(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 560 455**

(51) Int. Cl.:

D21B 1/16	(2006.01)
D21C 9/00	(2006.01)
D21D 1/00	(2006.01)
D21H 11/00	(2006.01)
D21H 11/18	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2009** **E 09156683 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.12.2015** **EP 2236664**

(54) Título: **Procedimiento para la producción de suspensiones de celulosa nanofibrilar**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.02.2016

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

GANE, PATRICK A. C.;
SCHOELKOPF, JOACHIM;
GANTENBEIN, DANIEL;
SCHENKER, MICHEL;
POHL, MICHAEL y
KÜBLER, BEAT

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 560 455 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

Procedimiento para la producción de suspensiones de celulosa nanofibrilar

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir suspensiones de celulosa nanofibrilar y a la celulosa nanofibrilar obtenida mediante este procedimiento.

La celulosa es el componente estructural de la pared celular primaria de plantas verdes y es el compuesto orgánico más común en la Tierra. Es de alto interés en muchas aplicaciones e industrias.

La celulosa es el constituyente principal del papel y la cartulina y de materiales textiles hechos de algodón, lino y otras fibras vegetales. La celulosa puede convertirse en celofán, una película transparente delgada, y en rayón, una importante fibra que se ha usado para materiales textiles desde el comienzo del siglo XX. Tanto el celofán como el rayón se conocen como “fibras de celulosa regeneradas”.

Las fibras de celulosa se usan también en la filtración de líquidos, para crear un lecho de filtro de material inerte. La celulosa se usa además para fabricar esponjas hidrófilas y altamente absorbentes.

Para uso industrial, la celulosa se obtiene principalmente de pasta de madera y algodón. Se usa principalmente para producir cartulina y papel; y en un grado menor se convierte en una amplia variedad de productos derivados.

La pasta de celulosa como materia prima se extrae mediante procesamiento de madera o tallos de plantas tales como cáñamo, lino y abacá. Las fibras de la pasta están constituidas principalmente por celulosa y otros componentes orgánicos (hemicelulosa y lignina). Las macromoléculas de celulosa (compuestas por moléculas de β-D-glucosa con unión 1-4 glicosídica) se unen entre sí mediante enlaces de hidrógeno formando una denominada fibrilla primaria (micela) que tiene dominios cristalino y amorfo. Varias fibrillas primarias (alrededor de 55) forman una denominada microfibrilla. Alrededor de 250 de estas microfibrillas forman una fibra.

Las fibrillas se disponen en diferentes capas (que pueden contener lignina y/o hemicelulosa) para formar una fibra. Las fibras individuales se unen entre sí mediante la lignina también.

Las pastas usadas en la fabricación de papel se obtienen a menudo triturando la madera y con un procesamiento opcional mediante calor y química para eliminar compuestos no deseados de las fibras celulósicas.

Las fibras se trituran y se cortan hasta una determinada finura (dependiendo de las propiedades deseadas). La trituración de las fibras se logra con un refinador (tales como refinadores de disco o de doble disco o de molino de rotor-estator cónico). El refinador también fibrila las fibras sobre la superficie, lo que significa que algunas fibrillas se separan parcialmente de la superficie de la fibra. Esto conduce a una mejor retención de, y, frecuentemente, a una mejor adhesión a, pigmentos que pueden añadirse en la producción de papel, y también a un potencial mejorado de unión mediante enlaces de hidrógeno entre las fibras del papel. Esto da como resultado propiedades mecánicas mejoradas. Un efecto secundario es también que el papel se vuelve más denso y más transparente debido a una pérdida de dispersión de luz ya que el tamaño de los centros de dispersión se aleja del óptimo aceptado de la mitad de la longitud de onda de la luz (papeles cristal y resistente a las grasas).

Cuando las fibras se refinan con aplicación de energía, se fibrilan ya que las paredes celulares se rompen y se rasgan dando tiras unidas, es decir dando fibrillas. Si esta rotura continúa para separar las fibrillas del cuerpo de la fibra, se liberan las fibrillas. La descomposición de las fibras para dar microfibrillas se denomina “microfibrilación”. Este proceso puede continuar hasta que ya no quedan fibras y sólo permanecen microfibrillas de tamaño (grosor) nanométrico.

Si el proceso va más allá y rompe estas fibrillas dando fibrillas más y más pequeñas, finalmente se convierten en fragmentos de celulosa. La descomposición en fibrillas primarias puede denominarse “nanofibrilación”, cuando hay una transición suave entre los dos regímenes.

Sin embargo, la finura que puede lograrse con refinadores convencionales es limitada. Además, varios otros aparatos para descomponer partículas no pueden descomponer fibras de celulosa en nanofibrillas, tales como esponjadores mencionados en el documento US 2001/0045264, que sólo pueden separar fracciones de fibra de tamaño dado entre sí.

