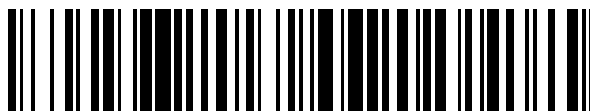


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 668 812**

51 Int. Cl.:

D21C 9/00 (2006.01)

D21H 11/18 (2006.01)

D21H 17/67 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.04.2011** **PCT/EP2011/056542**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.11.2011** **WO11134939**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2011** **E 11716257 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.01.2018** **EP 2563966**

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

30 Prioridad:

04.05.2010 US 343775 P
27.04.2010 EP 10161166

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
22.05.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARBONELL CALLICÓ, Josep

ES 2 668 812 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso de fabricación de materiales estructurados usando geles de celulosa nanofibrilares

5 La presente invención se refiere a un proceso de producción de materiales estructurados así como a los materiales estructurados obtenidos mediante este proceso.

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

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

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

- Elevada proporción de la resistencia con respecto al peso (elevada resistencia a la tracción a baja densidad);
- Elevada resistencia a la deformación plástica;
- Elevada resistencia a la tracción a temperaturas elevadas;
- 25 - Elevada dureza.

30 Por lo general, los materiales de refuerzo son resistentes, mientras que la matriz normalmente es un material dúctil o duro. Si el material compuesto se diseña y se fabrica correctamente, combina la resistencia del refuerzo con la dureza de la matriz para obtenerse una combinación de propiedades deseables que no están disponibles en ninguno de los materiales convencionales por sí solos. Por ejemplo: los materiales compuestos de polímero/cerámica tienen un módulo superior al del componente de polímero, pero no son tan quebradizos como la cerámica.

35 Dado que el material de refuerzo es de vital importancia para el mecanismo de fortalecimiento de un material compuesto, es conveniente clasificar los materiales compuestos de acuerdo con las características del refuerzo. Comúnmente, se usan las tres siguientes categorías:

- a) "refuerzo con fibras", en el que la fibra es el principal componente que soporta la carga;
- b) "refuerzo con partículas", en el que la carga es compartida entre la matriz y las partículas;
- c) "fortalecimiento por dispersión", en el que la matriz es el principal componente que soporta la carga;
- 40 d) "materiales compuestos estructurales", en los que las propiedades dependen de los componentes y del diseño geométrico.

45 En general, la resistencia del material compuesto depende principalmente de la cantidad, de la disposición y del tipo de refuerzo de fibras (o partículas) en la resina. Además, el material compuesto suele estar formulado con cargas y aditivos que varían los parámetros de procesamiento o de rendimiento.

50 Así pues, en la técnica anterior, se conoce en general la combinación de diferentes materiales para obtener materiales que tengan propiedades modificadas o que puedan controlar ciertas propiedades de un material sobre el que se aplican, y existe la necesidad continua de dichos materiales que permiten el control a la medida de las características del material, así como con respecto a su rentabilidad y cumplimiento medioambiental.

En este sentido, un campo importante es la producción de material estructurado y sus propiedades.

55 Un ejemplo de material estructurado es el papel, en cuya fabricación se combina una serie de materiales diferentes, cada uno de los cuales puede influir positiva o negativamente en las propiedades del resto de los componentes o en el papel final.

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

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

Por lo tanto, el papel convencional puede contener una cierta cantidad de cargas, pero si el contenido de cargas es

demasiado alto, las propiedades mecánicas del papel se reducirán de forma significativa.

Se han propuesto varios enfoques para mejorar esta relación y para producir un papel muy cargado que tenga buenas propiedades ópticas, así como mecánicas, pero sigue existiendo la necesidad de procesos de fabricación del papel que permitan un contenido de cargas más alto que el que se usa comúnmente sin deteriorar esencialmente la resistencia del papel.

En la búsqueda de métodos de control de las propiedades de los materiales estructurados o de productos que contengan dichos materiales estructurados, se encontró que pueden ser útiles geles celulósicos nanofibrilares que contienen carbonato cálcico.

La celulosa es el componente estructural de la pared celular primaria de las plantas verdes, y es el compuesto orgánico más común de la Tierra. Suscita un gran interés para muchas aplicaciones e industrias.

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

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

Cuando se refinan las fibras mediante la aplicación de energía, se fibrilan al romperse las paredes celulares, y se desgarran en tiras unidas, es decir, en fibrillas. Si esta rotura prosigue hasta separarse las fibrillas del cuerpo de la fibra, se liberan las fibrillas. La descomposición de las fibras en microfibrillas se denomina "microfibrilación". Este proceso puede continuar hasta que no queden fibras y solo queden fibrillas de tamaño (espesor) nanométrico.

Si el proceso prosigue y descompone estas fibrillas en fibrillas cada vez más pequeñas, estas finalmente se convierten en fragmentos de celulosa o geles nanofibrilares. Dependiendo de hasta dónde llegue esta última etapa, pueden quedar algunas nanofibrillas entre los geles nanofibrilares. La descomposición en fibrillas primarias puede denominarse "nanofibrilación", en la que puede haber una transición suave entre los dos regímenes. En un entorno acuoso, las fibrillas primarias forman un gel (red metaestable de fibrillas primarias), que puede denominarse "gel nanofibrilar". Se puede considerar que el gel formado a partir de las nanofibrillas contiene nanocelulosa.

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

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

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

Por lo tanto, el problema anterior se resuelve mediante un proceso de fabricación de materiales estructurados, que se caracteriza por las siguientes etapas:

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

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

En este sentido, fibrilación, en el contexto de la presente invención, significa cualquier proceso que descompone predominantemente las fibras y fibrillas a lo largo de su eje longitudinal, produciendo la reducción del diámetro de las

fibras y fibrillas, respectivamente.

De acuerdo con el proceso de la presente invención, la fibrilación de las fibras de celulosa en presencia de al menos una carga y/o un pigmento proporciona un gel de celulosa nanofibrilar. La fibrilación se realiza hasta que se forma el gel, en la que se verifica la formación del gel mediante el control de la viscosidad dependiendo de la velocidad de cizalla. Tras el aumento gradual de la velocidad de cizalla, se obtiene una determinada curva que refleja una reducción de la viscosidad. Si, seguidamente, se reduce gradualmente la velocidad de cizalla, la viscosidad vuelve a aumentar, pero los valores correspondientes a lo largo de al menos parte del intervalo de velocidad de cizalla al aproximarse la cizalla a cero son inferiores a cuando se aumenta la velocidad de cizalla, lo que se expresa gráficamente mediante una histéresis evidente al representar la viscosidad frente a la velocidad de cizalla. En cuanto se observa este comportamiento, se forma un gel de celulosa nanofibrilar de acuerdo con la presente invención. Pueden extraerse más detalles relativos a la producción del gel de celulosa nanofibrilar de la solicitud de patente europea sin publicar n.º 09 25 156 703.

Las fibras de celulosa que se pueden usar en el proceso de la presente invención pueden estar contenidas como tales en pastas naturales, químicas, mecánicas, quimicomecánicas, termomecánicas. Son de especial utilidad las pastas seleccionadas del grupo que comprende pasta de eucalipto, pasta de picea, pasta de pino, pasta de haya, pasta de cáñamo, pasta de algodón, pasta de bambú, bagazo, y mezclas de las mismas. En una realización, toda o parte de esta fibra de celulosa puede proceder de una etapa de reciclaje de un material que comprende fibras de celulosa. Por lo tanto, la pasta también puede ser pasta reciclada y/o destinada.

En principio, el tamaño de las fibras de celulosa no es de importancia fundamental. En general, en la presente invención, es útil cualquier fibra disponible en el mercado y que se pueda procesar en el dispositivo usado para su fibrilación. Dependiendo de su origen, las fibras de celulosa pueden tener una longitud de 50 mm a 0,1 µm. Dichas fibras, así como aquellas que tienen una longitud de preferentemente 20 mm a 0,5 µm, más preferentemente de 10 mm a 1 mm, y normalmente de 2 a 5 mm, pueden usarse de manera ventajosa en la presente invención, en la que también pueden ser útiles fibras más largas y más cortas.

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

Las fibras no fibriladas adicionales de la etapa e) también se seleccionan preferentemente de las fibras de celulosa definidas anteriormente. Sin embargo, en el proceso de la presente invención, también se pueden usar de manera ventajosa otros materiales de fibra como fibras no fibriladas adicionales.

La al menos una carga y/o un pigmento se selecciona del grupo que comprende carbonato cálcico precipitado (PCC); carbonato cálcico triturado (GCC) natural; carbonato cálcico con modificación superficial; dolomita; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satino; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos; y mezclas de los mismos. En especial, se prefieren el carbonato cálcico precipitado, que puede tener una estructura cristalina vaterítica, calcítica o aragonítica, y/o carbonato cálcico triturado natural que se selecciona de mármol, caliza y/o tiza.

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

La/s carga/s y/o pigmento/s pueden proporcionarse en forma de polvo, aunque se añaden preferentemente en forma de suspensión, tal como una suspensión acuosa. En este caso, el contenido de sólidos de la suspensión no es de importancia fundamental siempre que se trate de un líquido bombeable.

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

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

En vista del efecto ventajoso de la adición de geles de celulosa nanofibrilares con respecto a las propiedades mecánicas del papel incluso con altos contenidos de pigmento y/o carga, en una realización especialmente preferida, antes, durante o después de la adición de fibras adicionales en la etapa e), pero después de la etapa d) y

antes de la etapa f), se añade al menos una carga y/o un pigmento adicional.

Esta al menos una carga y/o un pigmento adicional puede ser la misma o diferente carga y/o pigmento de la etapa b), seleccionado del grupo que contiene carbonato cálcico precipitado (PCC); carbonato cálcico triturado natural (GCC); carbonato cálcico con modificación superficial; dolomita; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satino; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos; y mezclas de los mismos. En especial, se prefieren el carbonato cálcico precipitado, que puede tener una estructura cristalina vaterítica, calcítica o aragonítica, y/o carbonato cálcico triturado natural, que se selecciona de mármol, caliza y/o tiza.

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

Además, esta/s carga/s y/o pigmento/s adicional/es se pueden proporcionar en forma de polvo, aunque se añaden preferentemente en forma de suspensión, tal como una suspensión acuosa. En este caso, el contenido de sólidos de la suspensión no es de importancia fundamental siempre que se trate de un líquido bombeable.

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

Por lo tanto, se prefiere además que las partículas de la al menos una carga y/o del al menos un pigmento adicional tengan una mediana del tamaño de partícula de 0,01 a 5 μm , preferentemente de 0,05 a 1,5 μm , más preferentemente de 0,1 a 0,8 μm y lo más preferentemente de 0,2 a 0,5 μm , por ejemplo, de 0,3 μm , en las que el tamaño de partícula se determina como se ha mencionado anteriormente.

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

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

Durante el proceso de fibrilación, puede cambiar el tamaño de la/s carga/s y/o del/de los pigmento/s, así como el tamaño de las fibras.

