

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 553 479**

51 Int. Cl.:

D21H 17/67 (2006.01)

D21H 17/03 (2006.01)

D21H 17/20 (2006.01)

D21H 27/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.03.2007 E 07727523 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.10.2015 EP 2002056**

54 Título: **Papel enriquecido con carbono elemental**

30 Prioridad:

31.03.2006 EP 06112091

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

09.12.2015

73 Titular/es:

**PTS (PAPIERTECHNISCHE STIFTUNG)
MÜNCHEN (100.0%)
HESS-STR. 134
80797 MÜNCHEN, DE**

72 Inventor/es:

**HOFENAUER, ANDREAS FLORIAN y
MARKUSCH, RALF**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 553 479 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

Papel enriquecido con carbono elemental

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un papel o cartón enriquecido con carbono elemental, a un papel o cartón fabricado según el procedimiento, a un procedimiento para recubrir o infiltrar un papel o cartón de este tipo, a un procedimiento para la pirólisis de un papel o cartón de este tipo, a un papel o cartón pirolizado, al uso de un papel o cartón pirolizado, así como a un cuerpo cerámico.
- 10 **[0002]** Una forma elegante de fabricar una cerámica estructural de pared fina y forma compleja que no se puede obtener con procedimientos de conformación convencionales tales como, por ejemplo, extrusión o moldeo por inyección consiste en usar estructuras de papel como instrumento de conformación. En primer lugar, se sumergen estructuras de papel en engobes de cerámica y, a continuación, se convierten en piezas moldeadas de cerámica por oxidación o pirólisis y cocción de sinterización. El inconveniente en este contexto reside en que suelen ser
15 necesarias inmersiones repetidas para enriquecer las estructuras de papel con suficientes agentes de carga cerámicos. Esto hace que el proceso de fabricación resulte muy costoso. Además, no siempre se puede garantizar una distribución homogénea de los agentes de carga cerámicos.
- [0003]** Los procedimientos de CVI (chemical vapour infiltration, infiltración química en fase vapor) constituyen
20 otra opción para transformar estructuras de celulosa en estructuras cerámicas. Las estructuras de celulosa pirolizadas se recubren con cerámica y a continuación se convierten, por oxidación, en cerámicas porosas como, por ejemplo, cerámicas de SiC, TiC o TiO₂. Este proceso, sin embargo, es muy costoso y caro.
- [0004]** Desde hace algún tiempo los materiales pirolizados de origen biógeno también se utilizan de otra
25 manera para la fabricación de cerámicas de carburo de silicio. El mezclado de carbono y/o grafito en polvo con un aglutinante con alto contenido en carbono, como soluciones con contenido en brea, resina o celulosa, la compresión siguiente en un molde y el endurecimiento por tratamiento térmico presentan el inconveniente de que el coste en equipo es elevado y se requiere la preparación de polvo y aglutinante reproducible de buena calidad. Las tasas de pérdidas en este tipo de procedimientos son correspondientemente altas.
- 30 **[0005]** El documento DE10161108 describe un procedimiento en el que se fabrica un elemento de construcción cerámico basado en carbono usando piezas moldeadas semiacabadas con contenido en celulosa. El elemento de construcción precerámico, generado en forma de pieza moldeada semiacabada, se piroliza en una atmósfera gaseosa no oxidante y a continuación se transforma en un elemento compuesto con contenido en SiC,
35 por ejemplo mediante silicación en fase líquida o en fase gaseosa. Un inconveniente de este procedimiento reside en que se produce una gran pérdida de masa que conlleva una importante contracción del elemento pirolizado o del cuerpo cerámico con respecto a la pieza en verde.
- [0006]** Para compensar este inconveniente y aumentar el contenido de carbono en el cuerpo pirolizado
40 definitivo el documento DE 19947731 A1 propone que el cuerpo ya pirolizado, obtenido a partir de un producto semiacabado de material con contenido en celulosa y aglutinante pirolizable, se vuelva a impregnar con aglutinante y a continuación se piroliza. Mediante esta incorporación adicional de material con contenido en carbono y la pirólisis siguiente se aumenta el contenido de carbono en el cuerpo, pero la contracción de la pieza en verde original provocada por la pirólisis no se evita ni se reduce. Por consiguiente, no es posible elaborar un cuerpo cerámico
45 próximo a su forma final a partir de una pieza en verde.
- [0007]** En el documento DE 10329822 A1 se propone otra manera de reducir durante la pirólisis la
50 contracción de una pieza en verde que contiene celulosa. El contenido en carbono se pretende aumentar, entre otras cosas, con la adición de negro de humo. Sin embargo, el inconveniente de este procedimiento reside en que se comprimen en seco virutas de madera con negro de humo y un aglutinante como, por ejemplo, resina fenólica. Este procedimiento permite fabricar únicamente cuerpos moldeados de mayor tamaño. No se pueden fabricar estructuras más finas, concretamente inferiores a 2 mm.
- [0008]** La patente de Estados Unidos 4,737,421 se refiere a procedimientos para la fabricación de hojas con
55 contenido en carbono basadas en fibras de celulosa, resinas termoendurecibles y grafito en polvo.
- [0009]** El documento WO 02/32558 se refiere a procedimientos para la fabricación de membranas flexibles según los procedimientos de producción de papel, en los que, en un primer paso, se prepara una matriz básica basada en materiales fibrosos y un agente de carga, tal como negro de humo, y a continuación se dota la superficie

de la matriz básica de un aditivo polimérico y se piroliza.

[0010] Un objetivo de la presente invención es proporcionar un papel o cartón que presente un alto contenido en carbono y sufra una contracción reducida durante la pirólisis. Otro objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento para la fabricación de un papel o cartón de este tipo. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para el recubrimiento de un papel o cartón de este tipo enriquecido con carbono, un procedimiento para la pirólisis de un papel o cartón de este tipo, así como un papel o cartón pirolizado con un alto contenido en carbono. Por último, es un objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la fabricación de un cuerpo cerámico a partir del papel o cartón pirolizado y un cuerpo cerámico, así como el uso del papel pirolizado y del papel en su estado verde.

[0011] Los objetivos se alcanzan mediante las reivindicaciones independientes.

[0012] De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención se proporciona un procedimiento para la fabricación de un papel enriquecido con carbono o de un cartón enriquecido con carbono. El procedimiento comprende el mezclado de al menos un material fibroso habitual en la fabricación de papel, en particular un material con contenido en celulosa, con al menos un agente de carga y almidón y/o látex, comprendiendo al menos un agente de carga carbono elemental, en agua como disolvente para dar una pasta y la elaboración siguiente de un papel y/o cartón a partir de la pasta aglutinada mediante procedimientos papeleros, ascendiendo el contenido en carbono elemental a al menos 40% en volumen, respecto al volumen de sólidos del papel o cartón, y ascendiendo el contenido total de agentes de carga de todos los agentes de carga presentes a entre 40 y 90% en volumen, respecto al volumen de sólidos del papel o cartón. En otro aspecto se proporciona de acuerdo con la invención un papel o cartón enriquecido con carbono elemental y fabricado según el procedimiento de acuerdo con el primer aspecto. El papel o cartón contiene al menos un material fibroso, al menos un agente de carga y almidón y/o látex, estando presente como agente de carga al menos carbono elemental. El contenido en carbono elemental asciende como mínimo al 40% en volumen, respecto al volumen de sólidos del papel, y el contenido total de agente de carga de todos los agentes de carga presentes, a entre 40 y 90% en volumen, respecto al volumen de sólidos del papel.

[0013] La ventaja del papel o cartón enriquecido con carbono elemental radica en que el contenido de carbono es notablemente mayor en comparación con los papeles convencionales. De este modo se puede reducir la contracción durante la pirólisis de un papel de este tipo. En los experimentos se ha observado que la contracción del papel durante la pirólisis no se puede reducir lo suficiente si el contenido de carbono en el papel es inferior al 15% en volumen. El papel de la presente invención presenta, en particular, una alta proporción de agente de carga. Este alto contenido en agente de carga se alcanza mediante el uso de agentes de retención especiales.