De manera similar, en el documento WO 02/090651, se describe un método para reciclar rechazos de pasta generados durante la fabricación de papel, cartón o cartulina, en el que se muelen rechazos más limpios que contienen entre otras cosas fibras, pigmentos y/o fibras hasta un determinado tamaño de grano mediante molinos de bolas. Sin embargo, no se hace mención de la fibrilación de las fibras presentes, y menos aún de la fibrilación para

dar nanofibrillas.

Si se desea una descomposición adicional de las fibras para dar nanofibrillas, son necesarios otros métodos.

Por ejemplo, en el documento US 4.374.702 se describe un procedimiento para preparar celulosa microfibrilada que comprende hacer pasar una suspensión líquida de celulosa fibrosa a través de un homogeneizador de alta presión que tiene un orificio de diámetro pequeño en el que la suspensión se somete a una caída de presión de al menos 3000 psi y una acción de cizalladura de alta velocidad seguido mediante un impacto decelerante de alta velocidad contra una superficie sólida, repitiéndose el pase de dicha suspensión a través del orificio hasta que dicha suspensión de celulosa se convierte en una suspensión estable sustancialmente, convirtiendo dicho proceso dicha celulosa en celulosa microfibrilada sin cambio químico sustancial del material de partida de celulosa.

El documento US 6.183.596 B1 da a conocer un procedimiento para producir celulosa supermicrofibrilada haciendo pasar una suspensión espesa de una pasta previamente batida a través de un aparato de rozamiento que tiene dos o más desfibradores que están dispuestos de modo que pueden experimentar rozamiento entre sí para microfibrilar la pasta para obtener celulosa microfibrilada y además supermicrofibrilar la celulosa microfibrilada obtenida con un homogeneizador de alta presión para obtener la celulosa supermicrofibrilada.

Además, pueden usarse desfibradores de fricción ultrafina, en los que el desfibrador reduce las fibras a materiales finos mediante cizalladura mecánica (véase por ejemplo el documento US 6.214.163 B1).

Hay varios problemas con respecto a la fibrilación de fibras de celulosa, que han de superarse.

Por ejemplo, la producción mecánica de celulosa nanofibrilar a menudo tiene el problema de una viscosidad creciente durante el proceso de fibrilación. Esto puede detener el proceso completamente o aumentar la energía específica requerida.

La eficacia de los procesos de descomposición a menudo es bastante baja, y hay una considerable cantidad de fibras tan sólo cortadas, pero no fibriladas para dar fibrillas.

Por tanto, hay una necesidad continua de proporcionar procedimientos más eficaces para producir suspensiones de celulosa nanofibrilar, y un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento nuevo y eficaz para la producción de suspensiones de celulosa nanofibrilar.

Se ha encontrado que la adición y el procesamiento conjunto de determinadas cargas y/o pigmentos con pasta que contiene fibra de celulosa pueden tener una influencia positiva en el proceso de fibrilación en muchos aspectos, tal como se describe en más detalle a continuación.

Por tanto, el procedimiento de la presente invención se caracteriza por las siguientes etapas

(a) proporcionar fibras de celulosa en forma de una suspensión;

(b) proporcionar al menos una carga y/o pigmento;

(c) combinar las fibras de celulosa y la al menos una carga y/o pigmento;

(d) fibrilar las fibras de celulosa en presencia de la al menos una carga y/o pigmento hasta que ya no queden fibras y sólo se obtengan fibrillas de celulosa primarias.

Celulosa nanofibrilar en el contexto de la presente invención significa fibras, que se descomponen en fibrillas primarias.

En este sentido, fibrilar en el contexto de la presente invención significa cualquier proceso que descomponga 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.

Las fibras de celulosa que pueden usarse en el procedimiento de la presente invención pueden ser las contenidas en pastas seleccionadas del grupo que comprende pasta de eucalipto, pasta de pícea, pasta de pino, pasta de haya, pasta de cáñamo, pasta de algodón, y mezclas de los mismos. En este sentido, el uso de pasta kraft, especialmente pasta kraft de fibra larga blanqueada, puede preferirse especialmente.

Las fibras de celulosa se proporcionan en forma de una suspensión, especialmente una suspensión acuosa. Preferiblemente tales suspensiones tienen un contenido en sólidos de desde el 0,2 hasta el 35% en peso, más

preferiblemente del 0,25 al 10% en peso, especialmente del 1 al 5% en peso, y lo más preferiblemente del 2 al 4,5% en peso, por ejemplo el 1,3% en peso o el 3,5% en peso.

La al menos una carga y/o pigmento se selecciona del grupo que comprende carbonato de calcio precipitado; carbonato de calcio natural triturado; dolomía; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satinado; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos; y mezclas de los mismos. Se prefieren especialmente carbonato de calcio precipitado, que puede tener estructura cristalina vaterítica, calcítica o aragonítica, y/o carbonato de calcio natural triturado, que puede seleccionarse de mármol, caliza y/o creta.

