

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 823**

51 Int. Cl.:

B41M 5/50	(2006.01)
B41M 5/52	(2006.01)
B41M 5/42	(2006.01)
F24S 25/10	(2008.01)
F24S 25/11	(2008.01)
F24S 25/61	(2008.01)
F24S 25/70	(2008.01)
H02S 20/23	(2014.01)
H02S 20/30	(2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.05.2012** **PCT/EP2012/059374**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.12.2012** **WO12163711**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2012** **E 12721553 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018** **EP 2714415**

54 Título: **Proceso para fabricar sustratos recubiertos**

30 Prioridad:

03.06.2011 EP 11168651
10.06.2011 US 201161495453 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

GANE, PATRICK A. C.;
RIDGWAY, CATHERINE JEAN y
SCHENKER, MICHEL

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 712 823 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para fabricar sustratos recubiertos

- 5 La presente invención se refiere a un proceso para fabricar sustratos recubiertos, así como a los sustratos recubiertos obtenidos mediante este proceso y su uso.

Es un objetivo continuo mejorar las propiedades de determinados sustratos, por ejemplo, en la fabricación de papel para proporcionar papeles que tengan propiedades de superficie mejoradas, por ejemplo, en términos de suavidad y uniformidad de la superficie, así como estabilidad estructural. El documento EP 1 211 086 A1 divulga un proceso para fabricar sustratos recubiertos, tales como medios de grabación por chorro de tinta. En este método, se recubren dos capas sobre un soporte mediante un proceso simultáneo de húmedo sobre húmedo. La primera capa es rica en pigmento (60-98 %) y la segunda capa tiene un polímero hidrosoluble, tal como un derivado de celulosa o almidón.

15 Una ventaja significativa de la rigidez puede conseguirse, por ejemplo, mediante el uso de polisacáridos, ya sea como cargas o recubrimientos. Por ejemplo, la celulosa nano o microfibrilar es muy conocida en la fabricación de papel como material de recubrimiento, así como en el extremo húmedo, pero se ve obstaculizada por el alto coste y el uso potencialmente innecesario en aplicaciones típicas de extremo húmedo.

20 El uso de celulosa nano o microfibrilar en el extremo húmedo de la fabricación de papel/tableros dificulta en gran medida la deshidratación de la banda, añadiendo un coste adicional en el secado o en la ralentización de la máquina de papel y si se usa como agente de tratamiento de superficie muestra una escasa retención del recubrimiento.

La solubilidad y la naturaleza de los finos del material hace que se retenga ineficientemente y cuando se retiene, generalmente se aplica ineficientemente dentro de la distribución espacial de la matriz de fibra de papel. Por tanto, es necesario evitar la pérdida de material costoso, tal como la celulosa nano o microfibrilar en la matriz desprovista de fibra de un papel o tablero y es necesario mantener la integridad estructural máxima de la superficie.

30 Por tanto, el objeto de la presente invención es un método de producción de sustratos recubiertos que tengan buenas propiedades de superficie, por ejemplo, en términos de suavidad y uniformidad de la superficie, así como estabilidad estructural, evitando cualquier pérdida no deseada de material durante la producción.

Se descubrió sorprendentemente que los sustratos de recubrimiento con material de polisacárido en combinación con un recubrimiento previo de material mineral, que es capaz de absorber dicho material de polisacárido, mejora significativamente la eficiencia del uso de dicho material, así como la calidad del sustrato, por ejemplo, en términos de suavidad y uniformidad de la superficie, resistencia de la superficie y rigidez a la flexión, donde la permeabilidad puede controlarse fácilmente por la relación de material de recubrimiento previo y polisacárido. Los recubrimientos previos de material mineral son generalmente conocidos, por ejemplo, a partir de la solicitud de patente europea no publicada N.º 10 168 352.2, pero no puede encontrarse ninguna indicación en la técnica anterior para combinar dichos recubrimientos previos de material mineral con capas de material de polisacárido que proporcionen las características mejoradas mencionadas anteriormente. del papel resultante.

Se descubrió que mediante el uso de un recubrimiento previo de material mineral, los polisacáridos del material de polisacárido no pasan a través de la superficie del sustrato y pueden integrarse dentro de la estructura porosa del recubrimiento previo de material mineral proporcionando una excelente retención y una continuidad de la capa fina esencial en el desarrollo de una concentración eficiente del polisacárido en la superficie del sustrato, lo que puede ser especialmente ventajoso, por ejemplo, en el caso de la celulosa nanofibrilar, donde el material celulósico se mantiene en la superficie del sustrato mediante la absorción de la fracción de nanofinos de la celulosa nanofibrilar que forma una capa compuesta in situ.

Por tanto, el problema anterior se resuelve mediante un proceso para fabricar sustratos recubiertos, que se caracteriza por las siguientes etapas:

- proporcionar un sustrato,
- proporcionar al menos un material mineral,
- proporcionar un material de polisacárido que comprenda uno o más polisacáridos seleccionados entre celulosa, quitina y quitosano,
- recubrir el sustrato con al menos un material mineral para obtener una capa de recubrimiento previo de material mineral,
- recubrir la capa de recubrimiento previo de material mineral con el material de polisacárido que comprende uno o más polisacáridos.

Los efectos observados parecen estar vinculados al conocido concepto de viga en I, donde la viga en este caso consiste en un sustrato, tal como una hoja de papel o tablero, que experimenta altas tensiones a lo largo de las fibras axiales que están más alejadas del eje neutro (sin tensión) en flexión.

De acuerdo con el concepto de viga en I, que por lo general se usa en la construcción, se necesita comparativamente poco material en el área cercana al eje neutro para la rigidez a la flexión, aunque, por supuesto, es necesario tener suficiente resistencia en la dirección z para resistir la deslaminación en procesos de impresión,

plegado y encolado.

En lugar de que este concepto sea de un material homogéneo, puede considerarse que la viga en I representa la distribución de densidad de la hoja; el eje neutro se extiende a lo largo del centro de la banda, que puede ser de densidad relativamente baja, y la mayor parte del material de alta densidad se concentra en las superficies planas más externas.

El concepto de viga en I se aplica al material celulósico nano y microfibrilar, así como a otros polisacáridos utilizados en la presente invención, es decir, cuanto más estructuralmente denso sea el material, mayor es la diferenciación de densidad que debe haber entre las capas de entrega de resistencia externa y de estructura en masa interna para maximizar el efecto de rigidez, mientras que cuando la densidad global es baja (por ejemplo, en papel no calandrado), la construcción en forma de viga de papel puede usarse para obtener el máximo beneficio y las capas exteriores pueden mantenerse a baja densidad.

Los sustratos adecuados de acuerdo con la presente invención pueden ser papeles o tableros, por ejemplo, papeles o tableros calandrados o no calandrado y pueden seleccionarse entre el grupo que comprende papel convencional recubierto y no recubierto, que puede no tener madera o que comprende madera (por ejemplo, PlanoJet; Papyrus AB, Suecia).

Se seleccionan sustratos que pueden usarse preferentemente en la presente invención entre el grupo que comprende papeles de impresión, papeles de escribir, papeles de copia, papeles de publicación, papeles sintéticos, productos no tejidos, tablero y materiales de embalaje, materiales de construcción tales como papeles decorativos y cartón y acabados superficiales.

El material mineral que se usa como recubrimiento previo sobre el sustrato se selecciona preferentemente entre el grupo que comprende pigmentos minerales y cargas.

Especialmente preferentemente, el material mineral se selecciona entre el grupo que comprende carbonato de calcio precipitado (PCC, por sus siglas en inglés), que puede tener una estructura cristalina vaterítica, calcítica o aragonítica; carbonato de calcio molido natural (GCC, por sus siglas en inglés), que puede seleccionarse entre mármol, piedra caliza y/o tiza; carbonato de calcio modificado superficialmente; dolomita; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satinado; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos; dióxido de titanio; y mezclas de los mismos.

En una realización especialmente preferida, dicho material mineral se selecciona entre el grupo que comprende carbonatos de calcio modificados superficialmente, más preferentemente carbonatos de calcio hechos reaccionar en la superficie que son un producto de reacción de carbonato de calcio natural con dióxido de carbono y uno o más ácidos, donde el dióxido de carbono se forma in situ mediante el tratamiento con ácido y/o se suministra por una fuente externa.

Preferentemente, el carbonato de calcio natural utilizado para esta reacción se selecciona entre el grupo que comprende mármol, tiza, calcita, dolomita, piedra caliza y mezclas de los mismos. En una realización preferida, el carbonato de calcio natural se muele antes del tratamiento con un ácido y dióxido de carbono. La etapa de molienda puede realizarse con cualquier dispositivo de molienda convencional, tal como un molino conocido por el experto.