Preferentemente, la proporción en peso de las fibras con respecto a la/s carga/s y/o al/los pigmento/s de la etapa b) en peso seco es de 1:33 10:1, más preferentemente de 1:10 a 7:1, incluso más preferentemente de 1:5 a 5:1, normalmente de 1:3 a 3:1, en especial, de 1:2 a 2:1 y lo más preferentemente de 1:1,5 a 1,5:1, por ejemplo, de 1:1.

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

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

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

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

Cualquiera de los homogenizadores disponibles en el mercado es adecuado para su uso en la presente invención, en especial, los homogenizadores de alta presión, en los que las suspensiones se comprimen a una presión elevada a través de una apertura estrecha, que pueden comprender una válvula, y se descargan desde la apertura estrecha

a alta presión contra una superficie de impacto dura enfrentada directamente a la apertura estrecha, reduciendo así el tamaño de partícula. La presión puede generarse mediante una bomba, tal como una bomba de pistón, y la superficie de impacto puede comprender una anilla de impacto en torno a la apertura de la válvula anular. Un ejemplo de homogenizador que se puede usar en la presente invención es el dispositivo Ariete NS2006L de GEA Niro Soavi. Sin embargo, entre otros, también se pueden usar otros homogenizadores tales como los de la Serie APV Gaulin, la Serie HST HL o la Serie Alfa Laval SHL.

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

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

En este sentido, en general, se puede usar cualquier método usado comúnmente de extracción de agua conocido por el experto en la materia, tal como, por ejemplo, el secado térmico, el secado a presión, el secado al vacío, la criodesecación o el secado en condiciones supercríticas. La etapa de extracción del agua se puede llevar a cabo en dispositivos bien conocidos tales como en una prensa de filtración, por ejemplo, como se describe en los ejemplos. En general, se pueden aplicar otros métodos bien conocidos en el campo del moldeo de sistemas acuosos para obtener los materiales compuestos de la invención.

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

En general, el material estructurado, así como cualquier capa de la estructura de fibras, por ejemplo, la red de fibras y el gel, en este sentido, pueden tener espesores variables.

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

Por lo tanto, el material estructurado de acuerdo con la presente invención puede ser tan fino como una película, puede tener un espesor como el que normalmente se encuentra en los papeles convencionales, pero también puede ser tan grueso como planchas, e incluso puede tener la forma de bloques compactos, entre otros, dependiendo de la proporción entre las fibras y el gel.

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

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

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

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

Por lo tanto, es posible formar una hoja de papel que comprenda el gel en el papel de base y/o en una capa que recubre la red de fibras, dando lugar a estructuras en capas de geles y fibras que forman papel.

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

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

Por lo tanto, mediante el proceso de la presente invención se obtiene un uso más eficaz de las fibras de baja calidad. Mediante la adición de gel celulósico nanofibrilar a los suministros básicos que contienen fibras que no pueden conferir resistencia al producto final a base de fibras, puede mejorarse la resistencia del papel.

Con respecto al contenido total de carga y/o pigmento en el papel, en especial, se prefiere que la carga y/o los pigmentos estén presentes en una cantidad del 1 % al 60 % en peso, preferentemente del 5 % al 50 % en peso, más preferentemente del 10 % al 45 % en peso, incluso más preferentemente del 25 % al 40 % en peso, en especial, del 30 al 35 % en peso en peso seco del material estructurado.

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

10 Otro aspecto de la presente invención es el material estructurado obtenido mediante el proceso de acuerdo con la invención, o mediante el uso de geles de celulosa nanofibrilares para la producción de material estructurado como se ha mencionado.

15 Debido a sus propiedades de resistencia mecánica, los geles de celulosa nanofibrilares se pueden usar ventajosamente en aplicaciones tales como materiales compuestos, plásticos, pinturas, caucho, hormigón, cerámica, paneles, carcasas, papeles de aluminio y películas, recubrimientos, perfiles de extrusión, adhesivos, alimentos o en aplicaciones para la curación de heridas.

20 Las figuras descritas a continuación, así como los ejemplos y experimentos, sirven para ilustrar la presente invención y, bajo ningún concepto, deben restringirla.

Descripción de las figuras

25 La Figura 1 muestra una comparación de hojas de papel fabricadas a mano de la técnica anterior y de acuerdo con la invención que contienen GCC como carga con respecto a las longitudes de ruptura.

La Figura 2 muestra una comparación de hojas de papel fabricadas a mano de la técnica anterior y de acuerdo con la invención que contienen GCC como carga con respecto al estiramiento de ruptura.

30 La Figura 3 muestra una comparación de hojas de papel fabricadas a mano de la técnica anterior y de acuerdo con la invención que contienen GCC como carga con respecto al índice de tensión.

35 La Figura 4 muestra una comparación de hojas de papel fabricadas a mano de la técnica anterior y de acuerdo con la invención que contienen GCC como carga con respecto al módulo de elasticidad.

La Figura 5 muestra una comparación de hojas de papel fabricadas a mano de la técnica anterior y de acuerdo con la invención que contienen GCC como carga con respecto a la longitud de rasgado.

40 La Figura 6 muestra una comparación de hojas de papel fabricadas a mano de la técnica anterior y de acuerdo con la invención que contienen GCC como carga con respecto a la unión interna.

La Figura 7 muestra una comparación de hojas de papel fabricadas a mano de la técnica anterior y de acuerdo con la invención que contienen GCC como carga con respecto a la opacidad.

45 La Figura 8 muestra una comparación de hojas de papel fabricadas a mano de la técnica anterior y de acuerdo con la invención que contienen GCC como carga con respecto a la dispersión.

La Figura 9 muestra una comparación de hojas de papel fabricadas a mano de la técnica anterior y de acuerdo con la invención que contienen GCC como carga con respecto a la absorbencia.

50 La Figura 10 muestra una comparación de hojas de papel fabricadas a mano de la técnica anterior y de acuerdo con la invención que contienen GCC como carga con respecto a la resistencia del aire.

55 La Figura 11 muestra una comparación de hojas de papel fabricadas a mano de la técnica anterior y de acuerdo con la invención que contienen PCC como carga con respecto a las longitudes de ruptura.

La Figura 12 muestra una comparación de hojas de papel fabricadas a mano de la técnica anterior y de acuerdo con la invención que contienen PCC como carga con respecto al estiramiento de ruptura.

60 La Figura 13 muestra una comparación de hojas de papel fabricadas a mano de la técnica anterior y de acuerdo con la invención que contienen PCC como carga con respecto al índice de tensión.

La Figura 14 muestra una comparación de hojas de papel fabricadas a mano de la técnica anterior y de acuerdo con la invención que contienen PCC como carga con respecto al rasgado.

65 La Figura 15 muestra una comparación de hojas de papel fabricadas a mano de la técnica anterior y de acuerdo

con la invención que contienen PCC como carga con respecto a la resistencia de la unión interna.

La Figura 16 muestra una comparación de hojas de papel fabricadas a mano de la técnica anterior y de acuerdo con la invención que contienen PCC como carga con respecto a la opacidad.

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

La Figura 18 muestra una comparación de hojas de papel fabricadas a mano de la técnica anterior y de acuerdo con la invención que contienen PCC como carga con respecto a la permeabilidad del aire.

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

Ejemplos

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

- contenido de sólidos [% en peso] significa el total de sólidos, es decir, cualquier material no volátil (en este caso, esencialmente pasta/celulosa y carga);
- contenido de sólidos celulósicos [% en peso] significa la fracción de material celulósico con respecto a la masa total sola, es decir, la pasta antes de la fibrilación o la nanocelulosa después de la fibrilación. El valor puede calcularse usando el contenido global de sólidos y la proporción de la carga con respecto a la pasta.
- Niveles de adición (proporciones) de geles en las composiciones (por ejemplo, hojas de papel fabricadas a mano): Cualquier porcentaje se ha de entender como el % en peso del contenido celulósico seco (véase anteriormente) con respecto a la masa total de la composición (la hoja de papel fabricada a mano representa el 100 % en peso).
- La densidad, el espesor y el volumen se determinaron según la norma ISO 534, el gramaje se determinó según la norma ISO 536, el control climatológico se llevó a cabo según la norma ISO 187:1997.

1. Gel de celulosa nanofibrilar con cargas de GCC convencionales

Material

Carga (gel):

- Omyacarb® 1 AV (OC 1 AV) (polvo seco)
- Omyacarb® 10 AV (OC 10 AV) (polvo seco).

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

- Hydrocarb® 60 AV (HC 60 AV) (producto disperso) disponible en Omya AG: Carbonato cálcico triturado natural (mármol), seleccionado, microcristalino, forma romboédrica de las partículas de alta fineza en forma de una suspensión dispersada previamente. La mediana del tamaño de partícula d_{50} en peso es de 1,6 μm , medida mediante el dispositivo Sedigraph 5100. Sólidos en suspensión = 78 % en peso.

Pasta (gel):

Esterillas de pino secadas, brillo: 88,19 %, blanqueadas TCF
Eucalipto secado, brillo: 88,77 %, blanqueado TCF
Pino no secado, brillo: 88,00 %.

Carga (hojas de papel fabricadas a mano):

- Hydrocarb® HO – ME (producto disperso) disponible en Omya AG; carbonato cálcico triturado natural (mármol), seleccionado, microcristalino, con partículas de forma romboédrica de gran fineza en forma de una suspensión dispersada previamente (contenido de sólidos del 62 % en peso); la mediana del tamaño de partícula d_{50} en peso es de 0,8 μm medido mediante el dispositivo Sedigraph 5100.

Pasta (hojas de papel fabricadas a mano):

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

Adyuvante a la retención:

Polyimin 1530 (disponible en BASF).

5 Formación del gel

Se procesaron los geles con un molino de fricción ultrafina (Supermasscolloider de Masuko Sangyo Co. Ltd, Japón (Modelo MKCA 6-2) con piedras de carburo de silicio montadas que tienen una clase de grano de 46 (tamaño del grano 297-420 μm). Se ajustó el punto 0 dinámico como se describe en el manual entregado por el proveedor (el punto cero se define como el punto de toque de las piedras, de modo que el espacio entre las piedras sea de 0 mm). Se estableció la velocidad del molino de rotación a 1.500 rpm.

Las suspensiones que se iban a fibrilar se prepararon de la siguiente manera: se dividieron 80 g de la pasta de la esterilla seca en trozos de 40 x 40 mm y se añadieron 3.920 g de agua corriente. En caso de usarse pasta húmeda, se mezclaron 800 g de pasta (contenido de sólidos: el 10 % en peso) con 3.200 g de agua corriente.

Se agitó cada una de las suspensiones en un cubo de 10 dm³ a 2.000 rpm usando un disco disolvente con un diámetro de 70 mm. Se agitaron las suspensiones durante al menos 10 minutos a 2.000 rpm.

En primer lugar, se deshizo la pasta haciéndola pasar dos veces por el molino con un espacio de piedra abierto (0 μm). A continuación, se estrechó el espacio de piedra hasta -200 μm para fibrilar la pasta en dos pasadas. Se añadió la carga (de acuerdo con la Tabla 1) a esta suspensión de pasta fibrilada, y se trituroó esta mezcla haciéndola circular tres veces con un espacio de piedra de -300 a -400 μm .