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

Las cargas y/o pigmentos pueden proporcionarse en forma de un polvo, aunque se añaden preferiblemente en forma de una suspensión, tal como una suspensión acuosa. En este caso, el contenido en sólidos de la suspensión no es crítico siempre que sea un líquido que pueda bombearse.

En una realización preferida, las partículas de carga y/o pigmento tienen una mediana de tamaño de partícula determinada mediante el método de sedimentación de desde 0,5 hasta 15 μm, preferiblemente de 0,7 a 10 μm, más preferiblemente de 1 a 5 μm y lo más preferiblemente de 1,1 a 2 μm, por ejemplo de 1,5 μm o 3,2 μm.

Para la determinación de la mediana de tamaño de partícula, se usó un dispositivo Sedigraph 5100 de la empresa Micromeritics, EE.UU. La medición se realizó en una disolución acuosa de $Na_4P_2O_7$ al 0,1% en peso. Las muestras se dispersaron usando un agitador de alta velocidad y ultrasonidos.

Las cargas y/o pigmentos pueden estar asociados con agentes dispersantes tales como los seleccionados del grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de sales de poli(ácido carboxílico) basadas en, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, acrilamida o mezclas de los mismos; polifosfatos alcalinos, ácidos fosfónico, cítrico y tartárico y las sales solubles de los mismos; o mezclas de los mismos.

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

En una realización antes de la fibrilación el pH de la combinación de fibras de celulosa y al menos una carga y/o pigmento se ajusta a un pH de 10 a 12, por ejemplo 11.

Este ajuste a pH alcalino puede realizarse por medio de la adición de preferiblemente lechada de cal ($Ca(OH)_2$) o cualquier otra base. Tras el procesamiento conjunto, el pH en la suspensión podría tener que ajustarse de nuevo a de aproximadamente 7,5 a 9,5, por ejemplo 8,5.

Generalmente, el pH de la suspensión que comprende la combinación de fibras y pigmento y/o carga no debe ser menor de 6.

También puede ser necesario estabilizar el pH, por ejemplo tras la adición de PCC a una suspensión de fibras, lo que podría conducir a un aumento del pH, y a una caída del ºSR. En este caso el pH puede reajustarse mediante ácidos o tampones comúnmente usados con el fin de evitar la caída del grado Schopper Riegler debido a la influencia de un aumento del pH. 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 fibrilarla, ya que esto idealmente da como resultado un hinchamiento de las fibras que facilita la fibrilación y por tanto conduce a un aumento más rápido del refino (ºSR) y a un consumo de energía específica de refinamiento inferior para el mismo refino ºSR.

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

Preferiblemente, la razón en peso de fibras con respecto a cargas y/o pigmentos en una base de peso seco es de desde 1:10 hasta 10:1, más preferiblemente de 1:6 a 6:1, incluso más preferiblemente de 1:4 a 4:1, especialmente de 1:3 a 3:1, y lo más preferiblemente de 1:2 a 2:1, por ejemplo 1:1.

Por ejemplo, en una realización especialmente preferida se fibrila el 70% en peso de pasta kraft de fibra larga blanqueada en presencia del 30% en peso de PCC prismático (o romboédrico) diferenciado ultrafino, en relación con

el peso total de pasta y PCC, respectivamente.

Una indicación de la fibrilación de celulosa según la presente invención es el aumento del grado Schopper Riegler (ºC).

El grado Schopper-Riegler (ºSR) es una medida de la velocidad a la que una suspensión de pasta diluida puede deshidratarse y se especifica según Zellcheming Merkblatt V/7/61 y se normaliza en la norma ISO 5267/1.

El valor se determina dispersando mediante una suave dispersión de la pasta en agua y poniéndola en una cámara de drenaje que se cierra con un cono de sellado. El cono de sellado se eleva neumáticamente de la cámara de drenaje, y dependiendo de la condición de la suspensión de fibras, el agua fluye más o menos rápidamente desde la cámara de drenaje a través de una salida lateral al interior de un cilindro de medición. El agua se mide en el cilindro, en el que 10 ml de agua corresponden a 1ºSR, y cuanto mayor es el valor de Schopper-Riegler, más fino será el refino.

Para medir el Schopper Riegler, puede usarse cualquier dispositivo adecuado para lo mismo, tal como el “medidor de refino automático” suministrado por Rycobel, Bélgica.

Preferiblemente la combinación se fibrila hasta que el grado Schopper Riegler aumenta en ≥ 4ºSR, particularmente ≥ 6ºSR, más preferiblemente ≥ 8ºSR, lo más preferiblemente ≥ 10ºSR, especialmente ≥ 15ºSR.