[0014] El carbono elemental es un material no polar. Los materiales no polares no se humectan fácilmente, o no se humectan en absoluto, con el disolvente agua usado habitualmente en la fabricación de papel. Solo el uso de dispersantes permite dispersar el carbono en una solución con fibras de celulosa. Sin embargo, resulta desventajoso que en el procedimiento habitual de fabricación de papel queden grandes cantidades de carbono en el disolvente, que normalmente es agua. La aglutinación del carbono elemental con las fibras de celulosa es la condición previa para que el papel absorba el carbono, sobre todo si se desean obtener altas proporciones de carbono en el papel. El enriquecimiento de carbono en un papel solo se puede efectuar mediante la elección de dispersantes, agentes humectantes y agentes de retención adecuados. El uso de los procedimientos habituales de fabricación de papel permite fabricar, en particular, papeles finos con un alto contenido en carbono.

[0015] El papel o cartón contiene como componente esencial almidón y/o látex. Si no se indica expresamente, ambos componentes, almidón y/o látex, se usan indistintamente. Por almidón se entiende el polisacárido de fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$ compuesto por unidades de α -D-glucosa y perteneciente al grupo de los carbohidratos. Por látex se entiende en lo sucesivo una dispersión de aglutinante. La dispersión de aglutinante se compone preferentemente de copolímeros sintéticos. Con especial preferencia se pueden usar monómeros seleccionados entre estireno, butadieno, ácido acrílico y acrilonitrilo. No obstante, la dispersión de aglutinante no está limitada a ellos y los monómeros antes indicados se mencionan únicamente a modo de ejemplo.

[0016] Tanto el almidón como el látex pueden servir para aglutinar el carbono elemental con las fibras de celulosa durante el procedimiento de fabricación del papel. Por lo tanto, ambos materiales pueden servir tanto de aglutinante como de agente de retención en la fabricación. Confieren al papel una buena resistencia y moldeabilidad y son responsables de la mayor retención de agente de carga. Además, confieren al papel acabado una mayor flexibilidad en comparación con otros papeles que llevan agente de carga.

[0017] Gracias a la mayor flexibilidad del papel reticulado con látex y/o almidón, el papel cargado también se puede usar, por ejemplo, para la fabricación de cartón ondulado, donde el papel normalmente tiene que ser sometido a radios de curvatura pequeños.

5 **[0018]** Asimismo se describe el uso de un papel o cartón enriquecido con carbono elemental como filtro de aire, medio de absorción para gases y líquidos, electrodo, en particular como electrodo de batería, o en la protección NBQ.

10 **[0019]** El uso de papel o cartón como medio portador de carbono, en particular de carbono altamente poroso, permite fabricar filtros de aire y medios de absorción de forma sencilla y económica. La elaboración ulterior de, por ejemplo, un filtro de aire y/o un electrodo a partir de un papel de acuerdo con la presente invención se puede efectuar, por ejemplo, cortándolo simplemente a medida.

15 **[0020]** Otro aspecto de la presente invención se refiere al recubrimiento de un papel enriquecido con carbono o de un cartón enriquecido con carbono con un engobe, comprendiendo el engobe aglutinantes orgánicos y/o aditivos con contenido en carbono y/o cerámicos y/o metálicos y/o con contenido en lignocelulosa en forma de polvos y/o fibras.

20 **[0021]** De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el papel enriquecido con carbono o el cartón enriquecido con carbono elemental presente en forma de pieza en verde se somete a una pirólisis, realizándose la pirólisis en una atmósfera de gas inerte a una temperatura de hasta 1200°C, preferentemente de hasta 800°C. En la pirólisis de un papel de acuerdo con la presente invención se reduce la contracción o se reduce la pérdida de peso en comparación con un papel no enriquecido con carbono.

25 **[0022]** Otro aspecto de la presente invención se refiere a un papel pirolizado fabricado según el procedimiento antes descrito o a un cartón pirolizado fabricado a partir de un papel enriquecido con carbono elemental o un cartón enriquecido con carbono elemental.

30 **[0023]** De acuerdo con otro aspecto más de la presente invención, se proporciona un uso de un papel pirolizado o cartón pirolizado como filtro de aire, medio de absorción para gases y/o líquidos, electrodo, en particular como electrodo de batería, en la protección NBQ, como material de construcción de pared fina o para una pila de combustible.

35 **[0024]** Asimismo se describe la sinterización a una temperatura superior a 1200°C, preferentemente superior a 1400°C, de un papel o cartón de acuerdo con la invención o de un papel pirolizado o cartón pirolizado que presenta como agente de carga adicional, además de carbono, un agente de carga cerámico sinterizable.

40 **[0025]** Otro aspecto de la presente invención se refiere a la infiltración de un papel enriquecido con carbono elemental o de un cartón enriquecido con carbono elemental o de un papel pirolizado o cartón pirolizado con un metal líquido, siendo el metal preferentemente silicio, aluminio o cobre y realizándose la infiltración en una atmósfera de gas inerte y/o a una temperatura de hasta 1800°C.

45 **[0026]** Otro aspecto más de la presente invención se refiere a un cuerpo cerámico que se puede fabricar por infiltración de un papel enriquecido con carbono o de un papel pirolizado con un metal líquido.

50 **[0027]** Asimismo se describe el uso de un cuerpo cerámico fabricado en forma de cuerpo precerámico a partir de un papel o cartón enriquecido con carbono elemental en la micro-, ultra- o nanofiltración, para quemadores porosos cerámicos, como elementos de construcción cerámicos, en particular para intercambiadores de calor cerámicos, y para células solares de capa fina.

55 **[0028]** Cuando en lo sucesivo se haga referencia a papel y/o cartón, estos términos deberán comprender papel y cartón. Los términos papel y cartón se usan como sinónimos en esta solicitud. Por el término papel o cartón se entiende un producto con contenido en celulosa producido en húmedo mediante procedimientos de fabricación papeleros.

[0029] Las reivindicaciones dependientes muestran variantes y perfeccionamientos ventajosos del objeto correspondiente de la invención.

[0030] El contenido de carbono en el papel o cartón asciende como mínimo al 40% en volumen. El contenido

total de agente de carga en el papel o cartón es del 40 al 90% en volumen. Los datos en porcentaje se refieren al volumen de sólidos del papel o cartón. Los espacios huecos, como los poros, presentes, dado el caso, en el papel o el cartón no contribuyen al volumen de sólidos del papel o cartón. El volumen de sólidos no depende, por tanto, del grado de compresión del papel o cartón. El grado de compresión de un papel se puede ajustar, si se desea, por calandrado. De este modo, los espacios huecos en el papel se reducen y el papel se compacta. La composición del papel, sin embargo, permanece inalterada. Por consiguiente, la composición del papel también deberá ser independiente del grado de compactación del papel.

[0031] De acuerdo con otra variante preferida de la presente invención, el carbono elemental se incorpora en forma de grafito, carbón activado, negro de humo, diamante, polvo fino de diamante, fulerenos, nanotubos de carbono, fibras de carbono o carbono amorfo. Se puede usar cualquier modificación imaginable del carbono.

[0032] Se denominan fulerenos a las moléculas esféricas de átomos de carbono que constituyen una modificación elemental del carbono (además del diamante y del grafito). Las fibras de carbono, o fibras de carbón, son fibras industriales elaboradas a partir de materiales de partida con contenido en carbono que, por pirólisis, se convierten en carbono dispuesto en forma de grafito. Los nanotubos de carbono son estructuras tubulares microscópicas (nanotubos moleculares) de carbono. Sus paredes, al igual que las de los fulerenos o como los planos del grafito, se componen exclusivamente de carbono, adoptando los átomos de carbono una estructura alveolar con hexágonos y tres parejas de unión cada uno. El carbón activado es un carbón de grano fino con una gran superficie interior que se utiliza como medio de adsorción. El carbón activado se compone predominantemente de carbono (normalmente > 90%) con una estructura muy porosa. Los poros están conectados entre sí como en una esponja. En el carbono amorfo los átomos no presentan, como en las modificaciones conocidas, una estructura ordenada sino un patrón irregular. Únicamente se pueden observar pequeñas zonas con un orden de corto alcance. El carbono amorfo no presenta una estructura cristalina.