Tabla 1:

Muestra	Proporción en peso (seco/seco) de carga:pasta	Carga	Pasta	Contenido en sólidos celulósico [% en peso]
A	2 :1	OC 10 AV	Pino, seco	2
B	3 :1	OC 10 AV	Pino, seco	2
C	3 :1	OC1AV	Pino, húmedo	2
D	3 :1	OC 10 AV	Pino, húmedo	2
E	2 :1	HC 60 AV	Pino, seco	2
F	10:1	OC 1 AV	Pino, seco	2

Formación de la hoja de papel fabricada a mano

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

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

Tabla 2:

N.º de hoja de papel	Peso básico [g/m ²]	Pasta [% en peso, seco/seco]	Cenizas (contenido total de carga) [% en peso]	Tipo de gel (de acuerdo con la Tabla 1) [% en peso, seco/seco]					
				A	B	C	D	E	F
1 (comparativo)	80	80	20						

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

Ensayo de la hoja de papel fabricada a mano

5 Normalmente, la adición de cargas, aunque mejora las propiedades ópticas, tiene un efecto bastante desestabilizador sobre las propiedades mecánicas de una hoja de papel fabricada a mano.

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

Las hojas de papel fabricadas a mano se ensayaron y se caracterizaron de la siguiente manera:

15 1. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de las hojas de papel fabricadas a mano de acuerdo con la invención se caracterizaron por su longitud de ruptura, su estiramiento a la ruptura, índice de tensión, módulo E, rasgado y unión interna.

20 La longitud de ruptura, el estiramiento a la ruptura, el índice de tensión y el módulo E (módulo de elasticidad) de las hojas de papel fabricadas a mano se determinaron mediante el ensayo de tensión según la norma ISO 1924-2. El rasgado se determinó según la norma DIN 53115. La unión interna se determinó según la norma SCAN-P80:98/TAPPI T 541 om.

25 Como se puede deducir de las Figuras 1, 2, 3, 4, 5 y 6, los valores de longitud de ruptura, estiramiento a la ruptura, índice de tensión, módulo E y unión interna de las hojas de papel fabricadas a mano comparativas n.º 1 y 2 disminuyen al aumentar el contenido de carga.

30 Al observar las hojas de papel fabricadas a mano de la invención, se puede ver que cualquiera de las hojas de papel fabricadas a mano n.º 3, 4, 6, 8 y 9 que contienen el 30 % en peso de carga, pero gel adicional, tienen mejores propiedades de longitud de ruptura, estiramiento a la ruptura, índice de tensión, módulo E, rasgado y unión interna que la hoja de papel fabricada a mano comparativa n.º 2.

35 Incluso las hojas de papel fabricadas a mano n.º 5 y 7 que contienen carga en una cantidad tan elevada como del 50 % en peso y gel de acuerdo con la invención tienen propiedades comparables o mejores de longitud de ruptura, estiramiento a la ruptura, índice de tensión, módulo E, rasgado y unión interna que las hojas de papel fabricadas a mano comparativas que tienen un contenido de carga mucho menor.

40 2. Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de las hojas de papel fabricadas a mano de acuerdo con la invención se caracterizaron por su opacidad, dispersión de la luz y absorbencia de la luz.

45 La opacidad de las hojas de papel fabricadas a mano se determinó según la norma DIN 53146. La dispersión y la absorbencia se determinaron según la norma DIN 54500.

Como se puede deducir de las Figuras 7, 8 y 9, la opacidad (determinada como opacidad reducida al ramaje), la dispersión de la luz y la absorbencia de la luz de las hojas de papel fabricadas a mano comparativas n.º 1 y 2

aumentan al aumentar el contenido de carga.

Al observar las hojas de papel fabricadas a mano de la invención, se puede ver que cualquiera de las hojas de papel fabricadas a mano n.º 3, 4, 6, 8 y 9 que contienen un 30 % en peso de carga, pero gel adicional, tienen unas propiedades de opacidad, dispersión de la luz y absorbencia de la luz comparables con o mejores a las de la hoja de papel comparativa n.º 2.

Las hojas de papel fabricadas a mano n.º 5 y 7 que contienen carga en una cantidad tan elevada como del 50 % en peso y gel de acuerdo con la invención tienen propiedades mejores de opacidad, dispersión de la luz y absorbencia de la luz que las hojas de papel fabricadas a mano comparativas que tienen un menor contenido de carga.

3. Resistencia al aire

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

Como se puede deducir de la Figura 10, la resistencia al aire de las hojas de papel fabricadas a mano comparativas n.º 1 y 2 es aproximadamente la misma o ligeramente superior cuando se aumenta el contenido de carga.

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

En este sentido, las hojas de papel fabricadas a mano n.º 5 y 7 que contienen carga en una cantidad tan elevada como del 50 % en peso y gel de acuerdo con la invención tienen la mayor resistencia al aire.

2. Gel celulósico nanofibrilar con cargas de PCC convencionales

Material

Carga (gel):

- Hydrocarb® 60 AV (HC 60 AV) (producto disperso) disponible en Omya AG: Carbonato cálcico triturado natural (mármol), seleccionado, microcristalino, forma romboédrica de partícula de gran fineza en forma de una suspensión dispersada previamente. La mediana del tamaño de partícula d_{50} en peso es de 1,6 μm , medido mediante el dispositivo Sedigraph 5100. Sólidos en suspensión = 78 %.

Pasta (gel):

Esterillas de pino secadas, brillo: 88,19 %, blanqueado TCF
Eucalipto secado, brillo: 88,77 %, blanqueado TCF.

Carga (hojas de papel fabricadas a mano):

- PCC (carbonato cálcico precipitado) disponible en Omya AG; partícula de forma escalenoédrica con d_{50} de 2,4 μm medido mediante el dispositivo Sedigraph 5100. Área superficial: 3,2 m^2/g ; Sólidos en suspensión: 20 % en peso; pH: 8.

Pasta (hojas de papel fabricadas a mano):

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

Adyuvante a la retención:

Polyimin 1530 (disponible en BASF).

Formación del gel

Se procesaron los geles con un molino de fricción ultrafina (Supermasscolloider de Masuko Sangyo Co. Ltd, Japón (Modelo MKCA 6-2) con piedras de carburo de silicio montadas que tienen una clase de grano de 46 (tamaño del grano 297-420 μm). Se ajustó el punto 0 dinámico como se describe en el manual entregado por el proveedor (el punto cero se define en el punto de toque de las piedras, de modo que el espacio entre las piedras sea de 0 mm). Se estableció la velocidad del molino de rotación a 1.500 rpm.

Las suspensiones que iban a fibrilarse se prepararon de la siguiente manera: se dividieron 80 g de la pasta de la esterilla seca en trozos de 40 x 40 mm y se añadieron 3.920 g de agua corriente. Se sumergieron las esterillas de pasta en agua durante la noche. Al día siguiente, se agitaron las suspensiones en un cubo de 10 dm^3 a 2.000 rpm

usando un disco disolvente de 70 mm de diámetro. Se agitaron las suspensiones durante al menos 10 minutos a 2.000 rpm.

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

Tabla 3

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

Formación de la hoja de papel fabricada a mano

Se diluyeron 60 g en seco de una pasta de eucalipto con un valor de SR de 30 %, y la cantidad correspondiente de gel nanocelulósico (véase la Tabla 4) en 10 dm³ de agua corriente. Se añade la carga (PCC FS 270 ET) en una cantidad para obtenerse el contenido global deseado de carga en el peso final de papel (véase la Tabla 4). Tras 15 minutos de agitación y tras la adición del 0,06 % en peso seco, en relación con el peso seco del papel, de un adyuvante de retención de poliacrilamida, se forma una hoja con un gramaje de 80 g/m² usando un formador de hojas de papel fabricadas a mano de tipo Rapid-Köthen. Se prensó cada hoja en húmedo durante 1 min a 42 kPa (0,42 bar) y se secó usando un secador de tipo Rapid-Köthen.

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

Tabla 4

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

Ensayo de la hoja de papel fabricada a mano

Al igual que en el caso de las hojas de papel fabricadas a mano que combinan el gel celulósico nanofibrilar con

cargas de GCC convencionales, se encontraron efectos comparables sobre las propiedades mecánicas, ópticas y de penetración e impresión cuando la carga añadida a las hojas de papel fabricadas a mano era una carga de PCC convencional.

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

Las hojas de papel fabricadas a mano se sometieron a ensayo y se caracterizaron de la siguiente manera:

10 1. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de las hojas de papel fabricadas a mano de acuerdo con la invención se caracterizaron por su longitud de ruptura, su estiramiento a la ruptura, índice de tensión, rasgado y unión interna.

- 15 La longitud de ruptura, el estiramiento a la ruptura y el índice de tensión de las hojas de papel fabricadas a mano se determinaron mediante el ensayo de tensión según la norma ISO 1924-2. El rasgado se determinó según la norma DIN 53115. La unión interna se determinó según la norma SCAN-P80:98/TAPPI T 541 om.

- 20 Como se puede deducir de las Figuras 11, 12, 13, 14 y 15, los valores de longitud de ruptura, estiramiento a la ruptura, índice de tensión, rasgado y unión interna de las hojas de papel fabricadas a mano comparativas n.º 10 y 13 disminuyen esencialmente con el aumento del contenido de carga.

- 25 Al observar las hojas de papel fabricadas a mano de la invención, se puede ver que cualquiera de las hojas de papel fabricadas a mano n.º 14-20 que contienen cantidades correspondientes de carga, pero gel adicional, tienen mejores propiedades de longitud de ruptura, estiramiento a la ruptura, índice de tensión, rasgado y unión interna que las hojas de papel fabricadas a mano comparativas correspondientes.

30 2. Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de las hojas de papel fabricadas a mano de acuerdo con la invención se caracterizaron por su opacidad y dispersión de la luz.

- 35 La opacidad de las hojas de papel fabricadas a mano se determinó según la norma DIN 53146. La dispersión de la luz se determinó según la norma DIN 54500.

Como se puede deducir de las Figuras 16 y 17, la opacidad y la dispersión de la luz de las hojas de papel fabricadas a mano comparativas n.º 10-13 aumentan con el aumento del contenido de carga.

- 40 Al observar las hojas de papel fabricadas a mano de la invención, se puede ver que cualquiera de las hojas de papel fabricadas a mano n.º 14-20 que contienen cantidades correspondientes de carga, pero gel adicional, tienen propiedades comparables o mejores de opacidad y dispersión de la luz que las hojas de papel fabricadas a mano comparativas correspondientes.

45 3. Permeabilidad al aire

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

- 50 Como se puede deducir de la Figura 18, la permeabilidad al aire de las hojas de papel fabricadas a mano comparativas n.º 10-13 es aproximadamente igual o ligeramente superior al aumentarse el contenido de carga.

- 55 Al observar las hojas de papel fabricadas a mano de la invención, se puede ver cualquiera de las hojas de papel fabricadas a mano n.º 14-20 que contienen cantidades correspondientes de carga, pero gel adicional, tienen una permeabilidad al aire significativamente menor que las hojas de papel fabricadas a mano comparativas correspondientes.

4. Rugosidad de Bendtsen

La rugosidad de Bendtsen se determinó según la norma ISO 8791-2.