En una realización preferida la combinación de fibras y carga y/o pigmento se fibrila hasta que se alcanza un grado Schopper-Riegler final de la suspensión resultante de ≥ 30, preferiblemente ≥ 45ºSR, más preferiblemente ≥ 50ºSR, particularmente ≥ 60ºSR, por ejemplo ≥ 70ºSR, especialmente ≥ 80ºSR.

En una realización especial, se prefiere sin embargo que el grado Schopper Riegler final sea ≤ 95ºSR.

El grado Schopper-Riegler inicial puede ser de desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 90ºSR, preferiblemente es ≤ 10ºSR, preferiblemente ≤ 25ºSR, más preferiblemente ≤ 40ºSR, por ejemplo ≤ 60 o ≤ 75ºSR. También puede ser mayor de 80ºSR, si el ΔºSR resultante mediante la etapa de fibrilación es ≥ 4ºSR.

Observando el grado Schopper Riegler, también se encontró que el procedimiento según la presente invención es mucho más eficiente que la fibrilación de suspensiones de fibras en ausencia de pigmentos y/o cargas.

Esto puede considerarse por un aumento de ºSR por pase. Con el fin de optimizar la fibrilación, la suspensión de fibras se procesa habitualmente sometiéndola a varios pases a través del dispositivo de fibrilación.

En este sentido, puede observarse que según el procedimiento de la presente invención, el ºSR por pase es marcadamente superior que con suspensiones de fibras sólo.

Este efecto puede observarse inmediatamente y se produce hasta un determinado número de pases, cuando ya no se logra ningún aumento adicional del ºSR.

Por tanto, en una realización especial, el grado Schopper Riegler por pase es más alto para el procedimiento de la presente invención que para las suspensiones de fibras fibriladas en ausencia de pigmento y/o carga, hasta que ya no puede observarse ningún aumento esencial adicional en ambos casos.

Además, mediante el procedimiento de la presente invención es posible obtener suspensiones de celulosa nanofibrilar, cuya viscosidad Brookfield es inferior a la viscosidad Brookfield de una suspensión de celulosa nanofibrilar correspondiente que se ha fibrilado en ausencia de cargas y/o pigmentos.

La viscosidad Brookfield puede medirse generalmente con cualquier viscosímetro Brookfield convencional usando operaciones de rutina conocidas por el experto en la técnica.

La fibrilación se lleva a cabo por medio de cualquier dispositivo útil para lo mismo, tal como se mencionó anteriormente. Preferiblemente el dispositivo se selecciona del grupo que comprende desfibradores de fricción ultrafina tales como a Super Mass Colloider, refinadores y homogeneizadores.

En este sentido, puede observarse que la pasta combinada con pigmentos y/o cargas para el procedimiento según la presente invención tiene una mejor capacidad de paso, de manera que puede usarse pasta que habitualmente no puede pasar a través de un refinador, si se procesa según la presente invención.

Otro aspecto de la presente invención es la suspensión de celulosa nanofibrilar obtenida mediante los procedimientos según la invención.

Además, un aspecto de la invención es el uso ventajoso de la suspensión de celulosa nanofibrilar obtenida mediante los procedimientos según la invención en la fabricación de papel y/o el acabado de papel.

Las suspensiones de celulosa nanofibrilar según la presente invención pueden mejorar la resistencia del papel y pueden permitir un aumento de la cantidad de carga en papeles sin pasta mecánica no recubiertos.

Debido a sus propiedades de resistencia mecánica, la celulosa nanofibrilar también se usa sin embargo ventajosamente en aplicaciones tales como en materiales compuestos, plásticos, pinturas, caucho, hormigón, materiales cerámicos, adhesivos, alimento o en aplicaciones de cicatrización de heridas.

Las figuras descritas a continuación y los ejemplos y experimentos sirven para ilustrar la presente invención y no deben restringirla de ningún modo.

Descripción de las figuras:

La figura 1 muestra el ºSR/pase para suspensiones de pasta fibriladas con y sin diferentes carbonatos de calcio naturales triturados.

Ejemplos

1. Aumento de ºSR/pase usando GCC

Para examinar el desarrollo del ºSR/pase, se trató en primer lugar pasta de eucalipto con un ºSR de 25 en un desfibrador de fricción ultrafina al 4% en peso de contenido en sólidos con y sin la adición de GCC. Se realizó un experimento similar en un homogeneizador con pasta de eucalipto al 1,5% en peso de contenido en sólidos con y sin GCC.

Material

GCC: Omyacarb 1-AV (contenido en sólidos del 100% en peso basándose en el peso de fibras presentes) disponible de Omya AG. La mediana de tamaño de partícula en peso d_{50} = 1,7 μm medida mediante Sedigraph 5100. Omyacarb 10-AV (contenido en sólidos del 100% en peso basándose en el peso de fibras presentes) disponible de Omya AG. La mediana de tamaño de partícula en peso d_{50} es de 10,0 μm medida mediante Sedigraph 5100.