[0033] En la presente solicitud concretamente, el término carbono se usa para el elemento químico puro carbono en su estado de oxidación 0, es decir para carbono elemental. El carbono podrá estar presente en su forma fijada solo cuando se indique expresamente. Por ejemplo, las resinas fenólicas o las fibras de celulosa se pueden denominar materiales que contienen carbono. La estructura de estos materiales contiene carbono en otros estados de oxidación distintos del estado de oxidación 0. Durante la pirólisis, estos materiales forman carbono elemental. Sin embargo, los materiales de este tipo que contienen carbono no se denominan, por ejemplo, material enriquecido en carbono. Por lo tanto, en esta invención, el término carbono se usará siempre para el carbono elemental puro en su estado de oxidación 0, salvo que se indique expresamente lo contrario o del contexto se desprenda claramente otra cosa.

[0034] De acuerdo con otra variante preferida de la presente invención, el papel o cartón puede contener otros agentes de carga además del carbono. Estos agentes de carga pueden ser, por ejemplo, agentes de carga metálicos, preferentemente metales como, por ejemplo, aluminio, cobre y/o silicio. El silicio se considera un metal en este contexto. No obstante, también pueden estar presentes agentes de carga cerámicos, con preferencia en forma de carburos, óxidos, nitruros y/o boruros. Los agentes de carga cerámicos especialmente preferidos incluyen carburo de silicio, carburo de boro, carburo de titanio, óxido de aluminio, óxido de circonio, dióxido de titanio, nitruro de silicio, nitruro de aluminio, nitruro de boro y carburo de boro. La invención también comprende el uso de agentes de carga con contenido en lignocelulosa y/o agentes de carga orgánicos como, por ejemplo, resinas fenólicas.

[0035] De acuerdo con otra variante preferida de la presente invención, el carbono y/o los demás agentes de carga están presentes en forma de polvo y/o fibras. Los tamaños de partícula o diámetros de fibra preferidos comprenden menos de 50 μm , en particular menos de 30 μm .

[0036] En otra configuración, el papel o cartón de acuerdo con la presente invención puede comprender adicionalmente aglutinantes orgánicos. Los aglutinantes orgánicos son en este caso aquellos aglutinantes orgánicos que son conocidos para el experto en la fabricación de papel y/o cartón y pueden comprender, por ejemplo, resinas fenólicas.

[0037] De acuerdo con otra configuración preferida de la presente invención se usan como material fibroso para el papel o cartón los materiales fibrosos usados habitualmente en la fabricación de papel, como, por ejemplo, celulosa al sulfato, celulosa al sulfito, celulosa preparada según procedimientos termomecánicos (TMP), celulosa preparada según procedimientos quimi-termomecánicos (CTMP), algodón, linters y/o pasta de madera mecánica.

[0038] El papel o cartón fabricado de acuerdo con otra configuración preferida de la presente invención

presenta un grosor de 50 a 20.000 μm , preferentemente de 100 a 1.500 μm .

[0039] El papel o cartón puede contener aditivos adicionales. Los aditivos preferidos son, por ejemplo, agentes humectantes y/o dispersantes. Estos agentes humectantes y/o dispersantes permiten dispersar los diferentes materiales en el disolvente. Los agentes humectantes y/o dispersantes pueden ser agentes estabilizadores de cationes y/o aniones, como, por ejemplo, poliacrilatos u otros polímeros. Un dispersante preferido como agente estabilizador de aniones es, por ejemplo, un poliacrilato sódico, en particular la polisal-S (BASF AG, Ludwigshafen). Un agente humectante usado con preferencia incluye Lumiten P-F (BASF AG), un copolímero de bloques de propileno-etileno. Los agentes humectantes y/o dispersantes se utilizan en las cantidades habituales para el experto. Por ejemplo, el agente humectante y/o dispersante se puede usar en una cantidad del 0,05 al 5% en peso, preferentemente en una cantidad del 0,1 al 3% en peso.

[0040] De acuerdo con la presente invención, se usa látex y/o almidón como agente de retención y aglutinante. Con especial preferencia se usa látex cargado y/o almidón cargado, preferentemente en una proporción del 0,2 al 15% en peso y con especial preferencia en una proporción del 1 al 10% en peso, respecto a la masa seca del papel o cartón (anhidro). Con muy especial preferencia, el látex y/o el almidón se utiliza en una proporción del 1,5 al 5% en peso. La proporción reducida de látex y/o almidón como aglutinante permite configurar el papel o cartón de forma porosa, pudiéndose alcanzar o mantener una elevada permeabilidad al aire.

[0041] Con preferencia se usan, además, agentes de retención para retener los agentes de carga durante la fabricación del papel. De acuerdo con la invención se pueden usar todos los agentes de retención conocidos en el estado de la técnica. Los agentes de retención preferidos son los polímeros conocidos en la fabricación de papel, en particular polivinilaminas, poliacrilamidas, poliamidoaminas, así como agentes de retención inorgánicos como sulfato de aluminio y/o bentonita. Los polímeros o los agentes de retención inorgánicos se usan preferentemente en una cantidad del 0,01 al 7% en peso y con especial preferencia del 0,1 al 2% en peso, respecto al peso seco total del papel o cartón.

[0042] Siempre que se definan proporciones en esta solicitud, las partes en peso se refieren, salvo que se defina lo contrario, al peso seco del material en cuestión en relación con el peso seco total.

[0043] De acuerdo con otra configuración preferida de la presente invención, el papel o cartón muestra, tras una pirólisis completa, una pérdida de peso inferior al 50% en peso, preferentemente inferior al 40% en peso, con especial preferencia inferior al 30% en peso y con muy especial preferencia inferior al 20% en peso, respecto al peso seco total del papel o cartón.

[0044] El papel o cartón puede estar conformado preferentemente de acuerdo con la técnica papelera, por ejemplo en forma de cartón ondulado o con una estructura alveolar, tubular o en forma de caño.

[0045] El objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un papel enriquecido con carbono elemental o un cartón enriquecido con carbono elemental. Es especialmente importante que el carbono esté distribuido de forma homogénea en el papel o cartón y que el cuerpo pirolizado presente una porosidad suficiente para que el carbono se pueda transformar en un cuerpo cerámico.

[0046] El carbono incorporado en un cuerpo pirolizado puede provenir de diferentes fuentes. Por una parte, el carbono se puede incorporar directamente durante la fabricación del papel. Igualmente, las fibras de celulosa del papel contribuyen durante la pirólisis al contenido de carbono en el papel pirolizado. Finalmente, también pueden contribuir al contenido de carbono otros aditivos en forma pirolizada, como, por ejemplo, aglutinantes, en particular resina fenólica, o también agentes de retención, tales como látex o almidón, así como aditivos con contenido en lignocelulosa. Tanto el contenido en carbono como la estructura del cuerpo pirolizado, especialmente la microestructura y la estructura porosa, se pueden regular por medio de las proporciones de estos materiales. Por ejemplo, los polvos finos con contenido en lignocelulosa dan lugar, tras la pirólisis, a una microestructura de carbono homogénea con una distribución espacial homogénea de los poros que permite obtener una infiltración uniforme con, por ejemplo, silicio líquido y una buena conversión del carbono en carburo de silicio.

[0047] Asimismo es importante que la pieza en verde experimente una contracción o una pérdida de peso tan solo reducida durante la pirólisis. El papel convencional experimenta durante una pirólisis una pérdida de peso de aproximadamente el 70% en peso. Por el contrario, los compuestos especialmente ricos en carbono, como, por ejemplo, una resina fenólica, experimentan una pérdida de peso reducida durante la pirólisis. Mediante el uso de carbono elemental en el papel se puede reducir aún más la pérdida de peso durante la pirólisis, pues el carbono

elemental no experimenta ninguna o prácticamente ninguna pérdida de peso durante la pirólisis. Una pérdida de peso reducida permite configurar la pieza en verde próxima a su forma final.

[0048] La cantidad máxima de agentes de carga que se puede incorporar en un papel o cartón está limitada por la pérdida de la integridad del papel o cartón cuando el contenido en agentes de carga es demasiado alto. Por lo tanto, el contenido máximo de agentes de carga se limita al 90% en volumen, respecto al volumen de sólidos del papel o cartón. La relación entre un contenido de agentes de carga medido en porcentaje en volumen y un contenido de agentes de carga medido en porcentaje en peso se establece a través de la densidad de los agentes de carga. Si se usa únicamente carbono como agente de carga, una proporción del 15% en volumen de carbono equivale a una proporción en peso del 20% en peso. Una proporción del 20% en volumen equivale a una proporción del 25% en peso. Si se usan adicionalmente agentes de carga más pesados, como, por ejemplo, agentes de carga cerámicos, la proporción en peso de la fracción de carbono disminuye. La proporción máxima de agentes de carga que puede admitir un papel depende, sin embargo, básicamente del volumen de los agentes de carga. Por esta razón, la proporción de agentes de carga se indica preferentemente como proporción en volumen.