Preferentemente, el carbonato de calcio natural hecho reaccionar en la superficie que se usará en la presente invención se prepara como una suspensión acuosa que tiene un pH medido a 20 °C, superior a 6,0, preferentemente superior a 6,5, más preferentemente superior a 7,0, incluso más preferentemente superior a 7,5.

En un proceso preferido para la preparación de la suspensión acuosa, el carbonato de calcio natural ya sea finamente dividido, tal como mediante molienda, o no, se suspende en agua. Preferentemente, la suspensión tiene un contenido de carbonato de calcio natural dentro del intervalo del 1 % en peso al 80 % en peso, más preferentemente del 3 % en peso al 60 % en peso e incluso más preferentemente del 5 % en peso al 40 % en peso, basado en el peso de la suspensión.

En una siguiente etapa, se añade un ácido a la suspensión acuosa que contiene el carbonato de calcio natural. Preferentemente, el ácido tiene un pK_a a 25 °C de 2,5 o menos. Si el pK_a a 25 °C es de 0 o menos, el ácido se selecciona preferentemente entre ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o mezclas de los mismos. Si el pK_a a 25 °C es de 0 a 2,5, el ácido se selecciona preferentemente entre H_2SO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , ácido oxálico o mezclas de los mismos. El uno o más ácidos pueden añadirse a la suspensión en forma de una solución concentrada o una solución más diluida. Preferentemente, la relación molar del ácido con respecto al carbonato de calcio natural es de 0,05 a 4, más preferentemente de 0,1 a 2.

Como alternativa, también es posible añadir el ácido al agua antes de suspender el carbonato de calcio natural.

En una siguiente etapa, el carbonato de calcio natural se trata con dióxido de carbono. Si se usa un ácido fuerte tal como el ácido sulfúrico o el ácido clorhídrico para el tratamiento con ácido del carbonato de calcio natural, el dióxido de carbono se forma automáticamente. Como alternativa o adicionalmente, el dióxido de carbono puede suministrarse de una fuente externa.

El tratamiento con ácido y el tratamiento con dióxido de carbono pueden realizarse simultáneamente, lo que es el caso cuando se usa un ácido fuerte. También es posible realizar el tratamiento con ácido en primer lugar, por ejemplo, con un ácido fuerte medio que tenga un pK_a en el intervalo de 0 a 2,5, seguido de tratamiento con dióxido de carbono suministrado de una fuente externa.

5 Preferentemente, la concentración de dióxido de carbono gaseoso en la suspensión es, en términos de volumen, de manera que la relación (volumen de suspensión):(volumen de CO_2 gaseoso) es de 1:0,05 a 1:20, incluso más preferentemente de 1:0,05 a 1:5.

10 En una realización preferida, la etapa de tratamiento con ácido y/o la etapa de tratamiento con dióxido de carbono se repiten al menos una vez, más preferentemente varias veces.

Posterior al tratamiento con ácido y al tratamiento con dióxido de carbono, el pH de la suspensión acuosa, medido a 20 °C, alcanza naturalmente un valor superior a 6,0, preferentemente superior a 6,5, más preferentemente superior a 15 7,0, incluso más preferentemente superior a 7,5, preparando de este modo el carbonato de calcio natural hecho reaccionar en la superficie como una suspensión acuosa que tiene un pH superior a 6,0, preferentemente superior a 6,5, más preferentemente superior a 7,0, incluso más preferentemente superior a 7,5. Si se permite que la suspensión acuosa alcance el equilibrio, el pH es superior a 7. Puede ajustarse un pH superior a 6,0 sin la adición de una base cuando la agitación de la suspensión acuosa continúa durante un período de tiempo suficiente, 20 preferentemente de 1 hora a 10 horas, más preferentemente de 1 a 5 horas.

Como alternativa, antes de alcanzar el equilibrio, que se produce a un pH superior a 7, el pH de la suspensión acuosa puede aumentarse a un valor superior a 6 mediante la adición de una base posterior al tratamiento con dióxido de carbono. Puede usarse cualquier base convencional tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

25 Se divulgan detalles adicionales acerca de la preparación del carbonato de calcio natural hecho reaccionar en la superficie en los documentos WO 00/39222 y US 2004/0020410 A1.

En una realización preferida de la preparación del carbonato de calcio natural hecho reaccionar en la superficie, el 30 carbonato de calcio natural se hace reaccionar con el ácido y/o el dióxido de carbono en presencia de al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en silicato, sílice, hidróxido de aluminio, aluminato alcalinotérreo tal como aluminato de sodio o potasio, óxido de magnesio o mezclas de los mismos. Preferentemente, el al menos un silicato se selecciona entre un silicato de aluminio, un silicato de calcio o un silicato de metal alcalinotérreo. Estos componentes pueden añadirse a una suspensión acuosa que comprenda el carbonato de calcio 35 natural antes de añadir el ácido y/o dióxido de carbono.

Como alternativa, el componente o componentes de silicato y/o sílice y/o hidróxido de aluminio y/o aluminato alcalinotérreo y/o óxido de magnesio pueden añadirse a la suspensión acuosa de carbonato de calcio natural mientras la reacción del carbonato de calcio natural con un ácido y dióxido de carbono ya ha comenzado. Se divulgan detalles adicionales acerca de la preparación del carbonato de calcio natural hecho reaccionar en la 40 superficie en presencia de al menos un componente o componentes de silicato y/o sílice y/o hidróxido de aluminio y/o aluminato alcalinotérreo en el documento WO 2004/083316.

También es posible usar carbonato de calcio precipitado hecho reaccionar en la superficie, que se produce preferentemente de acuerdo con un proceso descrito en la solicitud EP N.º 2 070 991, en concreto, poniendo en 45 contacto un pigmento que contenga PCC con iones H_3O^+ y con al menos un anión que sea capaz de formar sales de calcio insolubles en agua, solubilizándose dicho anión en un medio acuoso para formar una suspensión de pigmento que comprenda PCC hecho reaccionar en la superficie, donde dicho PCC hecho reaccionar en la superficie comprende una sal de calcio insoluble, al menos parcialmente cristalina de dicho anión formado en la superficie de al menos parte del PCC y se proporciona un exceso de iones de calcio solubilizados.

50 En una realización preferida, el material mineral tiene un área de superficie específica de $1 \text{ m}^2/\text{g}$ a $200 \text{ m}^2/\text{g}$, más preferentemente de $20 \text{ m}^2/\text{g}$ a $120 \text{ m}^2/\text{g}$ e incluso más preferentemente de $30 \text{ m}^2/\text{g}$ a $115 \text{ m}^2/\text{g}$, especialmente preferentemente de $46 \text{ m}^2/\text{g}$ a $100 \text{ m}^2/\text{g}$, mucho más preferentemente de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ a $80 \text{ m}^2/\text{g}$, por ejemplo, de $55 \text{ m}^2/\text{g}$ medidos usando nitrógeno y el método BET de acuerdo con la norma ISO 9277.

55 Además, se prefiere que el material mineral tenga una mediana de tamaño de partícula (d_{50}) de 0,01 a 50 μm , más preferentemente de 0,05 a 25 μm , incluso más preferentemente de 0,1 a 10 μm , especialmente preferentemente de 0,2 a 5 μm , por ejemplo, 2,7 μm , particularmente de 0,5 a 1,5 μm , por ejemplo, 0,8 μm medidos de acuerdo con el método que se menciona a continuación.

60 Para partículas con una d_{50} superior a 0,5 μm , la mediana en peso del tamaño de partícula d_{50} se determinó usando un dispositivo Sedigraph 5100 de la compañía Micromeritics, EE.UU. La medición se realizó en una solución acuosa de $Na_4P_2O_7$ al 0,1 % en peso. Las muestras se dispersaron usando un agitador de alta velocidad y ultrasonidos. Para partículas que tengan una $d_{50} \leq 500 \text{ nm}$, la mediana en volumen del tamaño de partícula se determinó usando 65 un Malvern Zetasizer Nano ZS de la compañía Malvern, Reino Unido. La medición se realizó en una solución acuosa de $Na_4P_2O_7$ al 0,1 % en peso. Las muestras se dispersaron usando un agitador de alta velocidad y ultrasonido.