Pasta: Pasta de eucalipto con 25ºSR.

Ejemplo 1 - Desfibrador de fricción ultrafina

Para el ejemplo comparativo, se usó pasta de eucalipto en forma de esteras secas de 500 g por estera (700 x 1 000 x 1,5 mm). Se rasgaron 170 g de pasta de la misma para dar trozos de 40 x 40 mm. Se añadieron 3830 g de agua corriente. Se agitó la suspensión en un cubo de 10 dm^3 a 2000 rpm usando un disco disolvente con un diámetro de 70 mm. Se agitó la suspensión durante al menos 15 minutos a 2000 rpm.

Entonces se fibriló la suspensión con un desfibrador de fricción ultrafina (Supermasscolloider de Masuko Sangyo Co. Ltd, Japón (modelo MKCA 6-2). Las piedras de trituración eran de carburo de silicio con una clase de grano de 46 (tamaño de grano 297-420 μm). Se eligió el hueco entre las piedras de trituración para que fuese el punto 0 dinámico tal como se describe en el manual suministrado por el proveedor. Se ajustó la velocidad del desfibrador giratorio para que fuese de 1200 rpm. Se recirculó la suspensión varias veces y se tomaron muestras. Se midió el grado Schopper-Riegler (ºSR) según Zellcheming Merkblatt V/7/61 y normalizado en la norma ISO 5267/1.

Para el ejemplo de la invención, se usó pasta de eucalipto en forma de esteras secas de 500 g por estera (700 x 1000 x 1,5 mm). Se rasgaron 170 g de pasta de la misma para dar trozos de 40 x 40 mm. Se añadieron 160 g de Omyacarb 1-AV. Se añadieron 3830 g de agua corriente. Se agitó la suspensión en un cubo de 10 dm^3 a 2000 rpm usando un disco disolvente con un diámetro de 70 mm. Se agitó la suspensión durante al menos 15 minutos a 2000 rpm.

Entonces se fibriló la suspensión con un desfibrador de fricción ultrafina (Supermasscolloider de Masuko Sangyo Co. Ltd, Japón (modelo MKCA 6-2). Las piedras de trituración eran de carburo de silicio con una clase de grano de 46 (tamaño de grano 297-420 μm). Se eligió el hueco entre las piedras de trituración para que fuese el punto 0 dinámico

tal como se describe en el manual suministrado por el proveedor. Se ajustó la velocidad del desfibrador giratorio para que fuese de 1200 rpm. Se recirculó la suspensión varias veces y se tomaron muestras. Se midió el grado Schopper-Riegler (ºSR) según Zellcheming Merkblatt V/7/61 y normalizado en la norma ISO 5267/1.

Para el ejemplo de la invención, se usó pasta de eucalipto en forma de esteras secas de 500 g por estera (700 x 1000 x 1,5 mm). Se rasgaron 170 g de pasta de la misma para dar trozos de 40 x 40 mm. Se añadieron 160 g de Omyacarb 10-AV. Se añadieron 3830 g de agua corriente. Se agitó la suspensión en un cubo de 10 dm^3 a 2000 rpm usando un disco disolvente con un diámetro de 70 mm. Se agitó la suspensión durante al menos 15 minutos a 2000 rpm. Entonces se fibriló la suspensión con un desfibrador de fricción ultrafina (Supermasscolloider de Masuko Sangyo Co. Ltd, Japón (modelo MKCA 6-2). Las piedras de trituración eran de carburo de silicio con una clase de grano de 46 (tamaño de grano 297-420 μm). Se eligió el hueco entre las piedras de trituración para que fuese el punto 0 dinámico tal como se describe en el manual suministrado por el proveedor. Se ajustó la velocidad del desfibrador giratorio para que fuese de 1200 rpm. Se recirculó la suspensión varias veces y se tomaron muestras. Se midió el grado Schopper-Riegler (ºSR) según Zellcheming Merkblatt V/7/61 y normalizado en la norma ISO 5267/1.

Resultados

La figura 1 muestra el desarrollo del ºSR en función de los pases a través del aparato Supermasscolloider. Resulta evidente que la adición de GCC aumenta la eficacia del dispositivo por pase.

Ejemplo 2 - Homogeneizador

Para el ejemplo comparativo, se usó pasta de eucalipto en forma de esteras secas de 500 g por estera (700 x 1000 x 1,5 mm). Se rasgaron 47 g de pasta de la misma para dar trozos de 40 x 40 mm. Se añadieron 2953 g de agua corriente. Se agitó la suspensión en un cubo de 5 dm^3 a 2 000 rpm usando un disco disolvente con un diámetro de 70 mm. Se agitó la suspensión durante al menos 15 minutos a 2000 rpm.

Se alimentó esta suspensión al homogeneizador (GEA Niro Soavi NS2006L) pero no pasó a través de la máquina.