[0049] El papel o cartón se puede recubrir después de la fabricación, es decir en forma de pieza en verde, y/o después de la pirólisis. Este recubrimiento se realiza preferentemente con un material que posea una contracción y una pérdida de peso similares a las del papel. De este modo se evitan tensiones entre el recubrimiento y el papel durante la pirólisis. El material de recubrimiento se mezcla, por tanto, con materiales similares a los que presenta el propio papel. Las proporciones de la composición preferentemente también son similares a las del papel. En lugar de fibras de celulosa se puede añadir, por ejemplo, harina de madera.

[0050] Así, se pueden añadir a un engobe para recubrimiento fibras de celulosa, carbono y otros aditivos como, por ejemplo, aglutinantes, dispersantes, agentes de retención y agentes humectantes. El engobe de recubrimiento también se puede mezclar con agentes de carga cerámicos u otros agentes de carga.

[0051] Para la fabricación de un papel o cartón de acuerdo con la presente invención se mezclan los materiales fibrosos y los agentes de carga en un disolvente. Como disolvente se utiliza preferentemente agua. Los materiales fibrosos deben formar una pasta homogénea junto con los agentes de carga. Sin embargo, cuando se utiliza carbono elemental, por ejemplo negro de humo, no resulta fácil obtener una distribución y agregación homogéneas del carbono a los materiales fibrosos. Si el carbono no se une a las fibras, la incorporación de carbono en el papel final será muy reducida puesto que una gran parte del carbono no es retenida por el tamiz de papel en el proceso de fabricación de papel y, por lo tanto, no está disponible para el papel final. Por ello, para obtener una proporción elevada de carbono en el papel o cartón final, resulta ventajoso que las partículas o fibras de carbono se puedan unir al material fibroso.

[0052] La unión de las partículas de carbono al material fibroso se puede efectuar, por ejemplo, a través de fuerzas de atracción electrostáticas. Para obtener una unión de este tipo se pueden añadir los denominados agentes de retención. La combinación de los agentes de retención puede influir de forma decisiva en la unión de las partículas de carbono al material fibroso y, de este modo, en la retención del carbono en el papel o cartón.

[0053] En este caso se prefieren el látex y el almidón, que también pueden estar cargados. El látex y/o el almidón se añade preferentemente en una proporción del 0,2 al 15% en peso, con especial preferencia del 1 al 10% en peso, respecto al peso seco total (anhidro) del papel o cartón. Como agentes de retención también se pueden usar otros agentes de retención, en particular polímeros, como, por ejemplo, polivinilamina, poliacrilamida y poliamidoamina, o agentes de retención inorgánicos, tales como sulfato de aluminio y/o bentonita. Estos se utilizan preferentemente en una cantidad del 0,01 al 7% en peso, con especial preferencia del 0,1 al 2% en peso, respecto al peso seco total del papel o cartón. También se puede usar una combinación de varios agentes de retención. Se prefiere especialmente una combinación de látex cargado o almidón cargado con un agente de retención polimérico. Mediante esta combinación de agentes de retención se obtiene un alto contenido de agentes de carga en el papel final.

[0054] Una vez unidos los agentes de carga, en particular el carbono, a las fibras, la pasta se puede procesar con procedimientos papeleros convencionales para proporcionar un papel o un cartón. A continuación, el papel o cartón se puede moldear mediante técnicas papeleras para dar cartón ondulado o estructuras alveolares o tubulares.

[0055] En los procedimientos de fabricación de acuerdo con la presente invención se usan procedimientos y equipos de fabricación de papel habituales y conocidos para el experto. El papel enriquecido con carbono elemental se fabrica, pues, mediante procedimientos de fabricación de papel convencionales ligeramente modificados. A

continuación se tratarán concretamente las innovaciones del proceso de fabricación haciendo referencia a la figura 3.

- [0056]** En primer lugar, se añade a la celulosa (2) un disolvente (3), por ejemplo agua, en una trituradora (1) y se tritura para preparar una pulpa. La trituradora puede presentar, por ejemplo, un volumen de 100 l. No obstante, también se puede usar una trituradora con un volumen mayor o menor. La pulpa posee un contenido en sólidos de, por ejemplo, aproximadamente 5% en peso si se ha triturado en una trituradora. Sin embargo, también es posible que la pulpa presente un contenido de sólidos de celulosa mayor o menor.
- 10 **[0057]** A continuación, la pulpa así preparada se transfiere a una tina para material espeso (4) que puede presentar un volumen de, por ejemplo, 1.000 l. La celulosa se diluye mediante la adición de más disolvente, por ejemplo agua, hasta alcanzar, por ejemplo, un contenido en sólidos del 0,5% en peso, y a continuación se transfiere a una tina de mezclado (7).
- 15 **[0058]** Opcionalmente, la pulpa se puede moler en un refinador (6) para poder ajustar con mayor precisión el tamaño de la celulosa. Las fibras de celulosa se desfibrilan y se refinan. Este paso puede seguir directamente a la dilución en la tina para material espeso (4) o se puede realizar también durante la dilución, cuando la pulpa procesada en el refinador (6) se vuelve a llevar a la tina para material espeso (4).
- 20 **[0059]** Para el almacenamiento, la pasta de celulosa se transfiere a una tina de mezclado (7). Allí, la pasta de celulosa se puede diluir opcionalmente con más disolvente (8), por ejemplo con agua.
- [0060]** Para el procesamiento de la pasta de celulosa, esta se introduce, opcionalmente a través de un clasificador plano (9), en una tina mecánica (11). En el clasificador plano (9) la pasta de celulosa se puede desprender mecánicamente de las partículas más grandes. Estas se pueden eliminar de la pasta de celulosa a través de un conducto de evacuación (10). De este modo se pueden eliminar, por ejemplo, partículas con un tamaño superior a 1,5 mm. Estas partículas podrían tener un efecto negativo sobre el procesamiento de la pasta de celulosa en una máquina de papel (16).
- 30 **[0061]** En un recipiente mezclador (15) separado se prepara una lechada o suspensión que contiene carbono. Para ello se mezcla un disolvente, por ejemplo agua, con carbono. Opcionalmente también se pueden añadir a la suspensión uno o varios agentes de carga adicionales, además del carbono. En una forma de realización preferida de la invención, la suspensión que contiene carbono presenta un contenido en sólidos de aproximadamente 40 a 60% en peso, preferentemente de aproximadamente 45 a 55% en peso y con especial preferencia de aproximadamente 50% en peso.
- 35 **[0062]** Antes aplicar la pasta de celulosa sobre un tamiz de papel en una máquina de papel (16) se añade a la pasta de celulosa un agente de retención, la suspensión que contiene carbono y el almidón y/o látex. En un ejemplo de realización preferido se añade a la pasta de celulosa primero un agente de retención (12). Este proceso se puede realizar, por ejemplo, añadiendo el agente de retención (12) al conducto de transferencia (17).
- 40 **[0063]** Tras mezclar bien el agente de retención (12) y la pasta de celulosa, por ejemplo al cabo de unos 30 segundos, se puede añadir la suspensión (13) que contiene carbono. Tras mezclarlo de forma correspondiente, por ejemplo al cabo de unos 30 segundos, se añade por último el almidón y/o el látex (14).
- 45 **[0064]** Por aplicación de una pasta de celulosa así preparada con contenido en carbono sobre un tamiz de papel en una máquina de papel (16) se puede fabricar un papel que contiene carbono mediante procedimientos de fabricación de papel habituales. Una elevada proporción de la suspensión añadida se une a las fibras de celulosa del papel, integrándose de este modo en el papel.
- 50 **[0065]** El alto grado de retención del carbono y, opcionalmente, de los agentes de carga adicionales se obtiene preferentemente mediante un sistema de retención de dos componentes. En un ejemplo de realización preferido, la carga superficial negativa de las fibras de celulosa se invierte por adición de un agente de retención positivo, como, por ejemplo, un polímero catiónico. El agente de retención positivo se puede añadir en exceso con respecto a las fibras de celulosa.
- 55 **[0066]** Los términos celulosa cargada y/o agente de carga cargado mencionados en lo sucesivo hacen referencia a la carga superficial efectiva que actúa en el exterior. La celulosa propiamente dicha o el agente de carga propiamente dicho no tiene que estar cargado. La humectación de la celulosa o del agente de carga confiere una

carga a estos materiales.