En una realización preferida, el material mineral es un carbonato de calcio natural hecho reaccionar en la superficie que tiene un área de superficie específica dentro del intervalo de 15 a 200 m²/g y una mediana en peso del tamaño de partícula dentro del intervalo de 0,1 a 50 µm. Más preferentemente, el área de superficie específica está dentro del intervalo de 20 a 80 m²/g y la mediana en peso del tamaño de partícula está dentro del intervalo de 0,5 a 25 µm.

Aún más preferentemente, el área de superficie específica está dentro del intervalo de 30 a 60 m²/g y la mediana en peso del tamaño de partícula está dentro del intervalo de 0,7 a 7 µm.

El material mineral puede proporcionarse en forma de un polvo, aunque se aplica preferentemente en forma de una suspensión, tal como una suspensión acuosa. En este caso, el contenido de sólidos de material mineral de la suspensión es preferentemente del 10 al 80 % en peso, más preferentemente es del 20 al 75 % en peso, incluso más preferentemente es del 30 al 60 % en peso, mucho más preferentemente es del 40 al 55 % en peso, por ejemplo, del 50 % en peso.

Es posible combinar el material mineral con aglutinantes tales como, por ejemplo, aglutinantes de látex de acrilato de estireno, tales como Acronal S360D (BASF, Ludwigshafen, Alemania) con el fin de mejorar la unión del recubrimiento previo de material mineral sobre el sustrato. Se seleccionan aglutinantes adicionales, que pueden usarse ventajosamente en combinación con el material mineral, por ejemplo, entre el grupo que comprende almidón, proteínas, látex de estireno butadieno, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo y mezclas de los mismos.

Los aglutinantes pueden usarse en una cantidad del 1 al 30 % en peso, preferentemente del 4 al 20 % en peso, más preferentemente del 5 al 15 % en peso, mucho más preferentemente del 7 al 10 % en peso basada en el peso del material mineral seco.

El material de polisacárido utilizado en la presente invención comprende uno o más polisacáridos, que se seleccionan entre celulosa, quitina y quitosano. Pueden usarse materiales de polisacáridos que comprendan uno o más polisacáridos de acuerdo con la presente invención en estado seco o en forma de suspensiones, soluciones, dispersiones o emulsiones, o como geles, especialmente nanogeles, donde el medio líquido puede ser agua o disolventes orgánicos.

Tienen preferentemente un contenido de sólidos del 0,01 % en peso al 50 % en peso, preferentemente del 1 al 15 % en peso, más preferentemente del 3 al 12 % en peso, mucho más preferentemente del 4 al 10 % en peso. Generalmente, el contenido de sólidos puede ser tan alto como de hasta la concentración de saturación dependiendo de la viscosidad del polisacárido.

Se prefieren especialmente los nanogeles, es decir, las partículas de polisacárido comprendidas en el gel tienen un diámetro en el intervalo nanométrico, es decir, inferior o igual a 1 µm, por ejemplo, de 1 a 200 nm, preferentemente de 10 a 100 nm, más preferentemente de 15 a 80 nm, incluso más preferentemente de 20 a 50 nm, mucho más preferentemente de 25 a 40 nm, por ejemplo, de 30 nm.

Resulta que la combinación de dicho material de polisacárido, especialmente nano-geles, como una aplicación de capa superior sobre un recubrimiento previo de material mineral absorbente tiene varios efectos positivos. Por ejemplo, la retención de dichas capas sobre los sustratos aumenta considerablemente y a los sustratos se les proporcionan una superficie más lisa así, como una mayor rigidez a la flexión en comparación con los sustratos no recubiertos, o sustratos recubiertos directamente con dicho material de polisacárido sin un recubrimiento previo de material mineral.

El efecto mencionado anteriormente de combinar el material de polisacárido con un recubrimiento previo de material mineral puede incluso aumentarse mediante el uso de geles de celulosa nanofibrilares que forman un nanomaterial compuesto de superficie in situ. Este aumento se debe a las propiedades de potenciación estructural nanofibrilar en términos de desarrollar un intervalo más largo de integridad de resistencia en comparación con agentes de unión solubles.

Por tanto, en una realización especialmente preferida, el material de polisacárido es un gel de celulosa nanofibrilar.

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

La pulpa de celulosa como materia prima se procesa a partir de madera o tallos de plantas como el cáñamo, el lino y la manila. Las fibras de la pulpa están formadas principalmente por celulosa y otros componentes orgánicos (hemicelulosa y lignina). Las macromoléculas de celulosa (compuestas por moléculas de β-D-Glucosa unidas por enlaces 1-4-glicosídicas) se unen entre sí por enlaces de hidrógeno para formar una denominada fibrilla primaria (micela) que tiene dominios cristalinos y amorfos. Varias fibrillas primarias (aproximadamente 55) forman una denominada microfibrilla. Aproximadamente 250 de estas microfibrillas forman una fibrilla.

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

Cuando las fibras se refinan con la energía aplicada se fibrilan cuando las paredes celulares se rompen y se rasgan en tiras adheridas, es decir, en fibrillas. Si esta rotura continúa para separar las fibrillas del cuerpo de la fibra, libera 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 nanométrico (espesor).

Si el proceso va más allá y divide estas fibrillas en fibrillas cada vez más pequeñas, con el tiempo se convierten en fragmentos de celulosa o geles nanofibrilares. Dependiendo de cuánto tome esta última etapa, algunas nano-fibrillas

pueden permanecer entre los geles nanofibrilares. La descomposición de las fibrillas primarias puede denominarse "nanofibrilación", donde puede haber una transición suave entre los dos regímenes. Las fibrillas primarias forman en un entorno acuoso un gel (red metaestable de fibrillas primarias) que puede denominarse "gel nanofibrilar". Puede considerarse que el gel formado a partir de las nanofibrillas contiene nanocelulosa.

Por tanto, celulosa nanofibrilar en el contexto de la presente invención significa fibras, que se descomponen al menos parcialmente en fibrillas primarias, y gel nanofibrilar significa un gel, que se forma a partir de estas fibrillas primarias en un entorno acuoso (red metaestable de fibrillas primarias que se considera en el límite de la finura que es esencialmente nanocelulosa), donde existe una transición suave entre las nanofibras y el gel nanofibrilar, que comprende geles nanofibrilares que contienen una cantidad variable de nanofibrillas, todos los cuales están comprendidos por el término geles de celulosa nanofibrilares de acuerdo con la presente invención.

Los geles nanofibrilares son deseables ya que por lo general contienen fibrillas muy finas, que se consideran constituidas en parte por nanocelulosa, que muestran un potencial de unión más fuerte a sí mismas o a cualquier otro material presente, que las fibrillas que no son tan finas o no presentan estructura nanocelulósica.

Dichos geles nanofibrilares están disponibles en el mercado, por ejemplo, con el nombre comercial AVOCEL® MF 40-10 (J. Rettenmaier & Söhne GmbH & Co KG, Rosenberg, Alemania).

En general, pueden producirse geles nanofibrilares útiles en la presente invención por fibrilación. En este sentido, fibrilación significa cualquier proceso que descomponga predominantemente las fibras y fibrillas a lo largo de su eje largo, dando como resultado la disminución del diámetro de las fibras y fibrillas, respectivamente.

El tamaño de las fibras de celulosa antes de la fibrilación en principio no es crítico. Generalmente son útiles cualesquier fibras disponibles en el mercado y procesables en el dispositivo utilizado 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 las 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 ventajosamente, donde también pueden ser útiles fibras más largas y más cortas.

Es ventajoso que las fibras de celulosa se proporcionen en forma de una suspensión, especialmente una suspensión acuosa. Preferentemente, dichas suspensiones tienen 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, especialmente del 1 al 4 % en peso, mucho más preferentemente del 1,3 al 3 % en peso, por ejemplo, del 1,5 % en peso. Las fibras de celulosa, que pueden usarse en la producción de dichos geles, pueden estar contenidas de este modo en pulpas naturales, químicas, mecánicas, quimimécánicas, termomecánicas. Son especialmente útiles las pulpas seleccionadas entre el grupo que comprende pulpa de eucalipto, pulpa de abeto, pulpa de pino, pulpa de haya, pulpa de cáñamo, pulpa de algodón, pulpa de bambú, bagazo y mezclas de los mismos. En una realización, la totalidad o parte de esta fibra de celulosa puede producirse a partir de una etapa de reciclaje de un material que comprenda fibras de celulosa. Por tanto, la pulpa también puede ser pulpa reciclada y/o destintada.