Para el ejemplo de la invención, se usó pasta de eucalipto en forma de esteras secas de 500 g por estera (700 x 1000 x 1,5 mm). Se rasgaron 47 g de pasta de la misma para dar trozos de 40 x 40 mm. Se añadieron 45 g de Omyacarb 1-AV. Se añadieron 2953 g de agua corriente. Se agitó la suspensión en un cubo de 5 dm^3 a 2 000 rpm usando un disco disolvente con un diámetro de 70 mm. Se agitó la suspensión durante al menos 15 minutos a 2000 rpm.

Se alimentó esta suspensión al homogeneizador (GEA Niro Soavi NS2006L). El flujo a través del homogeneizador era de entre 100 y 200 g min^{-1} y se ajustó la presión para que estuviese entre 200 y 400 bar. Se recirculó la suspensión varias veces y se tomaron muestras. Se midió el grado Schopper-Riegler (ºSR) según Zellcheming Merkblatt V/7/61 y normalizado en la norma ISO 5267/1.

Resultados

La muestra comparativa que no contenía GCC no pudo alimentarse a través del homogeneizador. Sólo la muestra que contenía GCC mostró una buena capacidad de paso. En la tabla 1 se notifican los valores de Schopper-Riegler tras 5 y 10 pases a través del homogeneizador.

Tabla 1:

Pases	ºSR
0	25
5	74
10	91

2. Aumento de ºSR usando PCC en un refinador

Ejemplo 3 - PCC ultrafino

Material

PCC: PCC prismático ultrafino. La mediana de tamaño de partícula en peso d_{50} = 1,14 μm medida mediante Sedigraph 5100 (el 100% en peso de las partículas tienen un diámetro < 2 μm; el 27% en peso de las partículas tienen un diámetro < 1 um). Este PCC se proporcionó en forma de una suspensión acuosa que

tenía un contenido en sólidos del 7,9% en peso.

Pasta: Pasta kraft de fibra larga blanqueada con 16ºSR.

Se formó una suspensión acuosa de la pasta y el carbonato anteriores de manera que esta suspensión tenía un contenido en sólidos de aproximadamente el 4% en peso y una razón en peso de carbonato:pasta de 29:71.

Se hicieron circular aproximadamente 12,5 dm^3 de esta suspensión durante un periodo de 9 minutos a través de un refinador Escher Wyss R 1 L Labor a 5,4 kW.

Se midió un Schopper-Riegler (ºSR) de la suspensión obtenida de 92ºSR según Zellcheming Merkblatt V/7/61 y normalizado en la norma ISO 5267/1.

Ejemplo 4 - PCC grueso

a) Suspensión según la invención

Material

PCC: PCC escalenoédrico. La mediana de tamaño de partícula en peso d_{50} = 3,27 µm medida mediante Sedigraph 5100 (el 11% en peso de las partículas tienen un diámetro < 2 µm; el 4% en peso de las partículas tienen un diámetro < 1 um). Este PCC se proporcionó en forma de una suspensión acuosa que tenía un contenido en sólidos del 15,8 %.

Pasta: Eucalipto con 38ºSR.

Se formó una suspensión acuosa de la pasta y el carbonato anteriores de manera que esta suspensión tenía un contenido en sólidos de aproximadamente el 9,8% en peso y una razón en peso de carbonato:pasta de 75:25. Esta suspensión presentaba un 18ºSR.

Se hicieron circular aproximadamente 38 m^3 de esta suspensión durante un periodo de 17,5 horas a través de un refinador Metso RF-0 a 92 kW a una velocidad de flujo de 63 m^3/hora.

Se midió un Schopper-Riegler (ºSR) de la suspensión obtenida de 73ºSR según Zellcheming Merkblatt V/7/61 y normalizado en la norma ISO 5267/1.

b) Suspensión comparativa

Material

PCC: PCC escalenoédrico. La mediana de tamaño de partícula en peso d_{50} = 3,27 µm medida mediante Sedigraph 5100 (el 11% en peso de las partículas tienen un diámetro < 2 µm; el 4% en peso de las partículas tienen un diámetro < 1 um). Este PCC se proporcionó en forma de una suspensión acuosa que tenía un contenido en sólidos del 15,8%.

Pasta: Eucalipto con 38ºSR.

Se formó una suspensión acuosa de la pasta anterior de manera que esta suspensión tenía un contenido en sólidos de aproximadamente el 4,5% en peso.

Se hicieron circular aproximadamente 20 m^3 de esta suspensión durante un periodo de 17,5 horas a través de un refinador Metso RF-0 a 92 kW a una velocidad de flujo de 63 m^3/hora.

Se midió un Schopper-Riegler (ºSR) de la suspensión obtenida de 65ºSR según Zellcheming Merkblatt V/7/61 y normalizado en la norma ISO 5267/1.