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

- 65 Como se puede deducir de la Figura 18, la rugosidad de Bendtsen de las hojas de papel fabricadas a mano comparativas n.º 10-13 se reduce al aumentarse el contenido de carga. Sin embargo, al observar las hojas de papel fabricadas a mano de la invención, se puede ver que cualquiera de las hojas de papel fabricadas a mano n.º 14-20

que contienen cantidades correspondientes de carga, pero gel adicional, tienen una rugosidad de Bendtsen comparable o inferior a la de las hojas de papel fabricadas a mano comparativas correspondientes, y aportan, por tanto, una rugosidad superficial baja.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de fabricación de material estructurado, **caracterizado por** las etapas de:

- (a) proporcionar fibras de celulosa;
- (b) proporcionar al menos una carga y/o un pigmento;
- (c) combinar las fibras de celulosa de la etapa a) y la al menos una carga y/o el al menos un pigmento de la etapa b);
- (d) fibrilar las fibras de celulosa en un ambiente acuoso en presencia de la al menos una carga y/o del al menos un pigmento hasta que se forme un gel de celulosa nanofibrilar, verificándose la formación de los geles mediante el control de la viscosidad de la mezcla, que depende de la velocidad de cizalla, en el que la reducción de la viscosidad de la mezcla tras el aumento gradual de la velocidad de cizalla es más potente que el aumento de la viscosidad correspondiente tras la posterior reducción gradual de la velocidad de cizalla a lo largo de al menos parte del intervalo de velocidad de cizalla a medida que el cizalla se aproxima a cero;
- (e) proporcionar fibras no fibriladas adicionales;
- (f) combinar el gel de la etapa d) con las fibras de la etapa e).

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la combinación de la etapa f) se somete a la extracción del agua durante la etapa de extracción de agua g).

3. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** las fibras de celulosa de las etapas a) y/o e) se seleccionan independientemente de dichas contenidas en pastas seleccionadas del grupo que comprende pasta de eucalipto, pasta de picea, pasta de pino, pasta de haya, pasta de cáñamo, pasta de algodón, pasta de bambú, bagazo, así como pasta reciclada y/o destintada, y mezclas de las mismas.

4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** las fibras de celulosa de la etapa a) se proporcionan en forma de suspensión que tiene preferentemente un contenido de sólidos del 0,2 al 35 % en peso, más preferentemente del 0,25 al 10 % en peso, incluso más preferentemente del 0,5 al 5 % en peso, en especial, del 1 al 4 % en peso, y lo más preferentemente del 1,3 al 3 % en peso, por ejemplo, del 1,5 % en peso.

5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la carga y/o el pigmento de la etapa b) se selecciona del grupo que comprende carbonato cálcico precipitado (PCC); carbonato cálcico triturado (GCC) natural; carbonato cálcico con modificación superficial; dolomita; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satino; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos; y mezclas de los mismos; y se selecciona preferentemente del grupo de carbonato cálcico precipitado, que tiene una estructura cristalina vaterítica, calcítica o aragonítica, en especial, carbonato cálcico precipitado prismático, escalenoédrico o romboédrico diferenciado ultrafino; siendo el carbonato cálcico triturado natural seleccionado de mármol, caliza y/o tiza; y mezclas de los mismos.

6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** las partículas de carga y/o de pigmento de la etapa b) tienen una mediana del tamaño de partícula de 0,01 a 15 μm , preferentemente de 0,1 a 10 μm , más preferentemente de 0,3 a 5 μm , en especial, de 0,5 a 4 μm y lo más preferentemente de 0,7 a 3,2 μm , por ejemplo, 2 μm .

7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** antes, durante o después de la adición de fibras adicionales en la etapa e), pero después de la etapa d) y antes de la etapa f), se añade al menos una carga y/o un pigmento adicional, que se selecciona preferentemente del grupo que comprende carbonato cálcico precipitado; carbonato cálcico triturado natural; carbonato cálcico con modificación superficial; dolomita; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satino; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos; y mezclas de los mismos; y se selecciona preferentemente del grupo de carbonato cálcico precipitado que tiene una estructura cristalina vaterítica, calcítica o aragonítica, en especial, carbonato cálcico precipitado prismático, escalenoédrico o romboédrico diferenciado ultrafino; siendo el carbonato cálcico triturado natural seleccionado de mármol, caliza y/o tiza; y mezclas de los mismos.

8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** las partículas de la al menos una carga y/o del al menos un pigmento adicional tienen una mediana del tamaño de partícula de 0,01 a 5 μm , preferentemente de 0,05 a 1,5 μm , más preferentemente de 0,1 a 0,8 μm , y lo más preferentemente de 0,2 a 0,5 μm , por ejemplo, de 0,3 μm .

9. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la carga y/o el pigmento de la etapa b) y/o la al menos una carga y/o el al menos un pigmento adicional se asocian con agentes de dispersión seleccionados del grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de poli(ácidos carboxílicos) y/o sus sales o derivados tales como ésteres a base de, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico; por ejemplo, acrilamida o ésteres acrílicos tales como metacrilato de metilo, o

mezclas de los mismos; polifosfatos alcalinos, ácidos fosfónico, cítrico y tartárico, y las sales o los ésteres de los mismos; o mezclas de los mismos.

- 5 10. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la combinación de fibras y de la al menos una carga y/o del al menos un pigmento de la etapa b) se lleva a cabo añadiendo la carga y/o el pigmento a las fibras, o las fibras a la carga y/o al pigmento en una o varias etapas.
- 10 11. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la carga y/o el pigmento de la etapa b) y/o las fibras de la etapa a) se añaden en su totalidad o en porciones antes o durante la etapa de fibrilación (d), preferentemente antes de la etapa de fibrilación (d).
- 15 12. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la proporción en peso de las fibras con respecto a la carga y/o al pigmento de la etapa b) en peso seco es de 1:33 a 10:1, más preferentemente de 1:10 a 7:1, incluso más preferentemente de 1:5 a 5:1, normalmente de 1:3 a 3:1, en especial, de 1:2 a 2:1 y lo más preferentemente de 1:1,5 a 1,5:1, por ejemplo 1:1.
- 20 13. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la fibrilación se lleva a cabo por medio de un homogenizador o un molino de fricción ultrafina.
- 25 14. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** las fibras no fibriladas adicionales de la etapa e) están en forma de una red de fibras.
- 30 15. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el material estructurado es un papel.
- 35 16. El proceso de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizado por que** la cantidad de gel expresada por el contenido celulósico del gel en relación con las fibras no fibriladas adicionales (en peso seco/seco) puede ser del aproximadamente 0,5 al 20 % en peso, preferentemente del 1 al 15 % en peso, del 2 al 10 % en peso, del 3 al 6 % en peso, por ejemplo, del 5 % en peso.
- 40 17. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15 o 16, **caracterizado por que** el contenido total de carga y/o pigmento en peso seco del material estructurado es del 1 al 60 % en peso, preferentemente del 5 al 50 % en peso, más preferentemente del 10 al 45 % en peso, incluso más preferentemente del 25 al 40 % en peso, en especial, del 30 al 35 % en peso.
18. El uso de geles de celulosa nanofibrilares según lo definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 para la producción de un material estructurado mediante la combinación del gel con fibras adicionales y, seguidamente, la extracción del agua de la combinación.
19. Un material estructurado obtenido mediante el proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 o el uso de acuerdo con la reivindicación 18, que es preferentemente un papel.