En una realización especial, las fibras de celulosa pueden fibrilarse en presencia de al menos una carga y/o pigmento que proporcionen un gel de celulosa nanofibrilar preferido. La fibrilación se realiza hasta que se forma el gel, donde la formación del gel se verifica mediante el control de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla. Con el aumento gradual de la velocidad de cizalla, se obtiene una curva determinada que refleja una disminución de la viscosidad. Si, posteriormente, la velocidad de cizalla se reduce gradualmente, la viscosidad vuelve a aumentar, pero los valores correspondientes en al menos parte del intervalo de velocidad de cizalla a medida que se aproxima a cero son inferiores a cuando se aumenta la velocidad de cizalla, lo que se expresa gráficamente mediante una histéresis manifiesta cuando la viscosidad se representa frente a la velocidad de cizalla. Tan pronto como se observa este comportamiento, se forma un gel de celulosa nanofibrilar útil en la presente invención.

La al menos una carga y/o pigmento utilizados en la fibrilación de fibras de celulosa se selecciona preferentemente entre el grupo que comprende carbonato de calcio precipitado (PCC); carbonato de calcio molido natural (GCC); carbonato de calcio modificado en la superficie; dolomita; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satinado; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos; y mezclas de los mismos. Se prefiere especialmente el carbonato de calcio precipitado, que puede tener estructura cristalina vaterítica, calcítica o aragonítica, y/o carbonato de calcio natural molido, que puede seleccionarse entre mármol, piedra caliza y/o tiza.

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

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

En una realización preferida, las partículas de carga y/o pigmento utilizadas en la fibrilación de las fibras de celulosa

tienen una mediana de tamaño de partícula de 0,01 a 15 μm , preferentemente de 0,1 a 10 μm , más preferentemente de 0,3 a 5 μm , especialmente de 0,5 a 4 μm y mucho más preferentemente de 0,7 a 3,2 μm , por ejemplo, de 2 μm , donde, como se ha mencionado anteriormente, para partículas que tienen una mediana de tamaño de partícula d_{50} superior a 0,5 μm , la mediana en peso de tamaño de partícula se determinó usando un dispositivo Sedigraph 5100 y para partículas que tienen una mediana de tamaño de partícula $d_{50} \leq 500$ nm, la mediana en volumen de tamaño de partícula medida se determinó usando un Malvern Zetasizer Nano ZS.

Durante el proceso de fibrilación, el tamaño de la carga o cargas y/o pigmento o pigmentos, así como el tamaño de las fibras pueden cambiar.

Por tanto, las fibras fibriladas, también denominadas fibrillas, que incluyen agregados de moléculas de celulosa, pueden tener un diámetro de 1 a 200 nm, preferentemente de 10 a 100 nm, más preferentemente de 15 a 80 nm, incluso más preferentemente de 20 a 50 nm, mucho más preferentemente de 25 a 40 nm, por ejemplo, 30 nm determinado como la mediana en volumen de tamaño de partícula usando un Malvern Zetasizer Nano ZS.

La longitud de dichas fibrillas, que puede variar extremadamente dependiendo de la fuente de la pulpa y del método de producción, puede ser normalmente de 1 a 5000 μm , preferentemente de 10 a 2000 μm , más preferentemente de 50 a 1000 μm , más preferentemente de 100 a 500 μm y se determinó mediante imágenes de SEM, donde la longitud se midió mediante comparación con la barra de escala.

La combinación de fibras y al menos una carga y/o pigmento puede realizarse añadiendo la carga y/o pigmento a las fibras en una o varias etapas. Además, las fibras pueden añadirse a la carga y/o pigmento en una o varias etapas. La carga o cargas y/o pigmento o pigmentos, así como las fibras, pueden añadirse completamente o en porciones antes o durante la etapa de fibrilación. Sin embargo, se prefiere la adición antes de la fibrilación.

Preferentemente, la relación en peso de fibras con respecto a la carga o cargas y/o pigmento o pigmentos basada en el peso seco es de 1:33 a 10:1, más preferentemente de 1:10 a 7:1, aún más preferentemente de 1:5 a 5:1, normalmente de 1:3 a 3:1, especialmente de 1:2 a 2:1 y mucho más preferentemente de 1:1,5 a 1,5:1, por ejemplo, de 1:1.

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

Además, en una realización, la combinación se almacena durante 2 a 12 horas, preferentemente de 3 a 10 horas, más preferentemente de 4 a 8 horas, por ejemplo, 6 horas, antes de la fibrilación, ya que esto da como resultado idealmente la hinchazón de las fibras que facilita la fibrilación.

La hinchazón de la fibra puede facilitarse mediante el almacenamiento a un pH mayor, así como mediante la adición de disolventes de celulosa como, por ejemplo, etilendiamina de cobre (II), tartrato de sodio y sodio o litio-cloro/dimetilacetamina o mediante cualquier otro método conocido en la técnica.

La fibrilación se realiza por medio de cualquier dispositivo útil para ello. Preferentemente, el dispositivo es un homogeneizador. También puede ser una amoladora de fricción ultrafina, tal como un Supermasscolloider de Masuko Sangyo Co. Ltd, Japón o una como se divulga en los documentos US 6.214.163 o US 6.183.596.

Para la fibrilación son adecuados cualesquier homogeneizadores disponibles en el mercado, especialmente los homogeneizadores de alta presión, en los que las suspensiones se comprimen a alta presión a través de una abertura restringida, que puede comprender una válvula, y se descargan desde la abertura restringida a alta presión contra una superficie de impacto dura directamente frente a la apertura restringida, reduciendo de este modo el tamaño de partícula. La presión puede generarse mediante una bomba tal como una bomba de pistón y la superficie de impacto puede comprender un anillo de impacto que se extienda alrededor de la abertura de la válvula anular. Un ejemplo de un homogeneizador, que puede usarse en la presente invención es Ariete NS2006L de GEA Niro Soavi. Sin embargo, entre otros, también pueden usarse homogeneizadores tales como los de la serie APV Gaulin, HST HL o Alfa Laval SHL.

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

Pueden obtenerse detalles adicionales con respecto a la producción del gel de celulosa nanofibrilar en presencia de al menos una carga y/o pigmento de la solicitud de Patente europea N.º 2 236 545.

Además, es ventajoso combinar dichos geles que se han producido en presencia de cargas y/o pigmentos con otras fibras adicionales no fibriladas y/o al menos una carga y/o pigmento adicional después de la formación del gel.

A este respecto, las fibras no fibriladas adicionales se seleccionan preferentemente entre fibras de celulosa como se

ha definido anteriormente. Sin embargo, también puede usarse ventajosamente otro material de fibra como fibras no fibriladas adicionales en el proceso del proceso de la presente invención.

La al menos una carga y/o pigmento adicional puede seleccionarse entre el grupo que comprende carbonato de calcio precipitado (PCC); carbonato de calcio molido natural (GCC); carbonato de calcio modificado en la superficie; dolomita; 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 molido, que puede seleccionarse entre mármol, piedra caliza y/o tiza.

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

Además, esta carga o cargas y/o pigmento o pigmentos adicionales pueden proporcionarse en forma de un polvo, aunque preferentemente se añaden en forma de una suspensión, tal como una suspensión acuosa. En este caso, el contenido de sólidos de la suspensión no es crítico, siempre que sea un líquido bombeable.

Sin embargo, ha resultado especialmente ventajoso, si la al menos una carga y/o pigmento adicional es un producto bastante fino en términos de tamaño de partícula y, especialmente, comprende preferentemente al menos una fracción de partículas que tenga una mediana de diámetro d_{50} en el intervalo nanométrico, a diferencia del pigmento o pigmentos y/o carga o cargas utilizados en la formación del gel, que son bastante gruesos.

Por tanto, además, se prefiere que la al menos una carga adicional y/o partículas de pigmento tengan una mediana de 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 mucho más preferentemente de 0,2 a 0,5 μm , por ejemplo, 0,3 μm , donde, como se ha mencionado anteriormente, para partículas que tenían una mediana de tamaño de partícula d_{50} superior a 0,5 μm , la mediana en peso de tamaño de partícula se determinó usando un dispositivo Sedigraph 5100 y para las partículas que tenían una mediana de tamaño de partícula $d_{50} \leq 500 \text{ nm}$, la mediana de tamaño de partícula medida se determinó usando un Malvern Zetasizer Nano ZS.

Pueden obtenerse detalles adicionales con respecto al gel de celulosa nanofibrilar combinado con fibras no fibriladas adicionales y/o cargas y/o pigmentos adicionales después de la formación de dicho gel de las solicitudes de patentes europeas no publicadas N.º 10 161 166.3 y 10 161 173.9.