- [0067]** Mediante la adición siguiente de la suspensión que contiene carbono el agente de retención positivo añadido en exceso también puede cargar positivamente las partículas de carbono, que en un principio presentan una carga superficial negativa debido a un agente humectante, preferentemente polial S, y, opcionalmente, los agentes de carga adicionales. Las fibras de celulosa y las partículas de carbono se repelen debido a la carga positiva tanto de las fibras de celulosa como de las partículas de carbono y, opcionalmente, de los agentes de carga adicionales. Así pues, la lechada contiene fibras de celulosa de carga positiva y agentes de carga de carga positiva.
- 5
- [0068]** Las fibras de celulosa de carga positiva y el agente de carga de carga positiva no se pueden unir debido a la repulsión de las cargas positivas.
- [0069]** Por lo tanto, se produce una adhesión insuficiente, o ninguna adhesión, de los agentes de carga, en particular del carbono, a las fibras de celulosa.
- 10
- [0070]** A continuación, por medio de la adición de un segundo agente de retención en forma de almidón de carga negativa y/o látex de carga negativa, se puede producir un efecto de unión del segundo agente de retención. De este modo, las fibras de celulosa de carga positiva y el agente de carga de carga positiva se unen entre sí a través del segundo agente de retención de carga negativa. Se produce una unión o adhesión del agente de carga, en particular del carbono, a la fibra de celulosa.
- 15
- [0071]** El almidón y/o el látex actúan de aglutinantes y unen el agente de carga al material de celulosa. Este sistema se denomina generalmente sistema de retención de dos componentes. Se añade un primer agente de retención que confiere, por ejemplo, una carga positiva tanto a la celulosa como al agente de carga. No obstante, también es posible conferir una carga negativa mediante el primer agente de retención.
- 20
- [0072]** Mediante la adición de un segundo agente de retención, que normalmente posee una carga opuesta, se unen, por ejemplo, las partículas de celulosa con una carga inicial positiva y los agentes de carga con una carga positiva.
- 25
- [0073]** En una forma de realización preferida de la presente invención, tanto las fibras de celulosa como los agentes de carga se dotan de cargas iguales, por ejemplo positivas, mediante un agente de retención correspondiente. En un paso posterior, las fibras y los agentes de carga se pueden unir entre sí mediante un agente de retención y/o aglutinante de carga opuesta, por ejemplo de carga negativa. De este modo se puede obtener un elevado grado de retención del agente de carga durante el procesamiento papeler.
- 30
- [0074]** En una variante especialmente preferida, el almidón y/o el látex son almidón de carga negativa y/o látex de carga negativa.
- 35
- [0075]** Según otra forma de realización preferida de la invención se puede fabricar un papel con contenido en carbono mediante un sistema de retención de tres componentes. Se pueden usar, por ejemplo, un almidón catiónico, un almidón aniónico y un tercer agente de retención conocido para el experto.
- 40
- [0076]** En un sistema de retención de tres componentes la celulosa de carga negativa, por ejemplo, se puede dotar de una carga positiva mediante un almidón catiónico, o de carga positiva. Por la adición de un exceso del almidón catiónico, el almidón catiónico también puede dotar el agente de carga de una carga positiva. A continuación se puede efectuar una unión de la celulosa y el agente de carga mediante la adición de un almidón aniónico, o de carga negativa. Por último, se puede realizar una fijación mediante un agente de fijación y/o de retención catiónico, o de carga positiva, como, por ejemplo, un polímero catiónico, o de carga positiva.
- 45
- [0077]** Según una variante preferida de la invención se añade un almidón catiónico a un material fibroso. Con especial preferencia se añade un exceso del almidón catiónico de manera que también se cargue catiónicamente el agente de carga añadido a continuación. En el paso siguiente, el agente de carga se une a la fibra por adición de un almidón aniónico, quedando así retenido. El grado de retención se puede aumentar adicionalmente añadiendo, en un último paso, un agente de fijación catiónico, preferentemente un polímero catiónico. Mediante la combinación de tres agentes de retención/fijación diferentes se puede obtener un grado de retención especialmente elevado.
- 50
- [0078]** En las realizaciones de la solicitud, las expresiones catiónico y de carga positiva, así como aniónico y de carga negativa, se consideran sinónimas. Por ejemplo, un almidón catiónico equivale a un almidón de carga

positiva y un látex catiónico, a un látex de carga positiva.

- [0079]** De acuerdo con la invención, al menos uno de los agentes de retención usados es un almidón y/o un látex. En una forma de realización preferida, uno de los agentes de retención en un sistema de retención de dos componentes es un almidón y/o un látex y el otro agente de retención no es almidón y/o látex. La función de los agentes de retención es dotar la superficie de la celulosa o del agente de carga de una carga. Combinando los agentes de retención adecuados el experto podrá elegir un sistema que permita retener en gran medida los agentes de carga, en particular el carbono. El experto podrá determinar la cantidad de los agentes de retención que se han de añadir mediante experimentos sencillos.
- 10 **[0080]** La fabricación del papel se lleva a cabo en un medio muy diluido. Antes de la fabricación del papel, el contenido total de sólidos en la lechada se encuentra preferentemente en el intervalo del 0,1 al 15% en peso, con especial preferencia en el intervalo del 0,5 al 3% en peso. Solo el uso de látex y/o almidón como agente de retención hace posible que, pese al alto grado de dilución, se retenga en el papel una gran proporción de carbono elemental como agente de carga. En estos sistemas tan diluidos generalmente no se obtiene una retención suficiente del carbono en el papel o cartón final.
- 15 **[0081]** En el procedimiento descrito se retiene al menos un 50% del carbono en polvo o del carbono en polvo combinado con otros agentes de carga, es decir de todos los agentes de carga. La retención de los agentes de carga asciende preferentemente como mínimo al 60% y con especial preferencia como mínimo al 80%. En una variante especialmente preferida se retiene al menos el 85% de los agentes de carga. El grado de retención, o la retención, indica la proporción del agente de carga añadido que permanece en la estructura de papel después de la producción de hojas.
- 20 **[0082]** De acuerdo con una variante preferida se pueden fabricar papeles muy voluminosos añadiendo microesferas de material plástico rellenas de gas. Es especialmente adecuada la adición de Expancel® (Akzo Nobel). La adición de las microesferas permite fabricar un papel muy voluminoso sin aumentar sustancialmente el peso del papel.
- 25 **[0083]** Los cuerpos precerámicos también se pueden fabricar según el procedimiento de fabricación por corte y laminado (LOM). El procedimiento LOM es un procedimiento similar al procedimiento de prototipado rápido. Se obtiene una preforma pegando muchas capas de papel unas sobre otras.
- 30 **[0084]** El recubrimiento de un papel o cartón se efectúa igualmente según procedimientos papeleros conocidos. El engobe se puede, por ejemplo, extender sobre el papel. No obstante, también es posible infiltrar un engobe en el papel mediante un proceso de inmersión.
- 35 **[0085]** Durante la pirólisis de un papel o cartón así fabricado y enriquecido con carbono, los compuestos químicos que contienen carbono fijado se transforman en carbono amorfo. Esta pirólisis se lleva a cabo preferentemente en una atmósfera de gas inerte, por ejemplo en una atmósfera de nitrógeno o de argón, o al vacío.
- 40 **[0086]** Durante la pirólisis es preferible atravesar lentamente el intervalo de temperaturas hasta los 500°C para alcanzar una pirólisis completa. La pirólisis se realiza hasta los 1200°C, preferentemente hasta los 800°C.
- 45 **[0087]** En la pirólisis se genera un cuerpo que proyecta la estructura original de las fibras de celulosa, de los aglutinantes, dispersantes y agentes de retención y de los agentes de carga fijados en ellos en una estructura de carbono. Los agentes de carga cerámicos y/o metálicos preferentemente permanecen inalterados durante la pirólisis. De este modo, las fibras de celulosa confieren al cuerpo pirolizado una porosidad natural. La estructura porosa es biógena. La estructura porosa se puede ajustar selectivamente mediante el uso de diferentes materiales y diferentes proporciones de los materiales. La estructura porosa se puede proyectar en un procedimiento siguiente para la transformación del papel pirolizado en un cuerpo cerámico. Gracias a la porosidad del papel pirolizado es posible, por ejemplo en el caso de una infiltración de silicio, que el silicio líquido penetre en el papel pirolizado e infiltre todas las zonas del papel pirolizado.
- 50 **[0088]** En el papel se puede incorporar un agente de carga cerámico o metálico. Este agente de carga cerámico o metálico normalmente permanece inalterado durante la pirólisis. Los agentes de carga cerámicos se pueden sinterizar preferentemente a temperaturas superiores a 1200°C, con especial preferencia superiores a 1400°C. Los agentes de carga cerámicos se pegan entre sí durante la sinterización de estos cuerpos. De este modo, la estructura se consolida de forma permanente. El cuerpo se puede convertir en un cuerpo cerámico incorporando