Fig. 1

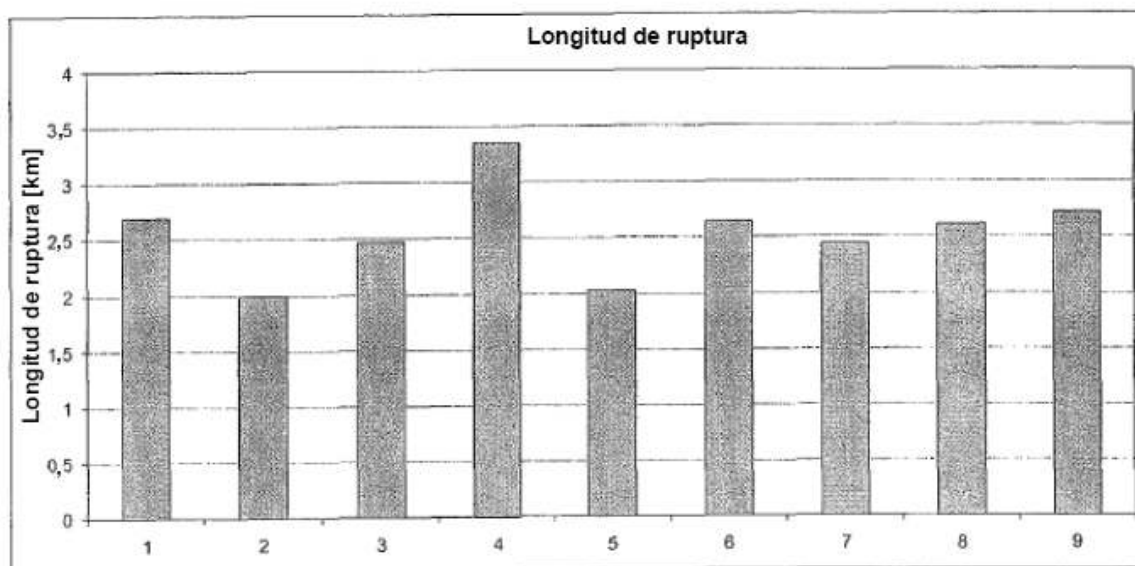


Fig. 2

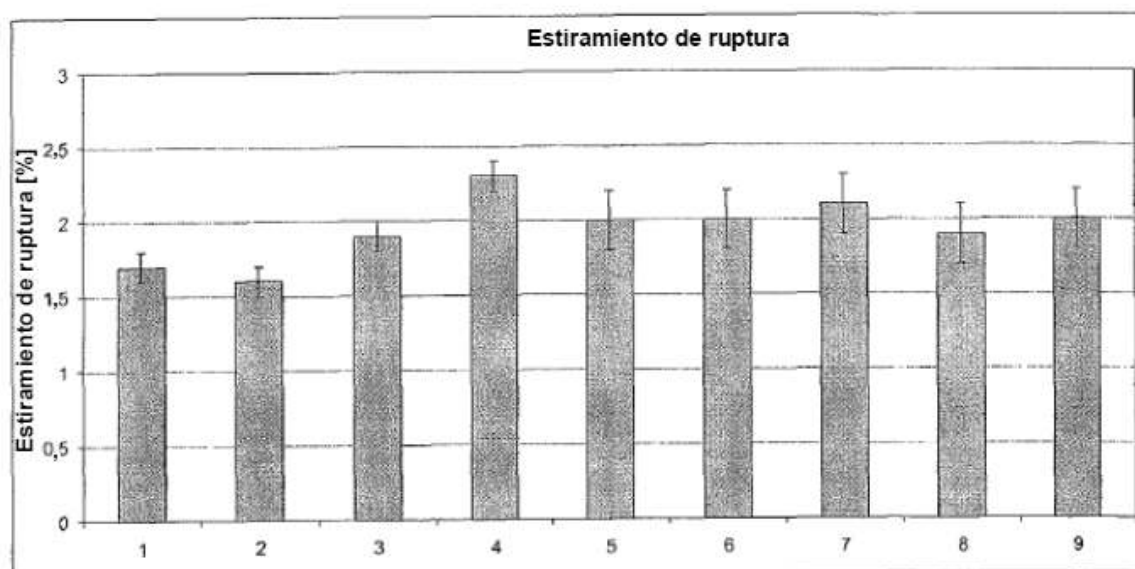


Fig. 3

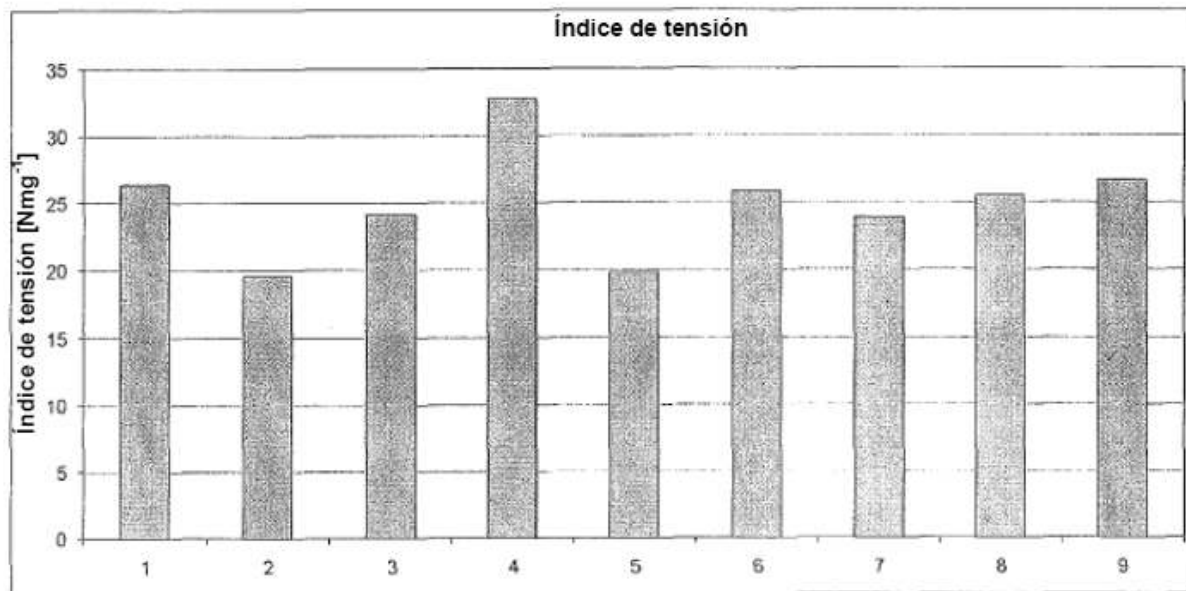


Fig. 4

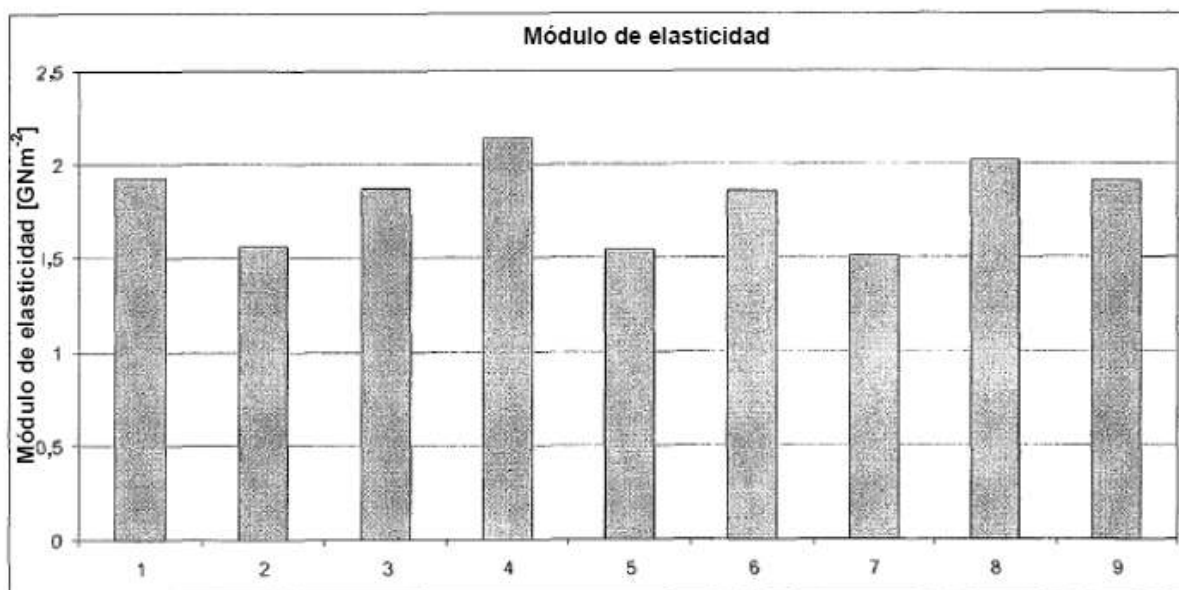


Fig. 5

