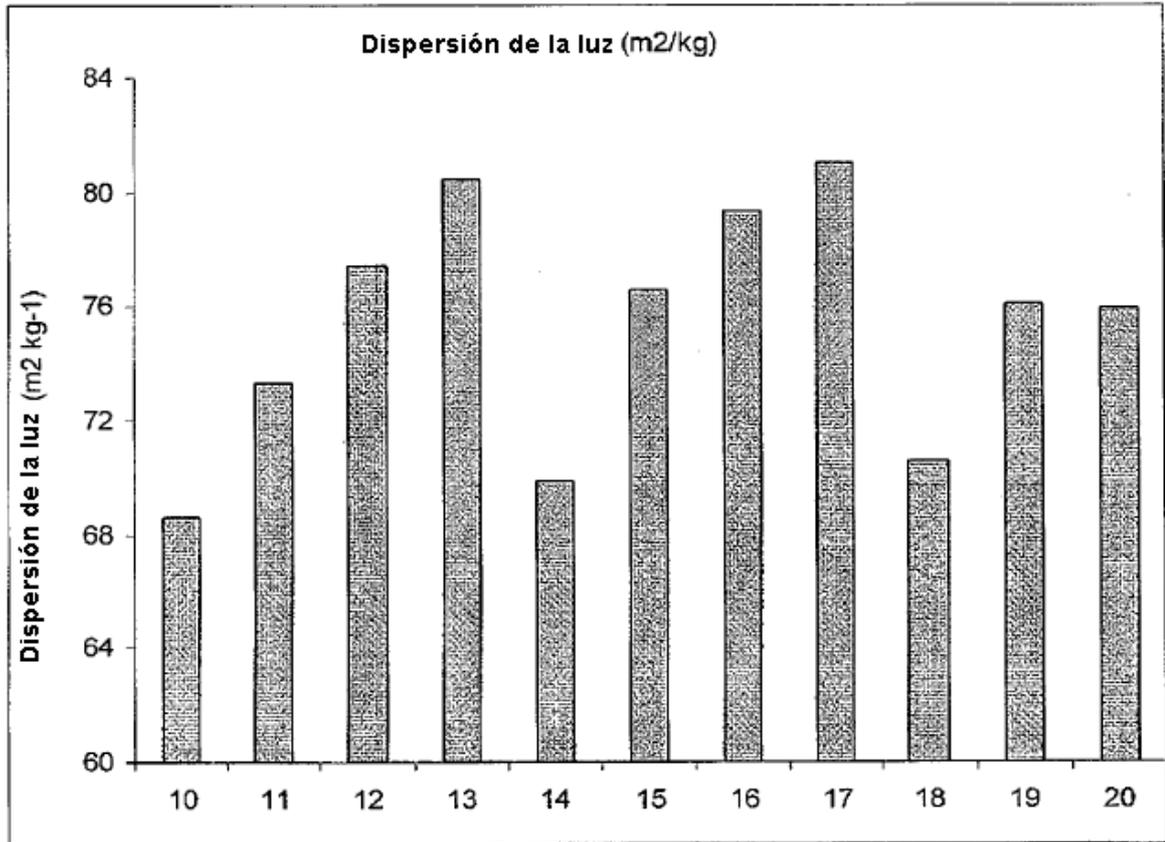


Fig. 18

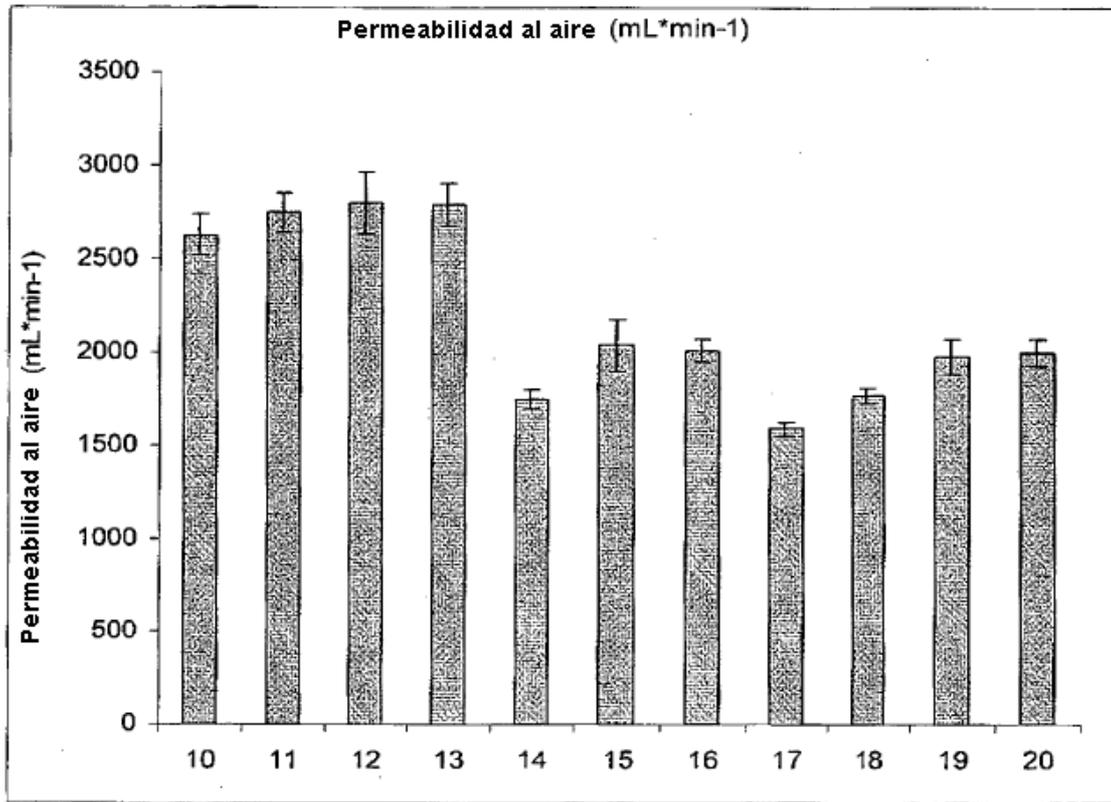


Fig. 19