metales como agentes de carga o sumergiendo un papel pirolizado en metal líquido. A continuación se explica este proceso en el ejemplo del silicio. No obstante, también es posible usar otros metales que formen carburos.

[0089] Si el silicio se incorpora directamente en el papel en forma de agentes de carga de silicio o si el papel pirolizado se sumerge en silicio líquido, el carbono elemental reacciona con el silicio elemental para dar carburo de silicio. Por la transformación del carbono en carburo de silicio se proyecta la estructura original del carbono, en particular la estructura porosa, en el carburo de silicio. Después de la transformación pueden estar presentes adicionalmente zonas con silicio puro o zonas con carbono puro. Las zonas de carbono elemental pueden presentarse, por ejemplo, en forma de grafito y servir de lubricante, en particular cuando estas cerámicas se usen en aplicaciones en las que se prevea la abrasión de las cerámicas, por ejemplo en discos de freno. Las zonas con carbono elemental también pueden ser, por ejemplo, fibras de carbono que, por su compacticidad o la naturaleza de su superficie, no se convierten en carburo de silicio durante el proceso de silicación y que, por tanto, siguen estando presentes en forma de fibras de carbono también después de la silicación. Pueden constituir un refuerzo de fibras en el material compuesto cerámico resultante.

[0090] La proporción de carburo de silicio formado se puede controlar regulando la compactación del papel. La cantidad de carbono por unidad de volumen presente después de la pirólisis y que puede reaccionar con silicio para dar carburo de silicio aumenta a medida que aumenta la compactación. Una compactación demasiado intensa reduce la capacidad de infiltración del cuerpo de carbono y aumenta la cantidad de carbono que permanece sin reaccionar en el material compuesto cerámico resultante.

[0091] Otra manera de incrementar la proporción de carburo de silicio en el material compuesto cerámico resultante consiste en usar carburo de silicio en polvo como agente de carga adicional en la fabricación del papel. Este agente de carga complementa el carburo de silicio formado en el material resultante por reacción del silicio con el carbono del papel pirolizado. La infiltración se efectúa preferentemente en una atmósfera de gas inerte a una temperatura superior al punto de fusión del metal y con preferencia hasta una temperatura de 1800°C. Debido a la infiltración de silicio el cuerpo también puede presentar zonas con silicio puro. De este modo se obtiene el denominado cuerpo MMC (compuesto de matriz metálica), en particular una cerámica de Si-SiC.

[0092] Los diferentes papeles de la presente invención tienen múltiples aplicaciones. A continuación se citan algunos usos sin que la invención esté limitada a ellos.

[0093] En el estado verde, el papel enriquecido con carbono se puede usar, por ejemplo, como material compuesto fino y plano física/químicamente activo. Estos usos incluyen el uso como filtro de aire, medio de absorción para gases y/o líquidos y en la protección NBQ. Puesto que el carbono también se puede incorporar como modificación electroconductor, los papeles también se pueden usar como electrodos de baterías.

[0094] Después de la pirólisis, las estructuras de carbono generadas se pueden usar igualmente como filtro de aire, medio de absorción para gases y/o líquidos, así como en la protección NBQ. El uso como electrodo de batería también sigue siendo posible. Los papeles pirolizados se pueden usar además como materiales de construcción de pared fina, así como para pilas de combustible.

[0095] Después de la infiltración o la ceramización, las membranas cerámicas se pueden usar con preferencia en la filtración de gases y/o líquidos, en particular en la micro-, ultra- y/o nanofiltración. Mediante los procedimientos de fabricación papeleros se pueden realizar diseños de filtros que no se pueden realizar con procedimientos conservadores tales como, por ejemplo, la extrusión. Se pueden fabricar sustratos cerámicos finos, en particular con un grosor inferior a 500 µm, y de gran superficie. Estos también se pueden realizar como sistemas de múltiples capas mediante procedimientos de extensión papeleros. Así pues, se pueden realizar diferentes propiedades en un único filtro cerámico.

[0096] Los papeles ceramizados también se pueden utilizar ventajosamente como quemadores porosos. En particular, los papeles de este tipo son inertes a temperaturas elevadas, por ejemplo a temperaturas de 2000°C. Los sistemas de quemadores deben presentar un tamaño de poro comprendido en el intervalo de 2 a 6 mm. Estos tamaños de poro son fáciles de realizar mediante estructuras onduladas tales como las que se pueden obtener de forma eficaz mediante el moldeo según técnicas papeleras. Por esta razón, se prefieren especialmente cartones cerámicos para el uso en el ámbito de los quemadores porosos.

[0097] Los papeles cerámicos también pueden servir para fabricar elementos cerámicos compactos de pared fina. Este tipo de elementos de construcción son de gran interés, por ejemplo, para intercambiadores de calor

cerámicos. Asimismo se pueden usar papeles cerámicos en el ámbito de las células solares de capa fina.

[0098] La presente invención se describe a continuación mediante ejemplos de realización preferidos y las figuras adjuntas. Estos ejemplos, sin embargo, no deben limitar el ámbito de aplicación de la presente invención; el ámbito de aplicación viene definido únicamente por las reivindicaciones adjuntas. En las figuras muestran:

La fig. 1 una imagen obtenida con el microscopio electrónico de barrido de un papel enriquecido con grafito; y

la fig. 2 una imagen obtenida con el microscopio electrónico de barrido de un papel enriquecido con negro de humo;

la fig. 3 el proceso de fabricación de un papel de acuerdo con un ejemplo de realización.

Ejemplos

15 1. Papel grafitado, no recubierto:

[0099] Fabricación de una hoja de laboratorio circular con un diámetro de 20 cm y un peso por metro cuadrado de 320 g/m² en un aparato para tirar hojas de laboratorio según el procedimiento Rapid-Köthen:

20 A 900 g de una suspensión de celulosa (contenido en sólidos 0,5% en peso) se añaden 13,5 g de polímero catiónico (Catiofast VFH, contenido en sólidos 0,2% en peso), 14,4 g de lechada de grafito (4,5 g de agua + 4,5 g de grafito en polvo + 4,5 g de agente humectante (contenido en sólidos 0,2% en peso) + 0,9 g de dispersante (contenido en sólidos 0,2% en peso)) y 24 g de emulsión de látex (contenido en sólidos 4% en peso). A partir de la mezcla de materiales resultante se elabora una hoja mediante un tamiz de papel. A continuación se seca la hoja generada. Se obtiene un papel con la siguiente composición:

Componentes:	Proporción respecto al papel total (anhidro):
Celulosa: celulosa de madera de coníferas sin blanquear	44,99% en peso
Grafito en polvo (< 10 µm)	44,99% en peso
Látex, Hycar 1562X117, Noveon (aniónico)	9,60% en peso
Catiofast VFH (polímero catiónico)	0,30% en peso
Agente humectante Lumiten P-F, BASF (para grafito)	0,10% en peso
Dispersante Polisal S, BASF (para grafito)	0,02% en peso

[0100] En la figura 1 se muestra una imagen obtenida con el microscopio electrónico de barrido de un corte de la hoja. Se aprecian claramente las zonas de celulosa de madera de coníferas (2) y las zonas de grafito (1).