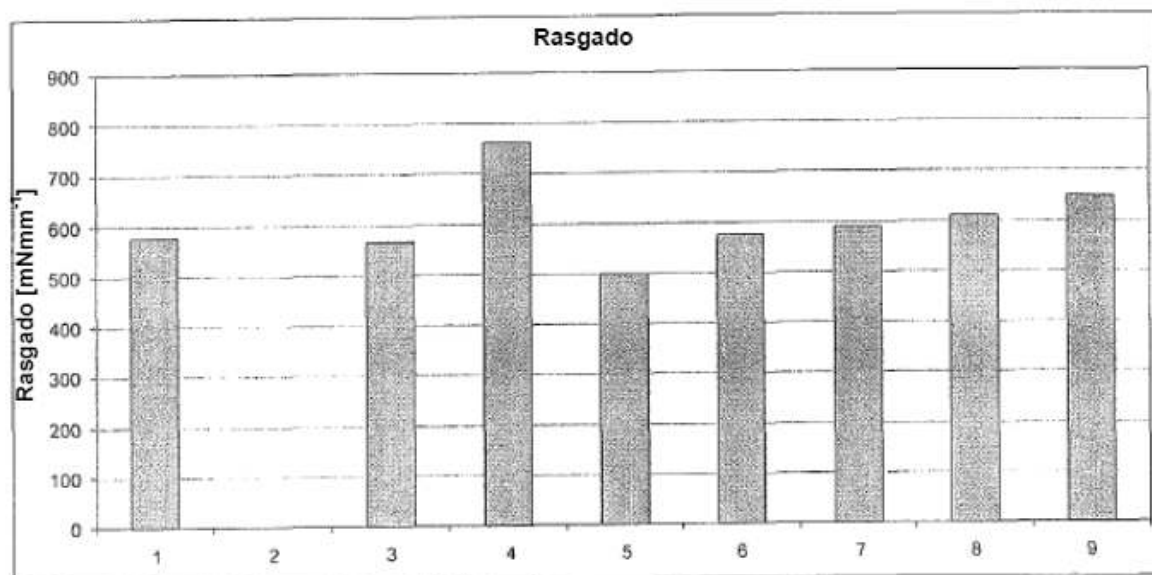


Fig. 6

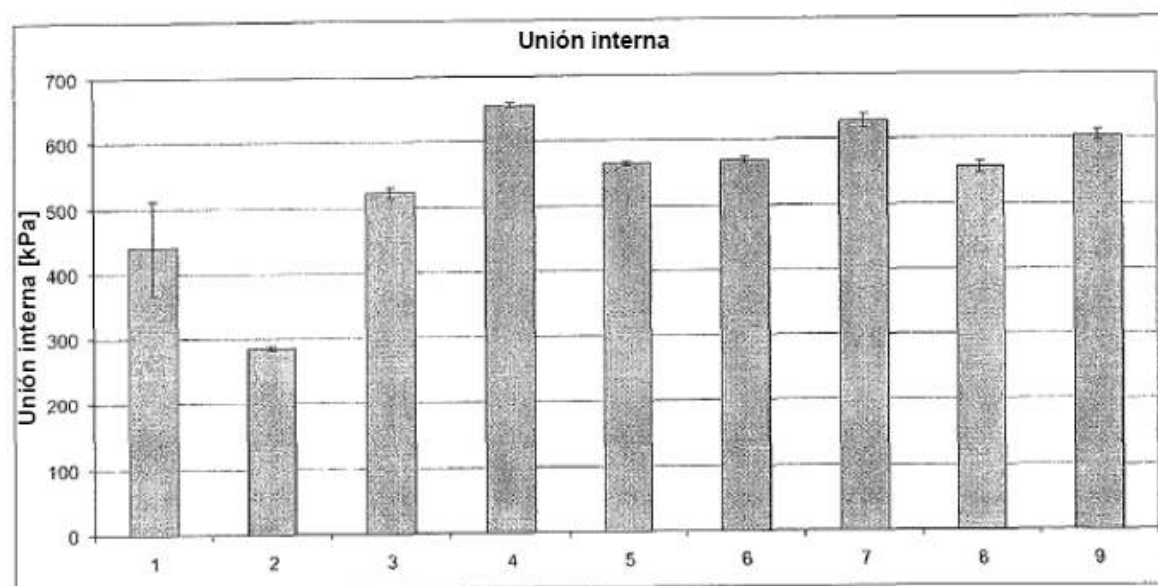


Fig. 7

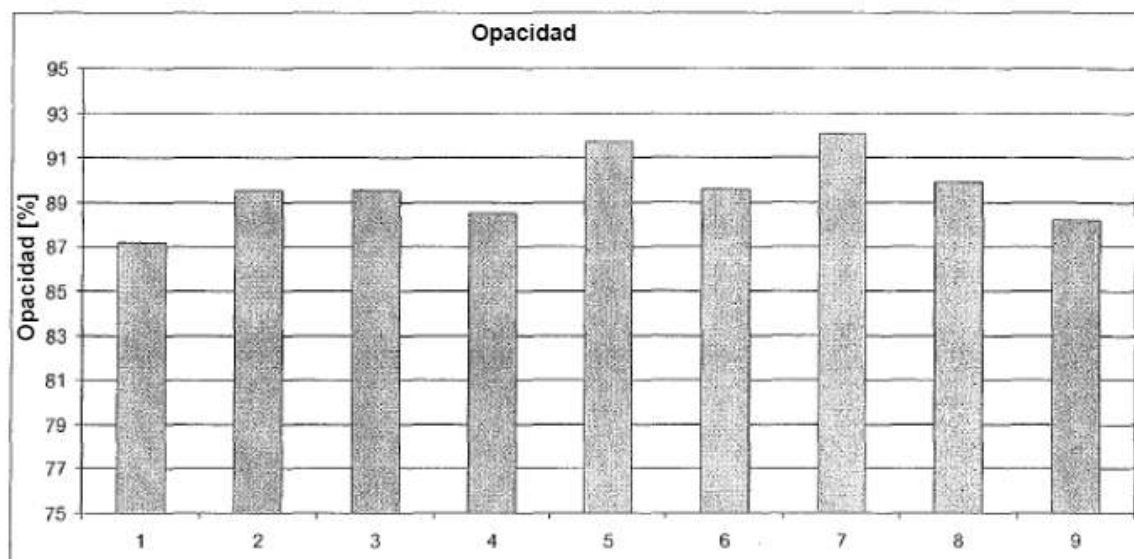


Fig. 8

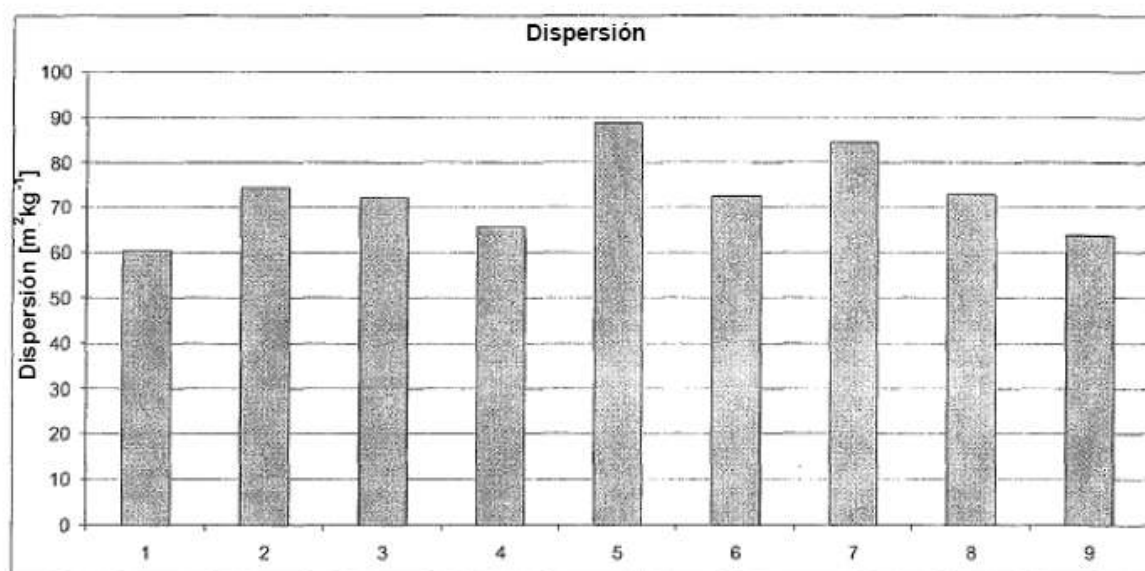


Fig. 9

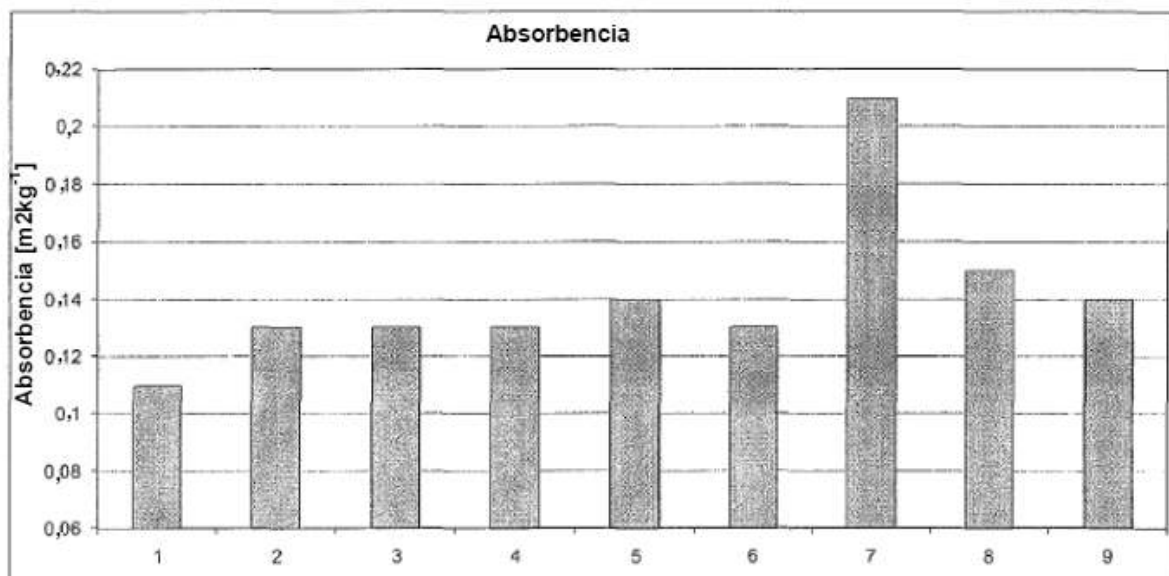


Fig. 10