El material mineral, así como uno cualquiera de entre las cargas y/o pigmentos utilizados en los geles de celulosa nanofibrilares, pueden asociarse con agentes dispersantes tales como los seleccionados entre el grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de ácidos policarboxílicos y/o sus sales o derivados tales como ésteres basados en, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, por ejemplo, acrilamida, o ésteres acrílicos tales como metacrilato de metilo, o mezclas de los mismos; polifosfatos alcalinos, ácidos fosfónicos, cítricos y tartáricos y sus sales o ésteres; o mezclas de los mismos.

El material mineral, así como el material de polisacárido, pueden aplicarse como recubrimiento sobre el sustrato o el recubrimiento previo de material mineral, respectivamente, por medio de cualquier equipo bien conocido para el recubrimiento de sustratos, por ejemplo, recubrimiento de banco, recubrimiento de cortina, recubrimiento de cuchilla, cuchilla y similares conocidos en la técnica.

Se prefieren especialmente, especialmente a escala de laboratorio, los recubridores de banco tales como los disponibles en Erichsen GmbH & Co. KG, Hemer, Alemania, en los que pueden usarse diferentes varillas, tales como diferentes varillas de alambre enrollado, dependiendo de los pesos de recubrimiento deseados.

Para conseguir una cobertura de recubrimiento óptima, puede ser ventajoso cargar una gran cantidad de producto frente a la varilla antes de que se arrastre. Esto garantiza que haya suficiente producto para aplicar como recubrimiento y en el caso del producto restante, tal como las fibras, si se usan los geles nanofibrilares, puede extraerse con la varilla.

Esta última característica también puede servir como un medio para reciclar la fracción de retención de fibra entregando al mismo tiempo la fracción soluble y de nanofinos a la estructura de recubrimiento. Puede usarse un proceso de filtración de este tipo para reducir la energía de fabricación, si se usan geles de celulosa nanofibrilares mediante la adopción de la filtración selectiva y la reutilización de la fracción de fibra para la producción de gel de celulosa adicional, evitando de este modo el aumento de viscosidad adicional en la producción y su pérdida de energía asociada, así como un procesamiento eficiente si es necesario y, por tanto, proporcionando una reducción de costes potencial en la producción global de celulosa nano y microfibrilar.

Por tanto, la aplicación del recubrimiento previo de material mineral absorbente también puede usarse para promover un proceso de filtración para absorber la fase líquida de refuerzo de material celulósico fibrilar menos bien refinado.

Un procedimiento de este tipo también puede proporcionar una mejor eficiencia en un proceso de producción de nanofibrillas en el sitio y, por tanto, proporciona una extracción semicontinua del nanogel importante en un proceso de circuito eficaz, mediante la devolución del exceso de retenciones microfibrosas generadas durante el proceso de recubrimiento.

Las oportunidades para ahorrar material de sustrato son claramente identificables: por ejemplo, en la fabricación de papel, los costes de refinación pueden reducirse y/o puede aplicarse una mayor cantidad de carga o puede emplearse más fibra reciclada. Las propiedades de superficie mejoradas también potencian el control de permeabilidad tanto para la capacidad de impresión mejorada como para la producción de capas de barrera rentables.

Sin embargo, si la fracción más gruesa también se aplica como tratamiento de superficie, la aplicación prevista requeriría un método sin contacto o una aplicación de tamaño de prensa de tamaño que evite la exclusión de tamaño en los elementos de cizalla. Además, el uso de elementos de cuchilla de aire puede ser útil para eliminar por soplado el exceso de recubrimiento.

El material mineral, así como el material de polisacárido, pueden independientemente entre sí aplicarse como recubrimiento sobre el sustrato y/o el recubrimiento previo de material mineral, respectivamente, en una o varias capas.

El peso total de recubrimiento del recubrimiento previo de material mineral puede ser de 2 gm^{-2} a 50 gm^{-2} , preferentemente de 5 gm^{-2} a 40 gm^{-2} , más preferentemente de 7 gm^{-2} a 30 gm^{-2} , mucho más preferentemente de 8 gm^{-2} a 25 gm^{-2} .

El peso total de recubrimiento del material de polisacárido puede ser de $0,5 \text{ gm}^{-2}$ a 20 gm^{-2} , preferentemente de 1 gm^{-2} a 15 gm^{-2} , más preferentemente de 2 gm^{-2} a 11 gm^{-2} , mucho más preferentemente de 3 gm^{-2} a 5 gm^{-2} .

Es un aspecto adicional de la presente invención proporcionar un sustrato recubierto obtenido mediante el proceso descrito anteriormente en detalle.

Por tanto, un aspecto adicional de la presente invención es un sustrato recubierto que comprende un recubrimiento previo de material mineral y un recubrimiento que comprende un material de polisacárido que comprende uno o más polisacáridos seleccionados entre celulosa, quitina y quitosano, donde, dependiendo del polisacárido utilizado, el material de polisacárido puede ser absorbido parcial o completamente por el recubrimiento previo de material mineral. También es posible que una parte del material de polisacárido, tal como, por ejemplo, fibras de celulosa, cubra el material mineral, mientras que el resto del material de polisacárido se absorba en el recubrimiento previo de material mineral.

En una realización preferida, el sustrato recubierto es un papel recubierto como se ha definido anteriormente.

Otro aspecto de la presente invención es finalmente el uso de los sustratos recubiertos de acuerdo con la invención como material de embalaje, materiales compuestos, capas de barrera, superficies de impresión, adyuvantes de refuerzo y/o aglutinantes.

Las figuras que se describen a continuación y los ejemplos y experimentos, sirven para ilustrar la presente invención y no deberían restringirla de ninguna manera.

Descripción de las figuras

Las imágenes de MEB que se describen a continuación se obtuvieron fijando la muestra en un soporte de sonda, recubriendo esta muestra con oro con el fin de que sea eléctricamente conductora y después colocando la muestra en la cámara de alto vacío del aparato de MEB (microscopio electrónico de vacío) (vacío: aprox. $2 - 3 \times 10^{-5}$ mbar ($2 - 3 \times 10^{-9}$ MPa), temperatura ambiente, voltaje: 30 kV, distancia de trabajo: 10 mm) e iniciando la formación de imágenes. Cuando se realizó una preparación previa de la muestra, se indica.

La Figura 1 muestra una imagen de MEB de carbonato de calcio molido natural hecho reaccionar en la superficie. La muestra se preparó pulverizándola con un pulverizador sobre un papel de filtro. Después, el papel de filtro con la capa de muestra se secó a temperatura ambiente.

Las Figuras 2 (a) y (b) muestran imágenes MEB de gel de celulosa nanodispersada comercial en diferentes ampliaciones después de un secado por congelación. Las muestras que tenían un contenido de sólidos del 10 % en peso del material en agua, se congelaron por choque con nitrógeno líquido, seguido de liofilización de la muestra congelada por choque al vacío (aproximadamente 0,080 mbar (8×10^{-6} MPa), temp. aprox. -55°C).

La Figura 3 muestra imágenes de MEB de gel de celulosa nanofibrilada formada en presencia de carbonato de calcio (a) después de un secado por congelación, (b) como una suspensión pulverizada sobre un papel de filtro y después secada. La muestra (a) que tenía un contenido de sólidos del 0,5 % en peso del material en agua se congeló por choque con nitrógeno líquido, seguido de secado por congelación de la muestra congelada por choque al vacío (aprox. 0,080 mbar (8×10^{-6} MPa), temp. aprox. -55°C). La muestra (b) que tenía un contenido de sólidos del 0,5 % en peso del material en agua se pulverizó con un pulverizador sobre papel de filtro. El papel de filtro con la capa de muestra se secó a temperatura ambiente.

La Figura 4 muestra los pesos de recubrimiento (captación) de diferentes materiales de polisacárido sobre sustratos de material no recubierto y mineral, respectivamente, en función del volumen aplicado medido.

La Figura 5 muestra imágenes de MEB de un papel de base no calandrado solo (figura 5a) y recubierto con un gel de celulosa comercial (aplicado tres veces) (figura 5b).

La Figura 6 muestra imágenes de MEB de un papel de base no calandrado recubierto solo con un material mineral (figura 6a) y recubierto con una triple capa de un gel de celulosa comercial sobre la capa de material mineral (figura 6b).

La Figura 7 muestra imágenes de MEB de papel de base recubierto previamente con material mineral y posteriormente recubierto con un gel de celulosa nanofibrilada formado en presencia de carbonato de calcio (figura 7a) y un material de almidón (figura 7b).