A esta suspensión, se le añadió el PCC escalenoédrico anterior en una cantidad tal como para obtener una razón en peso de carbonato:pasta de 75:25. Se midió un Schopper-Riegler (ºSR) de la suspensión obtenida de 25ºSR según Zellcheming Merkblatt V/7/61 y normalizado en la norma ISO 5267/1.

Esto muestra claramente que la presencia de carbonato de calcio durante la etapa de fibrilación es esencial para obtener un grado Schopper Riegler alto, es decir una fibrilación eficiente de las fibras de celulosa.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de suspensiones de celulosa nanofibrilar, caracterizado por las etapas de:

(a) proporcionar fibras de celulosa en forma de una suspensión;

(b) proporcionar al menos una carga y/o pigmento;

(c) combinar las fibras de celulosa y la al menos una carga y/o pigmento;

(d) fibrilar las fibras de celulosa en presencia de la al menos una carga y/o pigmento hasta que ya no queden fibras y sólo se obtengan fibrillas de celulosa primarias.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las fibras de celulosa son las contenidas en pastas seleccionadas del grupo que comprende pasta de eucalipto, pasta de pícea, pasta de pino, pasta de haya, pasta de cáñamo, pasta de algodón, y mezclas de las mismas.

3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque las fibras de celulosa son las contenidas en pasta kraft, especialmente pasta kraft de fibra larga blanqueada.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las fibras de celulosa se proporcionan en forma de una suspensión, preferiblemente que tiene un contenido en sólidos de desde el 0,2 hasta el 35% en peso, más preferiblemente del 0,25 al 10% en peso, especialmente del 1 al 5% en peso y lo más preferiblemente del 2 al 4,5% en peso, por ejemplo el 1,3% en peso o el 3,5% en peso.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la carga y/o pigmento se selecciona del grupo que comprende carbonato de calcio precipitado; carbonato de calcio natural triturado; dolomía; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satinado; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos; y mezclas de los mismos.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la carga y/o pigmento se selecciona del grupo de carbonato de calcio precipitado, preferiblemente que tiene estructura cristalina vaterítica, calcítica o aragonítica; carbonato de calcio natural triturado, preferiblemente que se selecciona de mármol, caliza y/o creta; y mezclas de los mismos.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 5 ó 6, caracterizado porque el carbonato de calcio precipitado es carbonato de calcio precipitado romboédrico, escalenoédrico o prismático diferenciado ultrafino.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las partículas de carga y/o pigmento tienen una mediana de tamaño de partícula en peso de desde 0,5 hasta 15 μm, preferiblemente de 0,7 a 10 μm, más preferiblemente de 1 a 5 μm y lo más preferiblemente de 1,1 a 2 μm, por ejemplo de 1,5 μm o 3,2 μm.

9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la carga y/o pigmento está asociado con agentes dispersantes seleccionados del grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de sales de poli(ácido carboxílico) basadas en, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, acrilamida o mezclas de los mismos; polifosfatos alcalinos, ácidos fosfónico, cítrico y tartárico y las sales solubles de los mismos; o mezclas de los mismos.

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la combinación de fibras y de al menos una carga y/o pigmento se lleva a cabo añadiendo la carga y/o pigmento a las fibras en una o varias etapas.

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la carga y/o pigmento se añade en su totalidad o en porciones antes o durante la etapa de fibrilación (d), preferiblemente antes de la etapa de fibrilación (d).

12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque antes de la fibrilación, el pH de la combinación de fibras de celulosa y al menos una carga y/o pigmento se ajusta a un pH de 10 a 12, por ejemplo 11.

13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque tras la fibrilación el pH en la suspensión se reajusta a de aproximadamente 7,5 a 9,5, por ejemplo 8,5.

14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque 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 la fibrilación.

15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se añaden disolventes de celulosa tales como etilendiamina de cobre (II), tartrato de hierro y sodio o litio-cloro/dimetilacetamina a la combinación antes de la fibrilación.

16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la razón en peso de fibras con respecto a carga y/o pigmento en una base de peso seco es de desde 1:10 hasta 10:1, preferiblemente de 1:6 a 6:1, más preferiblemente de 1:4 a 4:1, especialmente de 1:3 a 3:1, y lo más preferiblemente de 1:2 a 2:1, por ejemplo 1:1.

17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el 70% en peso de pasta kraft de fibra larga blanqueada se fibrila en presencia del 30% en peso de PCC prismático (o romboédrico) diferenciado ultrafino, en relación con el peso seco total de pasta y PCC, respectivamente.

18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la combinación se fibrila hasta que el grado Schopper Riegler aumenta en ≥ 4ºSR, preferiblemente ≥ 6ºSR, más preferiblemente ≥ 8ºSR, lo más preferiblemente ≥ 10ºSR, especialmente ≥ 15ºSR.