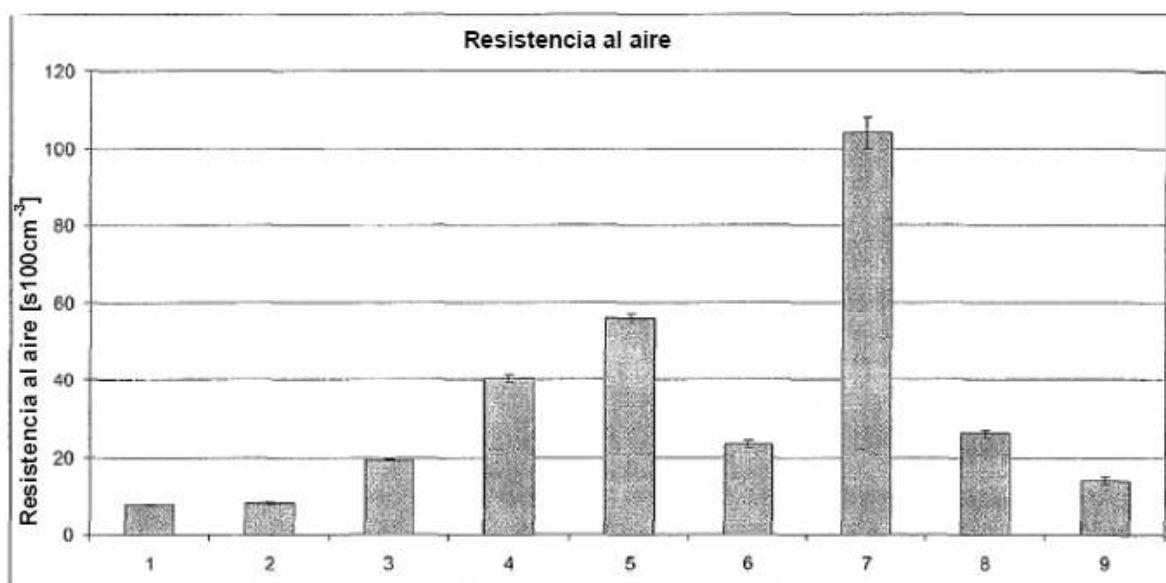


Fig. 11

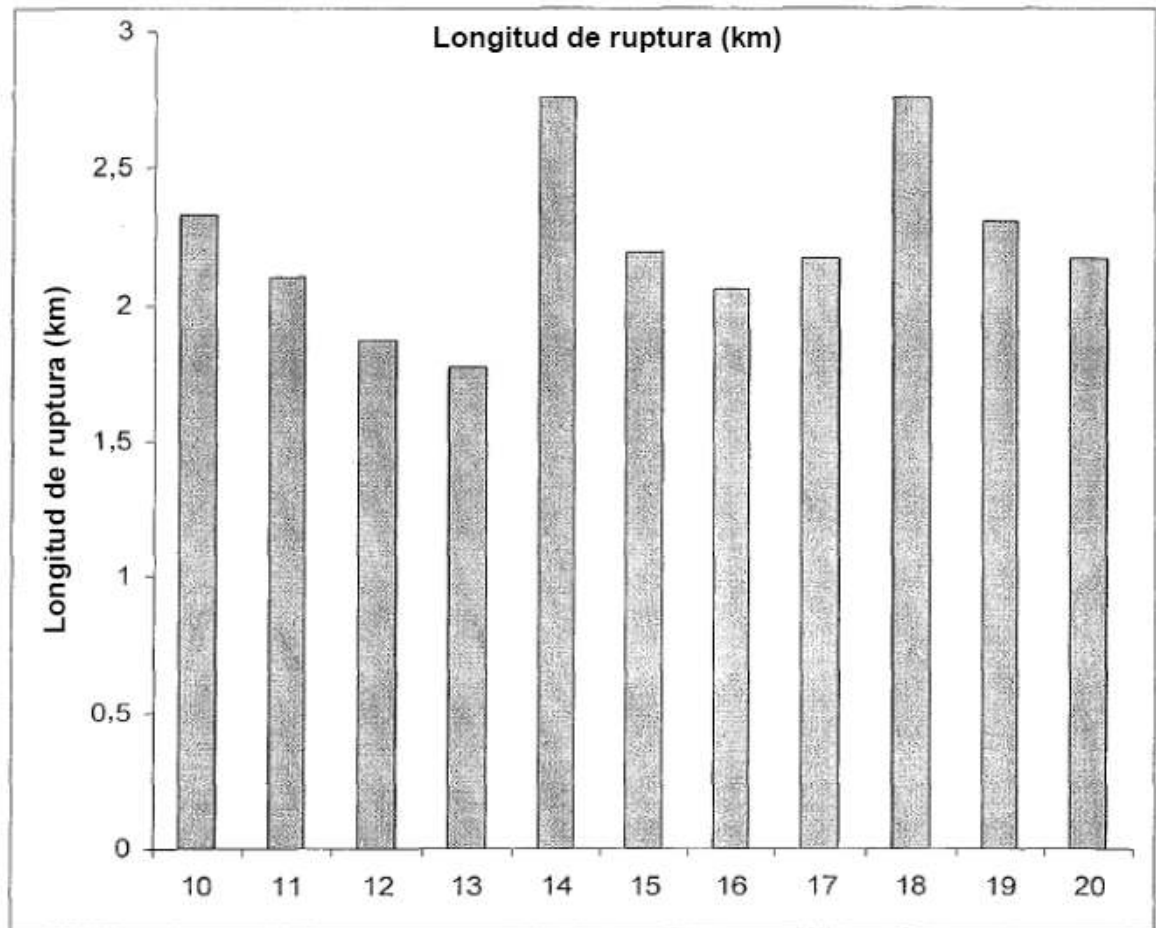


Fig. 12

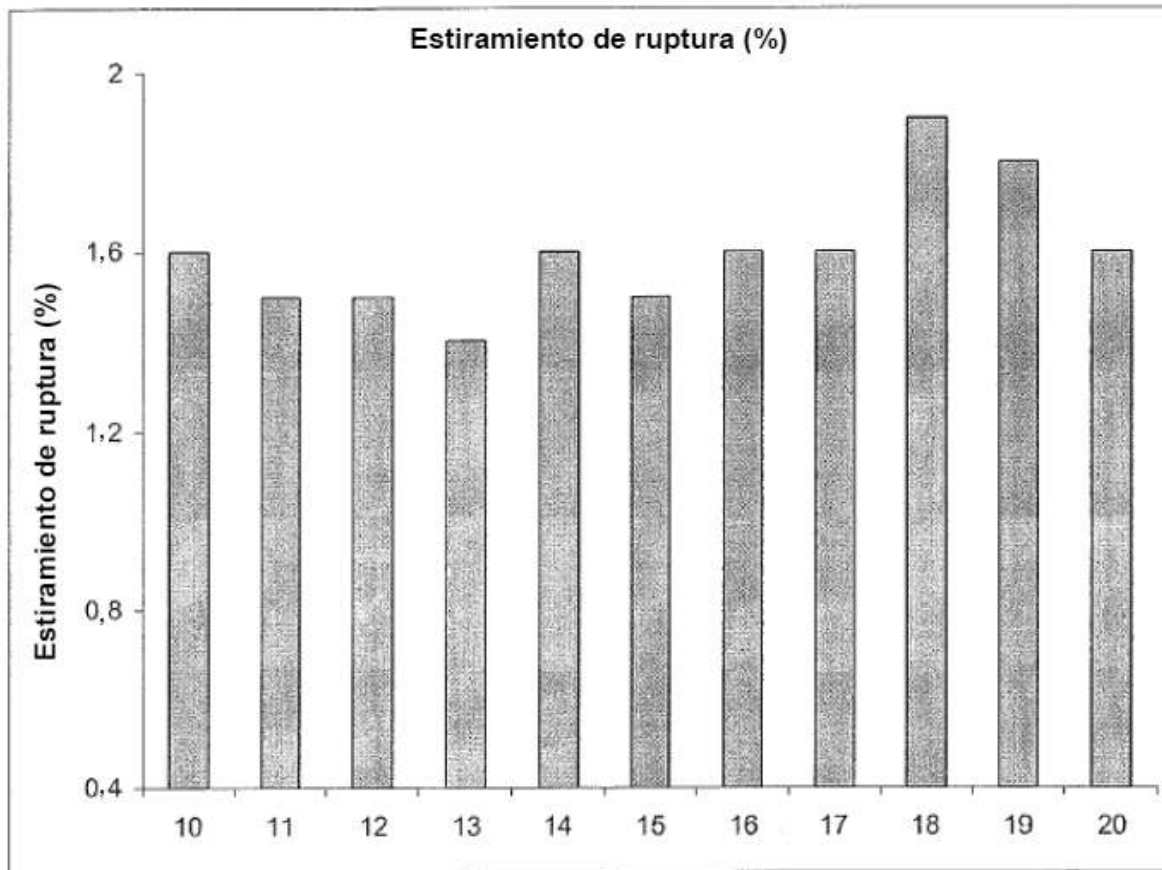


Fig. 13

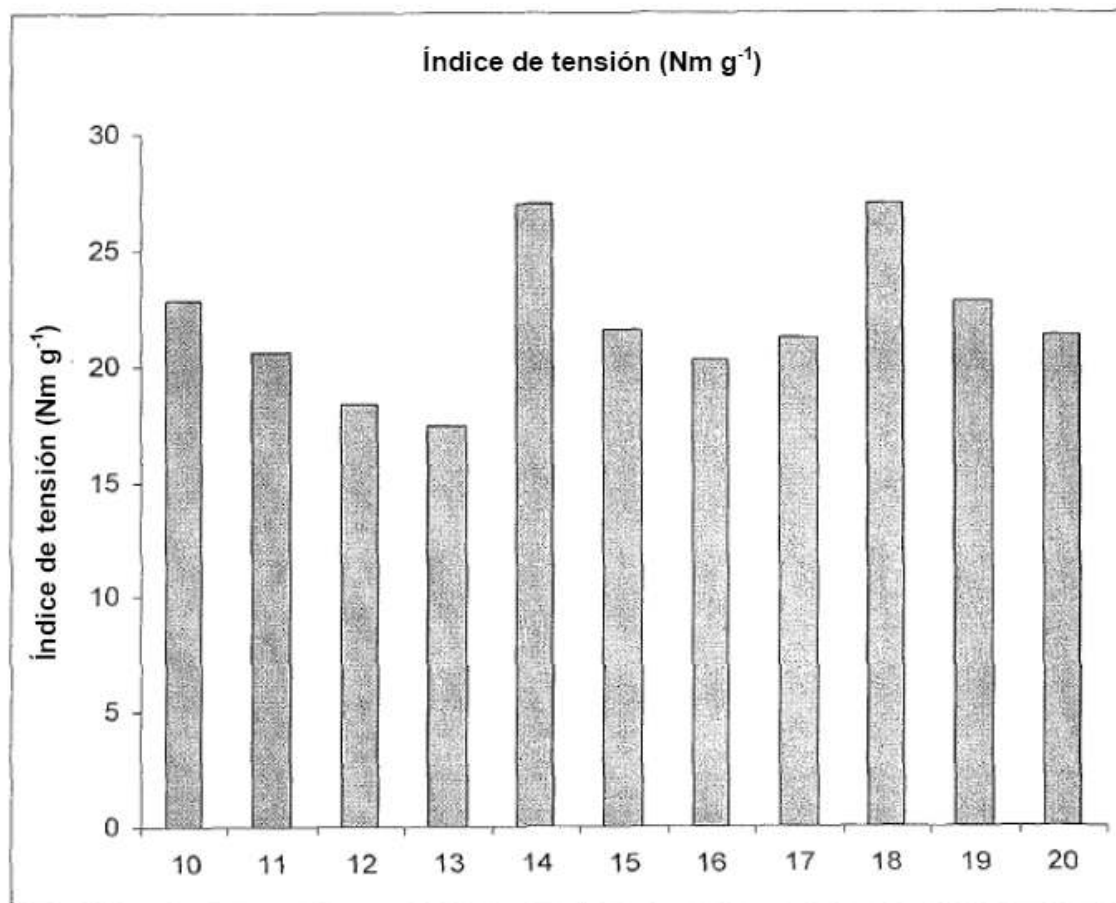


Fig. 14