30 2. Papel con negro de humo, no recubierto:

[0101] Fabricación de una hoja de laboratorio circular con un diámetro de 20 cm y un peso por metro cuadrado de 255 g/m² en un aparato para tirar hojas de laboratorio según el procedimiento Rapid-Köthen:

35 A 950 g de una suspensión de celulosa (contenido en sólidos 0,5% en peso) se añaden 14,25 g de polímero catiónico (Catiofast VFH, contenido en sólidos 0,2% en peso), 10,55 g de pasta de negro de humo (contenido en sólidos 45% en peso) y 12,5 g de emulsión de látex (contenido en sólidos 4% en peso). A partir de la pasta resultante se elabora una hoja. A continuación se seca la hoja generada. Se obtiene un papel con la siguiente composición:

Componentes:	Proporción respecto al papel total (anhidro):
Celulosa: celulosa de madera de coníferas sin blanquear	48,15% en peso
Negro de humo (pasta de negro de humo, Derussol 345, Degussa)	46,65% en peso
Látex, Hycar 1562X117, Noveon (aniónico)	4,91% en peso
Catiofast VFH, BASF (polímero catiónico)	0,29% en peso

[0102] En la figura 2 se muestra una imagen obtenida con el microscopio electrónico de barrido de un corte de la hoja. Se aprecian claramente las zonas de celulosa de madera de coníferas (2) y las zonas de negro de humo

45 (3)

3. Papel con negro de humo/SiC, recubierto por ambas caras para la pirólisis e infiltración siguiente con Si

[0103] Fabricación de una hoja de laboratorio circular con un diámetro de 20 cm y un peso por metro cuadrado de 382 g/m² en un aparato para tirar hojas de laboratorio según el procedimiento Rapid-Köthen:

5

A 547 g de una suspensión de celulosa (contenido en sólidos 0,5% en peso) se añaden 12 g de polímero catiónico (Catiofast VFH, contenido en sólidos 0,2% en peso), 8 g de pasta de negro de humo (contenido en sólidos 45% en peso), 7,2 g de lechada de SiC (contenido en sólidos 50% en peso), 2,4 g de lechada de serrín de haya (contenido en sólidos 50% en peso) y 21 g de emulsión de látex (contenido en sólidos 4% en peso). A continuación se seca la

10 hoja generada. Se obtiene un papel con la siguiente composición:

Componentes:	Proporción respecto al papel total (anhidro):
Celulosa: celulosa de madera de coníferas sin blanquear	22,7% en peso
Negro de humo pasta de negro de humo, Derussol 345, Degussa)	30% en peso
SiC en polvo (F1200, ESK-SiC GmbH, Ø < 5µm)	30% en peso
Serrín de haya (HW630 PU, JRS, Ø < 50 µm)	10% en peso
Látex, Hycar 1562X117, Noveon (aniónico)	7% en peso
Catiofast VFH, BASF (polímero catiónico)	0,2% en peso

[0104] A continuación se recubre el papel con un engobe que presenta la siguiente composición:

Negro de humo pasta de negro de humo, Derussol 345, Degussa)	30% en peso (anhidro)
SiC en polvo (F1200, ESK-SiC GmbH, Ø < 5µm)	30% en peso (anhidro)
Serrín de haya (HW630 PU, JRS, Ø < 50 µm)	28% en peso (anhidro)
Látex, Aconal 360 D, BASF	12% en peso (anhidro)

15

[0105] El contenido de sólidos en la pasta de negro de humo asciende al 48% en peso, el contenido de sólidos en la lechada de SiC en polvo al 70% en peso, el contenido de sólidos en la lechada de serrín al 50% en peso y el contenido de sólidos en la emulsión de látex al 4% en peso. El contenido de sólidos en la lechada o el engobe de recubrimiento resultante asciende al 50%. La lechada de recubrimiento se aplica mediante una rasqueta

20 en un grosor de capa de 100 µm. El papel recubierto mostró una pérdida de peso del 28% después de la pirólisis. Por infiltración siguiente con silicio líquido a 1400°C se fabrica una cerámica de Si-SiC.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de un papel o cartón enriquecido con carbono elemental, con los pasos:
- 5
- Mezclado de al menos un material fibroso habitual en la fabricación de papel y al menos un agente de carga que contiene carbono elemental en agua como disolvente para dar una pasta;
 - adición de almidón y/o látex a la pasta para preparar una pasta aglutinada;
- 10
- elaboración de un papel y/o cartón a partir de la pasta aglutinada, ascendiendo el contenido de carbono elemental como mínimo al 40% en volumen, respecto al volumen de sólidos del papel o cartón, y ascendiendo el contenido total de agentes de carga de todos los agentes de carga presentes a entre 40 y 90% en volumen, respecto al volumen de sólidos del papel o cartón.
- 15
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** durante el mezclado del material fibroso con el agente de carga se añaden aditivos adicionales, preferentemente agentes humectantes y/o dispersantes y/o de retención.
- 20
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** durante el mezclado del material fibroso con al menos un agente de carga se añade, antes de añadir el agente de carga, un agente de retención, preferentemente un agente de retención catiónico, con especial preferencia un polímero catiónico, a una solución del material fibroso en un disolvente.
- 25
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el contenido total de sólidos en la pasta se encuentra en el intervalo del 0,1 al 15% en peso, preferentemente del 0,5 al 3% en peso.
- 30
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el almidón y/o el látex es almidón cargado y/o látex cargado, con preferencia almidón de carga negativa y/o látex de carga negativa.
- 35
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** antes de añadir el agente de carga se añade a un material fibroso un agente de retención de carga positiva, preferentemente en exceso con respecto al material fibroso, para preparar una pasta, añadiéndose tras la adición del agente de retención de carga positiva y del agente de carga preferentemente un látex de carga negativa y/o un almidón de carga negativa.
- 40
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** antes de añadir el agente de carga se añade a un material fibroso un almidón de carga positiva, preferentemente en exceso con respecto al material fibroso, para preparar una pasta, el paso de adición de almidón y/o látex comprende la adición de un almidón de carga negativa y antes del procesamiento de la pasta aglutinada se añade adicionalmente un agente de retención de carga positiva, preferentemente un polímero de carga positiva.
- 45
8. Procedimiento para el recubrimiento de un papel o cartón de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el papel o cartón se recubre con un engobe, comprendiendo el engobe aglutinantes orgánicos y/o aditivos con contenido en carbono y/o cerámicos y/o metálicos y/o con contenido en lignocelulosa en forma de polvos y/o fibras.
- 50
9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el carbono elemental está presente en forma de grafito, carbón activado, negro de humo, diamante, polvo de diamante, fulerenos, nanotubos de carbono o fibras de carbono.
- 55
10. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el papel o cartón presenta otros agentes de carga adicionales además del carbono elemental como agente de carga, seleccionándose los agentes de carga adicionales además del carbono elemental preferentemente de agentes de carga metálicos, preferentemente metales, con especial preferencia aluminio, cobre, silicio, y/o agentes de carga cerámicos, preferentemente carburos, óxidos, nitruros y boruros, con especial preferencia carburo de silicio, carburo de boro, carburo de titanio, óxido de aluminio, óxido de circonio, dióxido de titanio, nitruro de silicio, nitruro de aluminio, nitruro de boro y boruro de titanio, y/o agentes de carga con contenido en lignocelulosa y/o agentes de carga orgánicos, preferentemente resinas fenólicas, o porque el papel o cartón contiene como material fibroso

celulosa al sulfato, celulosa al sulfito, celulosa preparada según procedimientos termomecánicos (TMP), celulosa preparada según procedimientos quimiatermomecánicos (CTMP), algodón, linters y/o pasta de madera mecánica y sus mezclas.