19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la combinación de fibras y carga y/o pigmento se fibrilan hasta que se alcanza un grado Schopper-Riegler final de ≥ 30, preferiblemente ≥ 45ºSR, más preferiblemente ≥ 50ºSR, particularmente ≥ 60ºSR, por ejemplo ≥ 70ºSR, especialmente ≥ 80ºSR.

20. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el aumento del ºSR/pase en el dispositivo de fibrilación es más alto en presencia de pigmento y/o carga que el ºSR/pase, que si las fibras de celulosa se fibrilan en ausencia de pigmento y/o carga.

21. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la viscosidad Brookfield de la suspensión resultante de celulosa nanofibrilar es inferior a la viscosidad Brookfield de una suspensión de celulosa nanofibrilar correspondiente que se ha fibrilado en ausencia de cargas y/o pigmentos.

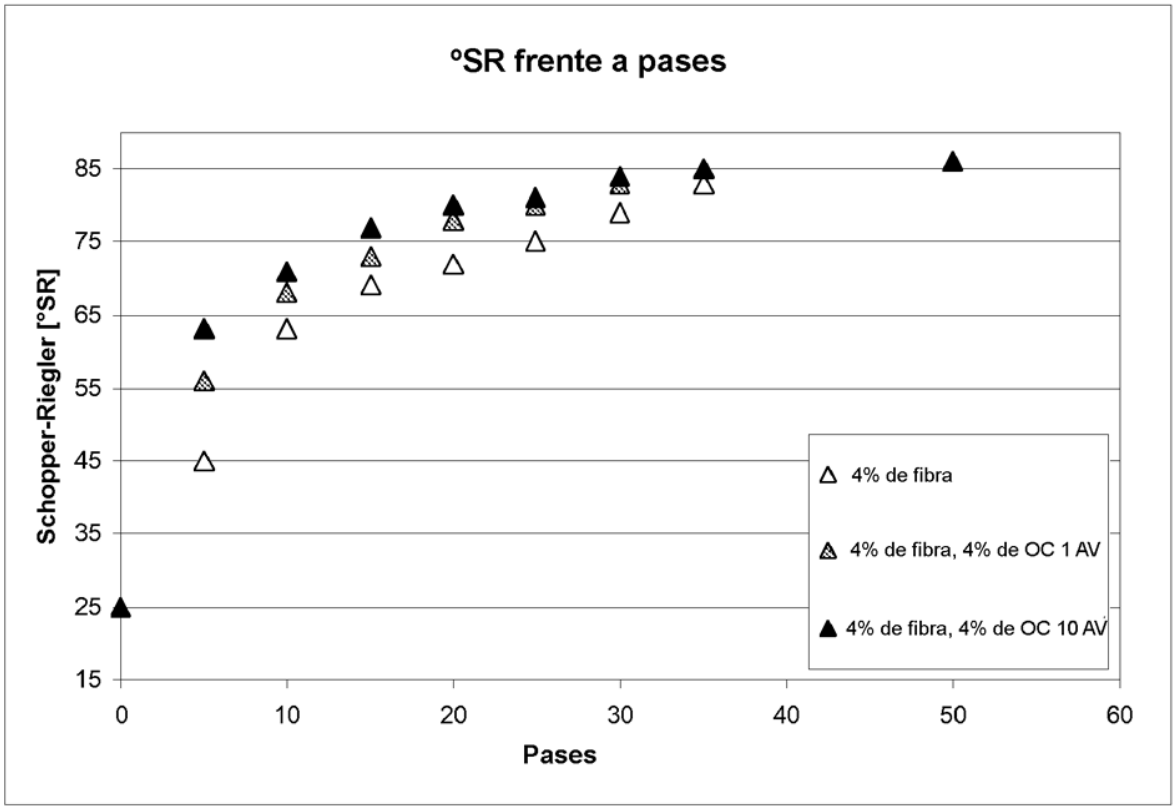
22. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la fibrilación se lleva a cabo mediante un dispositivo seleccionado del grupo que comprende desfibradores de fricción ultrafina, refinadores y homogeneizadores.

23. Suspensión de celulosa nanofibrilar obtenida mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22.

24. Uso de la suspensión de celulosa nanofibrilar según la reivindicación 23 en la fabricación de papel y/o el acabado de papel.

25. Uso de la suspensión de celulosa según la reivindicación 23 en aplicaciones tales como en materiales compuestos, plásticos, pinturas, caucho, hormigón, materiales cerámicos, adhesivos, alimentos o en aplicaciones de cicatrización de heridas.

Fig. 1


ºSR frente a pases
Schopper-Riegler [°SR]
85
75
65
55
45
35
25
15
0
10
20
30
40
50
60
Pases
4% de fibra
4% de fibra, 4% de OC 1 AV
4% de fibra, 4% de OC 10 AV