La Figura 8 es una imagen de MEB en sección transversal de la fibra retirada de un gel de celulosa comercial sobre una capa de recubrimiento previo de material mineral absorbente sobre un papel de base no calandrado.

La Figura 9 es una imagen de MEB en sección transversal de un material de almidón absorbido en la superficie de la capa de recubrimiento previo de material mineral sobre un papel de base no calandrado.

La Figura 10 es una ilustración de los valores de rugosidad de muestras recubiertas seleccionadas.

La Figura 11 es una ilustración de la rigidez a la flexión de papeles no calandrados y calandrados recubiertos previamente con cantidades crecientes de material mineral y recubiertos con cantidades crecientes de gel de celulosa comercial, gel de celulosa que comprende material de carga y almidón.

Las Figuras 12 a) a e) son ilustraciones más detalladas de la rigidez a la flexión de papeles no calandrados y calandrados recubiertos previamente con cantidades crecientes de material mineral y recubiertos con cantidades crecientes de gel de celulosa comercial, gel de celulosa que comprende material de carga y almidón que muestra los beneficios de la presente invención.

La Figura 13 es una ilustración de la permeabilidad de los papeles no calandrados y calandrados recubiertos previamente con cantidades crecientes de material mineral y recubiertos con cantidades crecientes de gel de celulosa comercial, gel de celulosa que comprende material de carga y almidón.

Ejemplos

1. Materiales

Sustrato: Papel de copia sin madera convencional no recubierto 80 gm⁻² (PlanoJet; Papiro AB, Suecia).

Material mineral: Carbonato de calcio molido natural hecho reaccionar en la superficie (Omyajet B6606; Omya AG, Oftringen, Suiza; véase figura 1); mediana en peso de diámetro de partícula d_{50} = 2,70 µm (Sedigraph 5100); área de superficie específica = 56 m²/g; en forma de una suspensión acuosa que tiene un contenido de sólidos del 50 % en peso con respecto al material mineral;

El material mineral se mezcló con un 10 % en peso basado en la cantidad de material mineral de un aglutinante de látex de acrilato de estireno (Acronal S360D; BASF, Ludwigshafen, Alemania) y se diluyeron para obtener un contenido total de sólidos del 40 % en peso.

Material de polisacárido:

PM 1: ARBOCEL MF 40-10 (J. Rettenmeyer und Söhne GmbH & Co. KG, Rosenberg, Alemania), una celulosa nanodispersa que tenía un contenido de sólidos del 10 % en peso, una mediana de diámetro (fibroso) de partícula < 1 µm y un residuo de tamiz húmedo a 25 µm < 0,2 % en peso (véase la figura 2).

PM 2: Gel de celulosa nanofibrilar formado en presencia de carbonato de calcio usando un disco de disolución y después fibrilada usando un Supermasscolloider (véase la figura 3).

Se mezclaron 180 g de pulpa seca de eucalipto, 5820 g de agua del grifo y 18 g de Omyacarb 1 AV (disponible en Omya AG; polvo fino de carbonato de calcio, fabricado con mármol blanco de alta pureza; la mediana en peso del tamaño de partícula d_{50} es de 1,7 mm medida por Malvern Mastersizer X) (10:1 pulpa a carga, seco/seco) usando un agitador Pendraulik a 2000 rpm con un disco de disolución montado (d = 70 mm) durante al menos 10 minutos. Esta mezcla se procesó con el Supermasscolloider como se describe a continuación.

La composición anterior se procesó con un molino de fricción ultrafino (Supermasscolloider de Masuko Sangyo Co. Ltd, Japón (Modelo MKCA 6-2) con piedras de carburo de silicio montadas que tenían una clase de grano de 46 (tamaño de grano 297 - 420 µm). El hueco entre las piedras se ajustó a "-50" µm (punto 0 dinámico, como se describe en el manual entregado por el proveedor). La velocidad de la amoladora giratoria se estableció a 2500 rpm para los pases 1-5, a 2000 rpm para los pases 6 y 7, a 1500 rpm para los pases 8 y 9, a 1000 rpm para los pases 10 y 11, a 750 rpm para los pases 12 y 13 y a 500 rpm para los pases 14 y 15.

PM 3 de referencia: Solución de almidón catiónico (C-FILM 05978; Cargill International SA, 1206 Ginebra, Suiza), fabricado al 12 % en peso de concentración de sólidos.

Ejemplos comparativos:

Con fines comparativos, los materiales de polisacárido mencionados anteriormente se aplicaron como recubrimiento directamente sobre el sustrato, es decir, sin un recubrimiento previo de material mineral usando el equipo que se describe a continuación.

Ejemplos inventivos:

Con el fin de ilustrar los beneficios de combinar el material de polisacárido con un recubrimiento previo de material mineral de acuerdo con la invención y, por tanto, hacer que los polisacáridos, especialmente el material de fibra de celulosa, no pasen a través de la superficie, se aplicó por primera vez directamente sobre el papel de base una capa de recubrimiento poroso discretamente bimodal (es decir, que tiene poros intraparticulares y poros interparticulares) que consistía en el material mineral.

La formulación de recubrimiento de material mineral se aplicó al papel de base usando una gama de diferentes varillas de alambre enrollado en un recubridor de banco (Erichsen GmbH & Co. KG, Hemer, Alemania) para conseguir un intervalo de diferentes pesos de recubrimiento (véase la tabla a continuación).

Después, estas hojas se recubrieron con los materiales de polisacárido PM 1, PM 2 y PM3 de referencia descritos anteriormente, respectivamente, que también se recubrieron con tres pesos de recubrimiento diferentes.

2. Métodos

Se usó la varilla más fina disponible para el recubridor de banco, ya que solo se requería un recubrimiento ligero.

Debido al alto contenido de agua de los materiales de polisacárido, la ondulación resultante del papel fue un problema, especialmente si se aplicaron cantidades más altas. Este problema se resolvió manteniendo el papel lo más plano posible durante el secado y, en el caso de pesos de aplicación más altos, entre múltiples capas de aplicación.

También se descubrió que, para conseguir la cobertura de recubrimiento óptima, debe cargarse una gran cantidad del producto frente a la varilla antes de que se arrastre. Esto garantiza que haya suficiente del gel fibrillar fino para recubrir y las fibras restantes pueden extraerse con la varilla.

De la tabla a continuación, pueden obtenerse los pesos de recubrimiento alcanzados cuando se usan las diferentes varillas para los recubrimientos previos de látex de material mineral y también para las capas de gel aplicadas como recubrimiento sobre el papel de base en sí o sobre el recubrimiento previo de látex de materia mineral.

	Peso de recubrimiento /gm ⁻²				
Recubrimiento previo de material mineral	aplicado directamente sobre papel de base				
		varilla 1*	varilla 2*	varilla 3*	varilla 4*
		9,99	11,13	18,21	28,46
	aplicado sobre recubrimiento previo de material mineral				
	varilla 0*				
PM 1 x 1 (capa simple)	4,10	2,92	4,02	2,97	2,52
PM 1 x 2 (capa doble)	8,31	7,49	5,17	5,50	4,16
PM 1 x 3 (capa triple)	11,14	11,93	6,26	8,89	6,06
PM 2 x 1 (capa simple)	2,60	2,10	2,26	3,54	2,06
PM 2 x 2 (capa doble)	3,34	2,96	2,21	3,92	2,26
PM 2 x 3 (capa triple)	3,96	2,92	2,44	5,60	4,19
	aplicado sobre recubrimiento previo de material mineral				
PM 3 x 1 (sola capa)	2,23	2,76	2,37	3,60	1,07

	Peso de recubrimiento /gm ⁻²				
PM 3 x 2 (capa doble)	5,39	4,14	4,45	5,33	4,65
PM 3 x 3 (capa triple)	7,57	5,59	6,62	6,85	5,36
* varilla 0 (blanco): espesor de película húmeda: 4 µm varilla 1 (amarillo): espesor de película húmeda: 6 µm varilla 2 (rojo): espesor de película húmeda: 12 µm varilla 3 (verde): espesor de película húmeda: 24 µm varilla 4 (negro): espesor de película húmeda: 40 µm PM 3 es una referencia					

Para cada sustrato recubierto previamente generalmente hay una disminución en la captación de material de polisacárido a medida que aumenta el peso de recubrimiento de las capas de recubrimiento previo aplicadas. Esta es una indicación evidente de que la captación de material de polisacárido sobre un papel no recubierto se define por la porosidad de la matriz de fibra de papel, es decir, la retención sobre papel no recubierto es muy escasa y solo cuando se aplica una capa de recubrimiento pigmentada la captura del material de polisacárido en la superficie mejora la retención. La captación del material se relaciona, por tanto, con la rugosidad de la permeación o, cuando está recubierto, inversamente con la cobertura del recubrimiento.