- 5 11. Procedimiento para la pirólisis de un papel o cartón de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** el papel o cartón fabricado en forma de una pieza en verde se somete a una pirólisis, realizándose la pirólisis en una atmósfera de gas inerte a una temperatura de hasta 1200°C, preferentemente de hasta 800°C.
- 10 12. Papel o cartón fabricado según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 o papel o cartón pirolizado fabricado de acuerdo con la reivindicación 11.
13. Uso de un papel pirolizado o un cartón pirolizado de acuerdo con la reivindicación 12 como filtro de aire, medio de absorción para gases o líquidos, electrodo, en particular como electrodo de batería, material de construcción de pared fina o para una pila de combustible.
- 15 14. Procedimiento para la infiltración de un papel o cartón enriquecido con carbono elemental o de un papel pirolizado o un cartón pirolizado de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** el papel o cartón se infiltra con un metal líquido, siendo el metal preferentemente silicio, aluminio o cobre y realizándose la infiltración en una atmósfera de gas inerte y/o a una temperatura de hasta 1800°C.
- 20 15. Cuerpo cerámico fabricado según un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14.

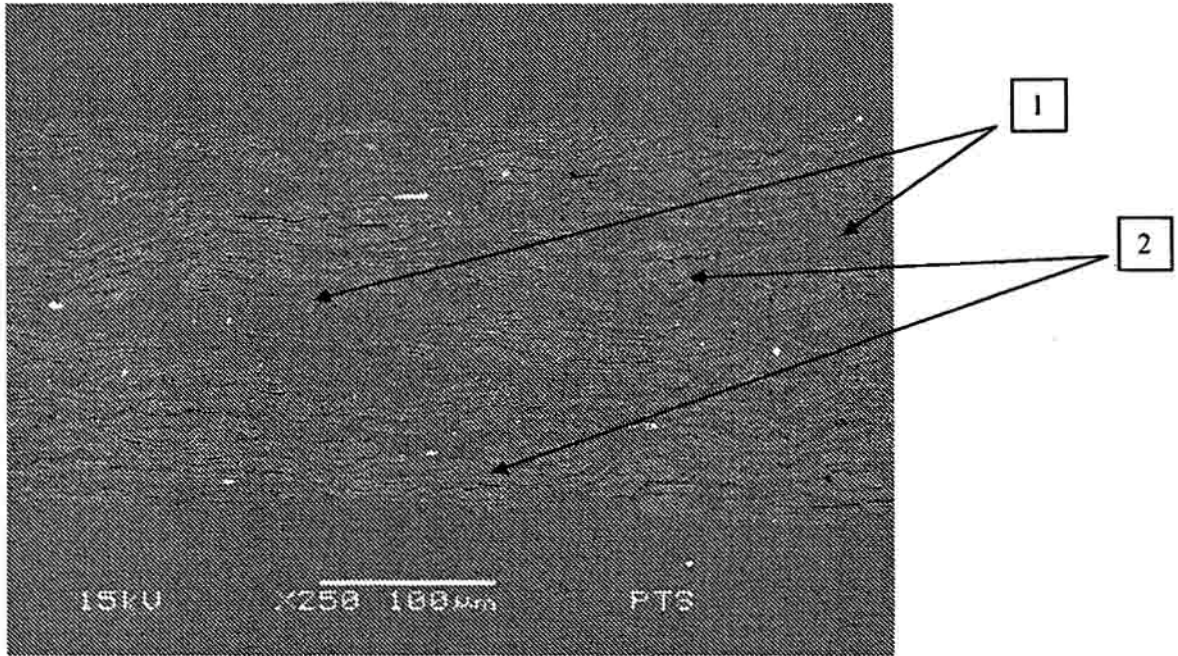


Fig. 1

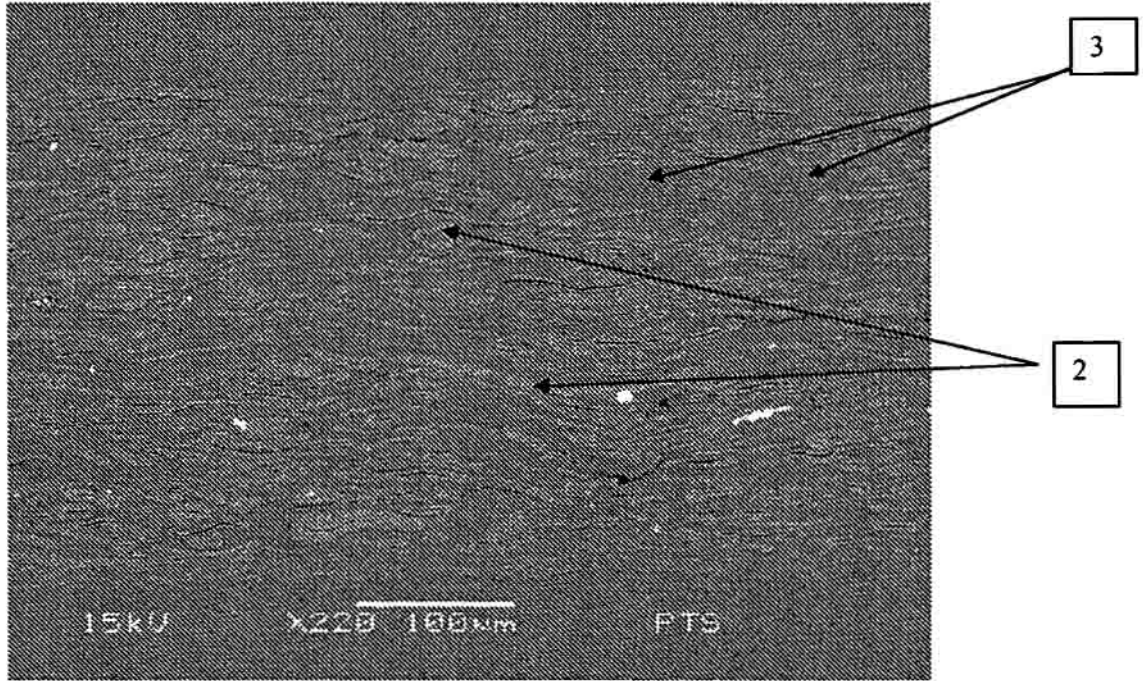


Fig. 2

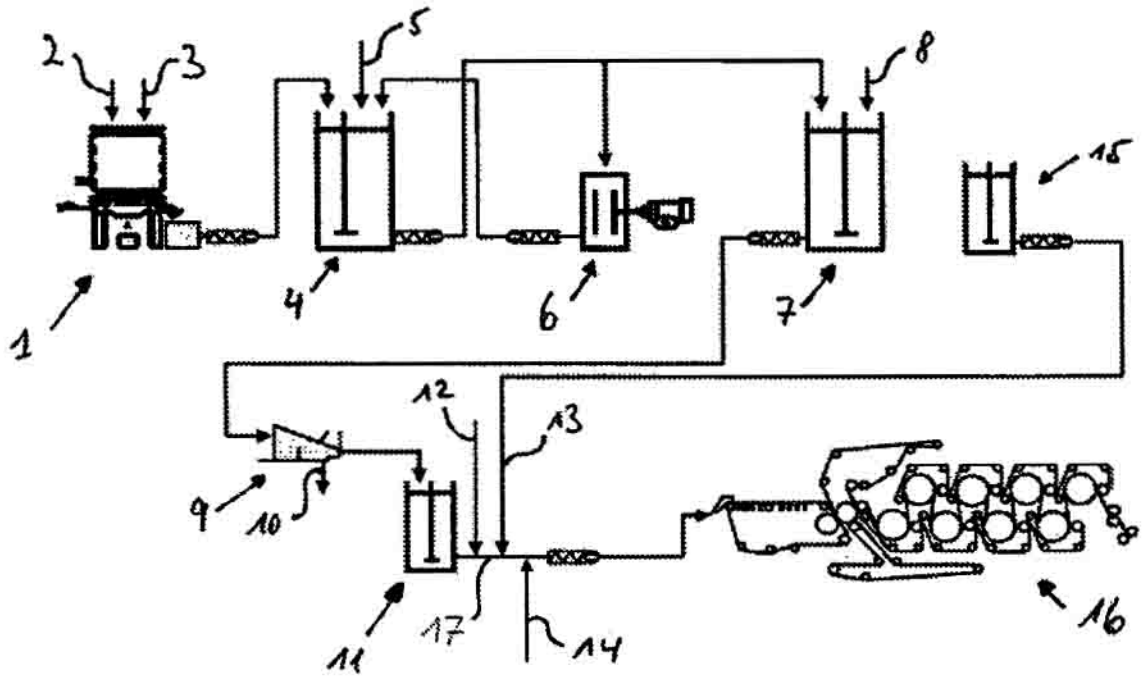


Fig. 3