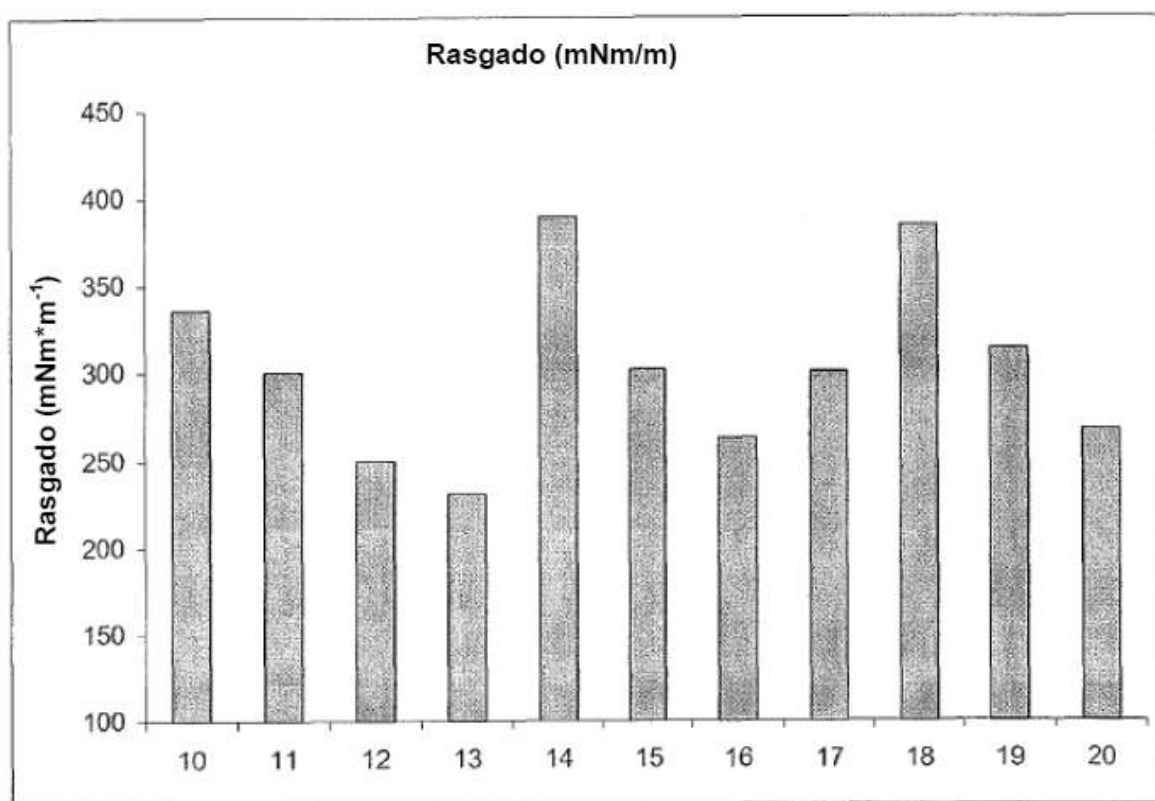


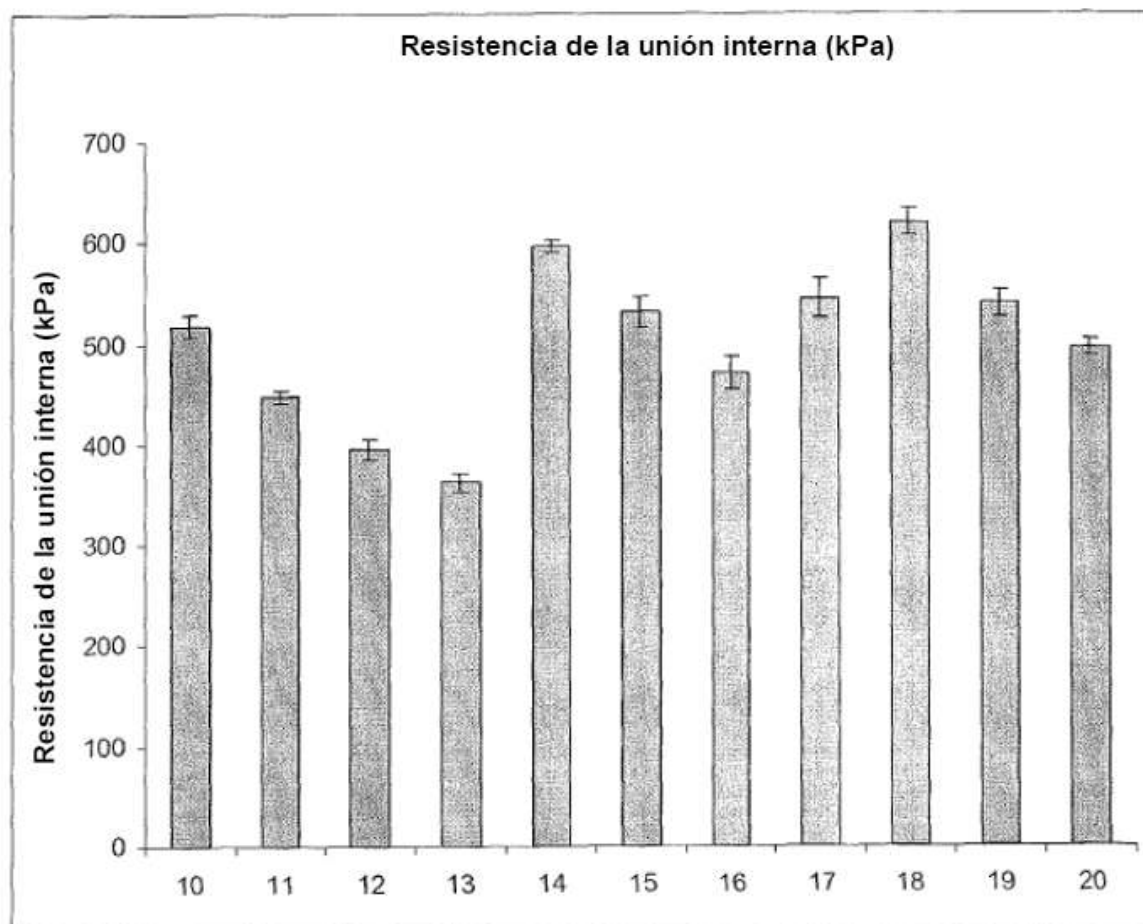
Fig. 15

Fig. 16

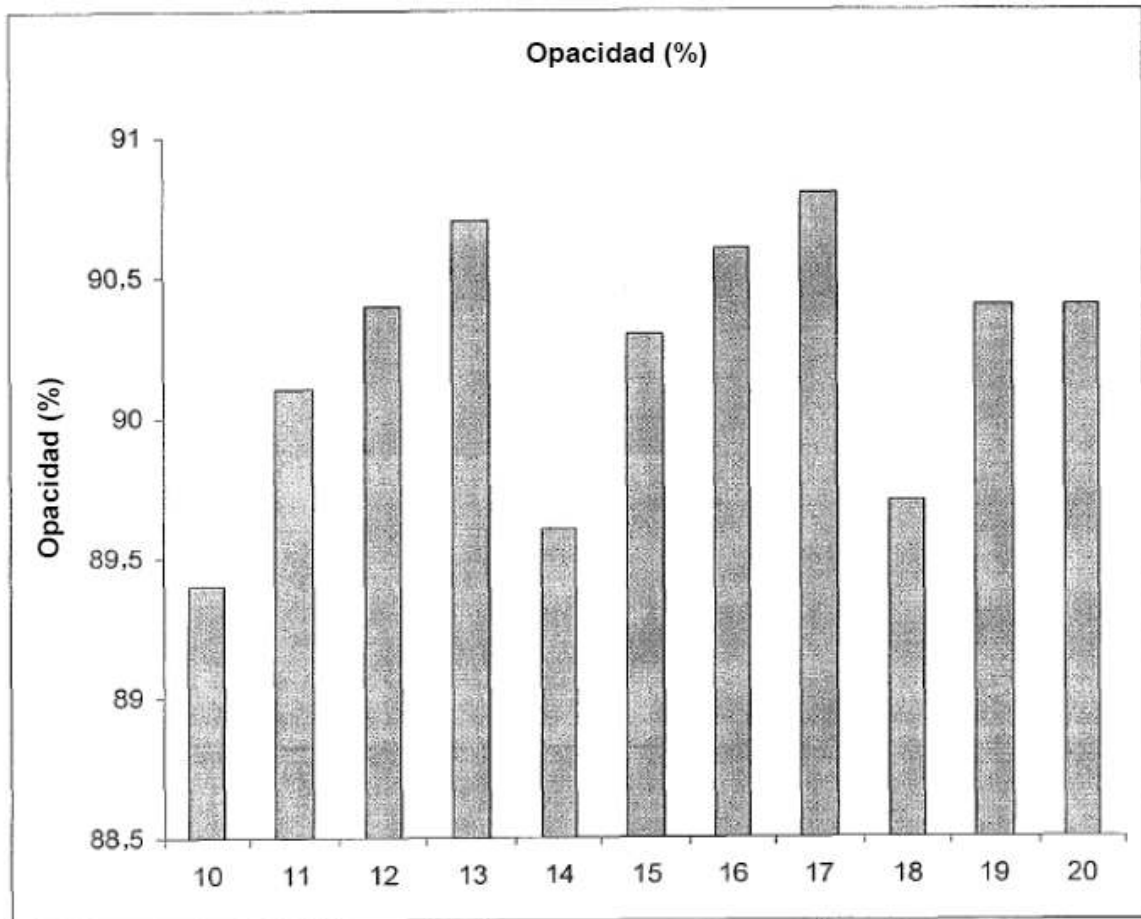


Fig. 17

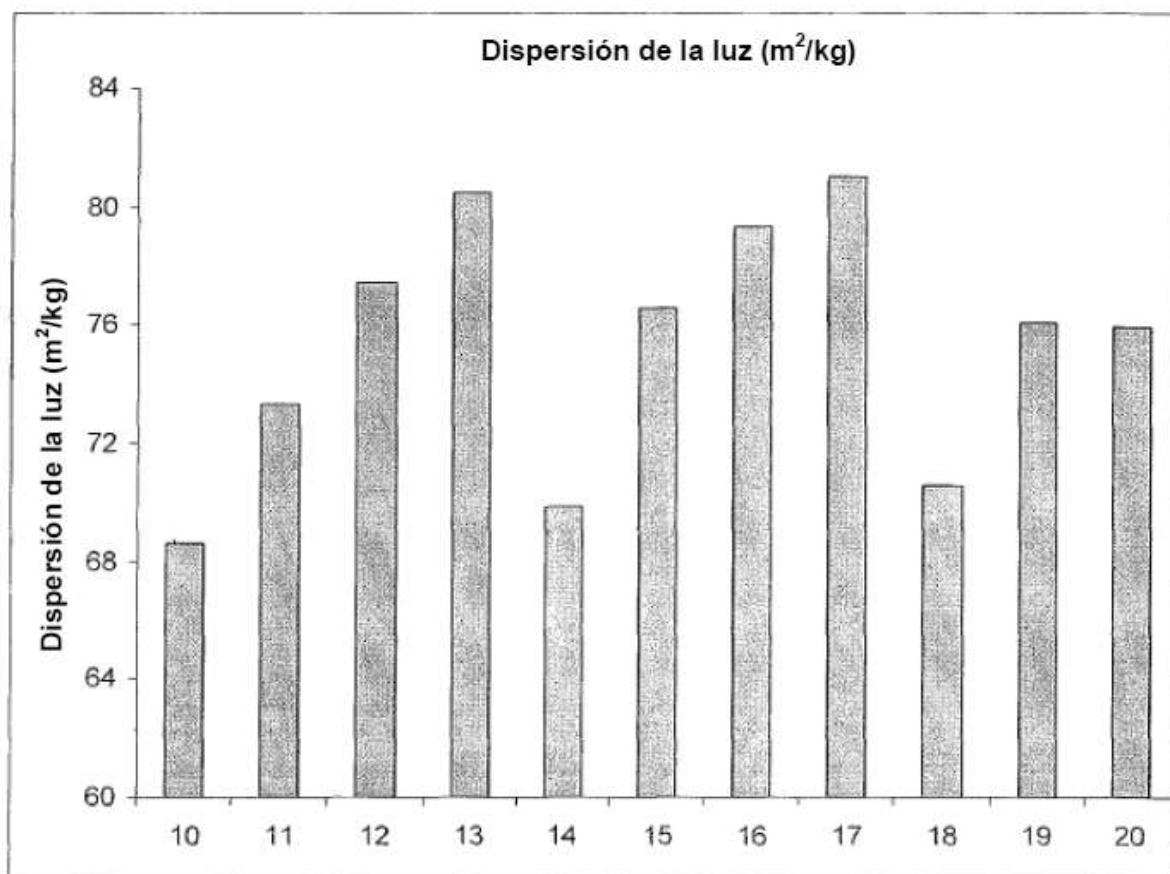


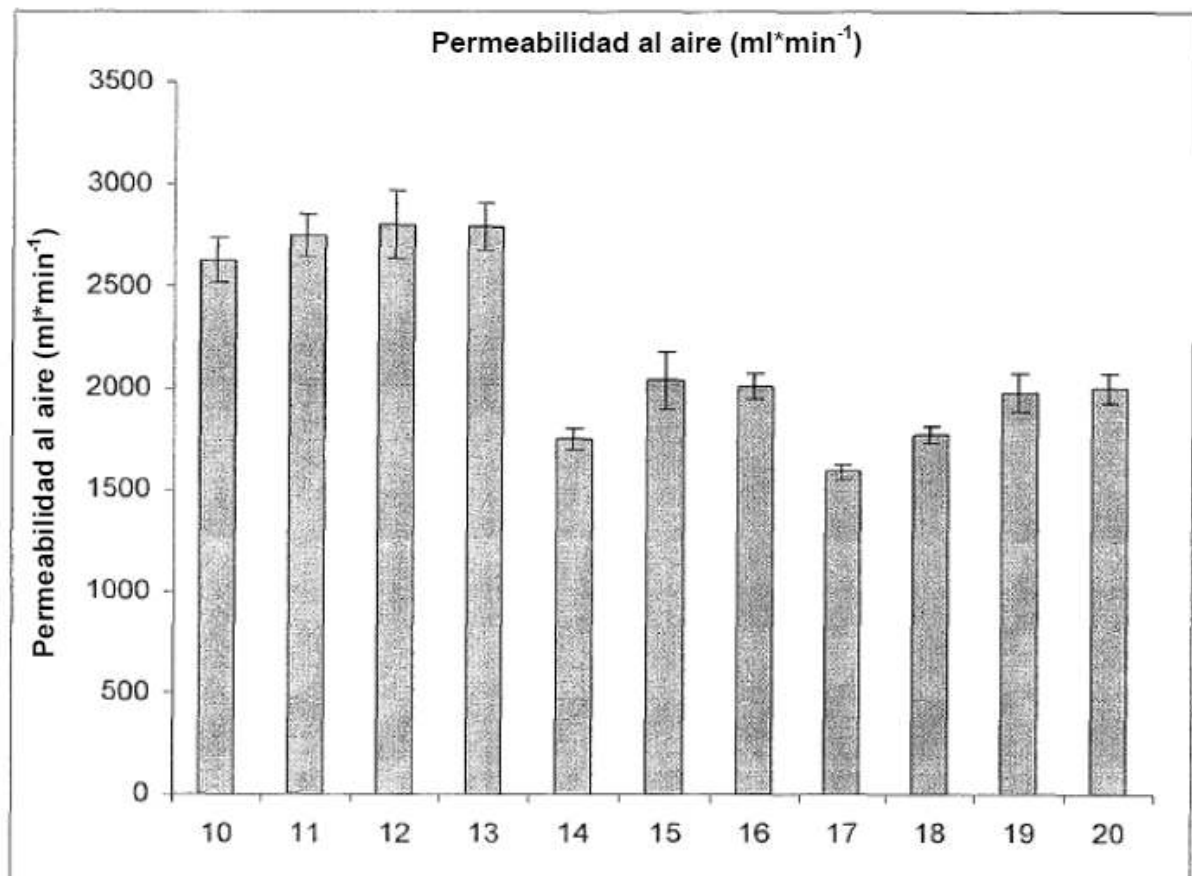
Fig. 18

Fig. 19