Los papeles se calandrarón posteriormente a 90 °C a una carga de 40 bar (4 MPa), adoptando 4 pases a través de una sola línea de contacto entre dos rodillos usando un calandro Voith - HB THERM Serie 3.

3. Características

3.1. Retención

La retención se evaluó esencialmente visualmente por medio de imágenes de MEB usando un detector de electrones secundario de MEB LEO 435 VPI.

Para este propósito, las muestras se montaron con cinta en un soporte de muestra de aluminio convencional y se recubrieron previamente con 50 nm de oro.

La Figura 5 muestra imágenes de MEB de un papel de base no calandrado solo (figura 5a) y recubierto con PM 1, es decir, el gel de celulosa comercial (aplicado tres veces), sin un recubrimiento previo de material mineral (figura 5b).

Como puede observarse a partir de la figura 5b, aunque hay una cobertura relativamente buena por parte de PM 1 (x3), todavía existe la definición clara de la fibra subyacente y cierta penetración en la hoja por parte del gel.

Como puede observarse a partir de la figura 6 que muestra imágenes de MEB de un papel de base no calandrado recubierto con el material mineral (varilla 4) solo (figura 6a) y recubierto con una capa triple de PM 1 encima de la capa de material mineral (varilla 4) (figura 6b), ya no pueden identificarse las fibras del papel de base, aunque se ven claramente restos de fibrillas de celulosa.

Una vez que el papel de base está recubierto con el material mineral, ya no es posible ver las fibras del papel de base individuales y el recubrimiento con PM 1 muestra la retención completa.

Esto muestra claramente que el recubrimiento previo de material mineral proporciona una cobertura mejorada con el gel de celulosa.

Las muestras recubiertas previamente con la capa de material mineral (varilla 4) y posteriormente recubiertas con PM 2 (x3) muestran algunos parches claros y oscuros en la imagen de MEB (Figura 7a). Las muestras recubiertas posteriormente con PM 3 de referencia (x3) muestran un resultado comparable, pero un recubrimiento más uniforme (Figura 7b).

Además, se tomaron imágenes en sección transversal (véase la figura 8), que demostraron que parte de la porción fibrilar de PM 1 (3x) se retiene encima de la capa de recubrimiento previo (varilla 4). La fracción más grande de las fibras se retiene sobre la superficie, mientras que los componentes del nanogel se filtrarán y se retendrán dentro de la estructura de recubrimiento del material mineral, formando de este modo un material compuesto en capas que proporciona una resistencia especialmente buena de acuerdo con el principio de viga en I.

Como puede observarse a partir de la figura 9, se absorbe PM 3 de referencia (3x) por otro lado directamente en la capa absorbente, formando de este modo un nanomaterial compuesto in situ, también.

3.2. Rugosidad

Se determinó la rugosidad de las superficies recubiertas mediante la perfilometría de superficie por medio de microscopía de barrido láser confocal (MBLC o LSCM) usando un Zeiss LSM 5 PASCAL, que es una técnica para obtener imágenes ópticas enfocadas de alta resolución a diferentes profundidades. Estas profundidades en las posiciones de medición definidas pueden convertirse en un valor de rugosidad. El análisis por MBLC permite una comparación de la rugosidad de la superficie de las muestras que se han de realizar.

Los valores de rugosidad de MBLC se muestran en la Figura 10. Cada punto es un promedio de 10 mediciones 3D calculadas a partir de la fórmula (el perfil de profundidad se mide en 10 sitios diferentes en la hoja, después se calcula el promedio de estos 10 puntos):

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N_x N_y} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} [z(x_i, y_j) - \langle z \rangle]^2}$$

donde R_q es la raíz de la desviación cuadrada media. La suma doble sobre N_x y N_y describe el número de píxeles en la dirección x o y , z es el valor de la altura de la superficie y $\langle z \rangle$ es el valor de la altura de la superficie media.

Puede observarse a partir de la figura 10 que las muestras de papel de base tienen las superficies más rugosas, que el calandrado proporciona un efecto de alisado, donde los valores para las aplicaciones de recubrimiento previo de material mineral se observan a la izquierda de la figura 10, por encima del rótulo "base". El recubrimiento de la base con material mineral proporciona un valor de rugosidad más bajo y, nuevamente, el calandrado disminuye significativamente este valor.

El recubrimiento con una capa de PM 1 reduce la rugosidad cuando se aplica como recubrimiento sobre el propio papel, así como sobre la capa de recubrimiento previo de material mineral más ligero. La aplicación de tres capas de PM 1 (PM 1 x 3) tiene un efecto mayor, pero en el presente documento también se observa el efecto mayor de un recubrimiento previo de material mineral más pesado (puntos triangulares).

3.3. Rigidez a la flexión

Las muestras se midieron para determinar la rigidez a la flexión usando el método de viga (instrumento de ensayo de flexión Lorentzen & Wettre) tanto en muestras no calandradas como calandradas. Se midieron ocho muestras por hoja. Estas se cortaron en la dirección de la máquina y se midieron cuatro desde el lado superior y cuatro desde el lado posterior. Se notifica el promedio de estas ocho mediciones.

Se midió la rigidez a la flexión de las muestras de papeles no calandrados y calandrados recubiertos previamente con cantidades crecientes de material mineral y recubiertos con cantidades crecientes de PM 1, PM 2 y PM 3 de referencia, cuyos resultados se muestran en la Figura 11.

Los valores de rigidez a la flexión tienden con los pesos de recubrimiento medidos para las muestras. Los valores también disminuyen con el calandrado, como se esperaría. Para la mayor mejora de la rigidez, se necesitó un mayor peso de recubrimiento previo. Esto respalda la necesidad de una retención mejorada del agente de rigidización.

Las figuras 12 a) a e) muestran muy claramente los beneficios de la presente invención. Las líneas discontinuas forman una referencia con respecto al sustrato que indica los beneficios de aplicar recubrimientos previos de material de polisacárido. El papel y la varilla de recubrimiento previo 1 muestran el mayor beneficio para las muestras no calandradas. La varilla de recubrimiento previo 2 y la varilla 3 muestran el mayor beneficio para las muestras calandradas.

3.4. Permeabilidad

Se coloca una pila de muestras de papel (aproximadamente 70 cortadas en hojas de $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$) con una ligera sobrepresión, aplicada con un peso ligero adecuado para garantizar que las hojas queden planas, en un molde de PTFE con un diámetro interior de 30 mm (disponible en Prüfmaschinen AG, Dietikon, Suiza) y se usa para formar las inclusiones cilíndricas. Posteriormente, se vierte resina (Technovit 4000; Heraeus Kulzer GmbH, Wehrheim/Ts, Alemania) con el fin de incluir el papel.

El rápido aumento de la viscosidad de la resina de curado elegida da como resultado una penetración de aproximadamente 1 mm localmente en los límites exteriores de la muestra. Esta profundidad de penetración es claramente visible debido al cambio de opacidad en el borde de la muestra y, por tanto, puede calibrarse. El área abierta de la muestra porosa, es decir, que está libre de resina, se evalúa de manera que se pueda establecer el área de la sección transversal permeable. Los discos de muestra se colocan en una placa que contiene el líquido de la sonda con el fin de saturar la red vacía de la muestra antes de colocarla en el aparato. El hexadecano se usa en

los experimentos con densidad, $\rho = 773 \text{ kgm}^{-3}$ y viscosidad, $\eta = 0,0034 \text{ kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$. El disco de muestra se coloca después en una celda de presión especialmente construida. El uso de la resina para incluir las muestras permite la sujeción rígida y el sellado de la muestra en la cámara de la celda de presión. La sobrepresión de gas se suministra a partir de una botella de nitrógeno. La celda de presión se fija sobre una microbalanza y un PC muestrea el flujo continuo en los datos de la balanza usando un software especialmente desarrollado (que puede obtenerse del Dr. C. J. Ridgway, Omya Development AG, CH 4665 Oftringen, Suiza). Los detalles de esta técnica de medición pueden encontrarse en Ridgway et al. [Ridgway et al., 2003].

El flujo continuo puede expresarse en términos de la constante de permeabilidad de Darcy, k , como

$$\frac{dV(t)}{dt} = \frac{-kA\Delta P}{\eta l}$$

donde $dV(t)/dt$ se define como el flujo o el caudal volumétrico por unidad de área de sección transversal, A , ΔP es la diferencia de presión aplicada a través de la muestra, η es la viscosidad del líquido y l es la longitud de la muestra, en este caso calculada como el número de hojas multiplicado por el calibre de la hoja.

Se ha medido la permeabilidad de las muestras calandradas con los mayores pesos de recubrimiento previo y los geles 1 a 3 aplicados como recubrimiento una o tres veces. Los resultados se muestran en la Figura 13 y puede observarse que el recubrimiento con PM 1 ha reducido considerablemente la permeabilidad cerrando la superficie de la capa de recubrimiento previo absorbente, formando una capa de barrera líquida (aceite). PM 2 también ha reducido la permeabilidad. La aplicación de PM 3 de referencia proporciona un efecto casi de sellado a la capa de recubrimiento previo dando como resultado un valor de permeabilidad muy bajo.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la fabricación de sustratos recubiertos, que comprende las etapas de:

- 5 - proporcionar un sustrato,
 - proporcionar al menos un material mineral,
 - proporcionar un material de polisacárido que comprenda uno o más polisacáridos seleccionados entre celulosa,
 quitina y quitosano,
 10 - recubrir el sustrato con el al menos un material mineral para obtener una capa de recubrimiento previo de
 material mineral,
 - recubrir la capa de recubrimiento previo de material mineral con el material de polisacárido que comprende uno
 o más polisacáridos.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1,

- 15 **caracterizado porque** el sustrato se selecciona entre el grupo que comprende papeles y tableros, tales como papeles y tableros calandrados y no calandrados, recubiertos y no recubiertos; papeles sintéticos; productos no tejidos; material de embalaje; materiales de construcción tales como papeles decorativos y cartón; y acabados superficiales.

3. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2,

- 20 **caracterizado porque** dicho material mineral se selecciona entre el grupo que comprende cargas y/o pigmentos minerales, preferentemente entre el grupo que comprende carbonato de calcio precipitado (PCC); carbonato de calcio molido natural (GCC); carbonato de calcio modificado en la superficie; dolomita; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satinado; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos; dióxido de titanio; y mezclas de los mismos.

4. El método de acuerdo con la reivindicación 3,

- 25 **caracterizado porque** dicho material mineral se selecciona entre carbonatos de calcio modificados en la superficie que son un producto de reacción de carbonato de calcio natural con dióxido de carbono y uno o más ácidos, donde el dióxido de carbono se forma in situ mediante el tratamiento con ácido y/o se suministra por una fuente externa.

5. El método de acuerdo con la reivindicación 3,

- 30 **caracterizado porque** dicho material mineral se selecciona entre carbonatos de calcio modificados en la superficie que son un producto de reacción de un pigmento que comprende PCC con iones H_3O^+ y con al menos un anión que sea capaz de formar sales de calcio insolubles en agua, solubilizándose dicho anión en un medio acuoso para formar una suspensión de pigmento que comprende PCC hecho reaccionar en la superficie, donde dicho PCC hecho reaccionar en la superficie comprende una sal de calcio insoluble, al menos parcialmente cristalina, de dicho anión formado sobre la superficie de al menos parte del PCC, y se proporciona un exceso de iones de calcio solubilizados.

6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

- 40 **caracterizado porque** dicho material mineral tiene una mediana de tamaño de partícula de 0,01 a 50 μm , más preferentemente de 0,05 a 25 μm , incluso más preferentemente de 0,1 a 10 μm , especialmente preferentemente de 0,2 a 5 μm , por ejemplo, 2,7 μm , en particular de 0,5 a 1,5 μm , por ejemplo, 0,8 μm .

7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

- 45 **caracterizado porque** dicho material mineral se proporciona en forma de una suspensión acuosa que tiene un contenido de sólidos del 10 al 80 % en peso, más preferentemente del 20 al 75 % en peso, incluso más preferentemente del 30 al 60 % en peso, más preferentemente del 40 al 55 % en peso, por ejemplo, del 50 % en peso.

8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

- 50 **caracterizado porque** dicho material mineral se proporciona en combinación con un aglutinante, que se selecciona preferentemente entre el grupo que comprende almidón de látex de acrilato de estireno, proteínas, látex de estireno butadieno, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo. y mezclas de los mismos.

9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

- 55 **caracterizado porque** dicho material de polisacárido que comprende uno o más polisacáridos está en estado seco o en forma de suspensiones, soluciones, dispersiones o emulsiones o en forma de geles, especialmente nanogeles, donde el medio líquido puede ser agua o disolventes orgánicos.

10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

- 60 **caracterizado porque** dicho material de polisacárido que comprende uno o más polisacáridos es un gel de celulosa nanofibrilar.

11. El método de acuerdo con la reivindicación 10,

- 65 **caracterizado porque** dicho gel de celulosa nanofibrilar se produce mediante la fibrilación de fibras de celulosa en presencia de al menos una carga y/o pigmento hasta que se forma un gel.

12. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11,
caracterizado porque dichas fibras de celulosa se seleccionan entre las contenidas en pulpas seleccionadas entre el grupo que comprende pulpa de eucalipto, pulpa de abeto, pulpa de pino, pulpa de haya, pulpa de cáñamo, pulpa de algodón, pulpa de bambú, pulpa de bambú, bagazo, así como pulpa reciclada y/o destintada, y mezclas de los mismos.
13. El método de acuerdo con las reivindicaciones 11 o 12,
caracterizado porque dicha carga y/o pigmento se selecciona entre el grupo que comprende carbonato de calcio precipitado (PCC), carbonato de calcio molido natural (GCC), carbonato de calcio modificado en la superficie; dolomita; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satinado; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos; y mezclas de los mismos; y preferentemente se selecciona entre el grupo de carbonato de calcio precipitado que tiene estructura cristalina vaterítica, calcítica o aragonítica, especialmente carbonato de calcio precipitado prismático discreto ultrafino, escalenoédrico o romboédrico; carbonato de calcio molido natural seleccionado entre mármol, piedra caliza y/o tiza; y mezclas de los mismos, y preferentemente tienen una mediana de tamaño de partícula de 0,01 a 15 μm , preferentemente de 0,1 a 10 μm , más preferentemente de 0,3 a 5 μm , especialmente de 0,5 a 4 μm y mucho más preferentemente de 0,7 a 3,2 μm , por ejemplo, 2 μm .
14. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13,
caracterizado porque dichos geles de celulosa nanofibrilares se combinan con otras fibras no fibriladas adicionales y/o al menos una carga y/o pigmento adicional.
15. El método de acuerdo con la reivindicación 14,
caracterizado porque dicho al menos una carga y/o pigmento adicional tiene una mediana de 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 mucho más preferentemente de 0,2 a 0,5 μm , por ejemplo, 0,3 μm .
16. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado porque el material mineral, así como el material de polisacárido que comprende uno o más polisacáridos, se aplican como recubrimiento independientemente entre sí sobre el sustrato y/o el recubrimiento previo de material mineral, respectivamente, en una o varias capas.
17. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado porque el peso total de recubrimiento del recubrimiento previo de material mineral es de 2 gm^{-2} a 50 gm^{-2} , preferentemente de 5 gm^{-2} a 40 gm^{-2} , más preferentemente de 7 gm^{-2} a 30 gm^{-2} , mucho más preferentemente de 8 gm^{-2} a 25 gm^{-2} .
18. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado porque el peso total de recubrimiento del material de polisacárido es de 0,5 gm^{-2} a 20 gm^{-2} , preferentemente de 1 gm^{-2} a 15 gm^{-2} , más preferentemente de 2 gm^{-2} a 11 gm^{-2} , mucho más preferentemente de 3 gm^{-2} a 5 gm^{-2} .
19. Un sustrato recubierto obtenido mediante el proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18.
20. El sustrato recubierto de acuerdo con la reivindicación 19,
caracterizado porque el material de polisacárido puede ser parcial o completamente absorbido por recubrimiento previo de material mineral.
21. El sustrato recubierto de acuerdo con las reivindicaciones 19 o 20,
caracterizado porque una parte del material de polisacárido cubre el material mineral, mientras que el resto del material de polisacárido se absorbe en el recubrimiento previo de material mineral.
22. El sustrato recubierto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 21,
caracterizado porque es papel recubierto.
23. Uso de un sustrato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 22 como material de embalaje, materiales compuestos, capas de barrera, superficies de impresión, adyuvante de refuerzo y/o aglutinantes.

Fig. 1

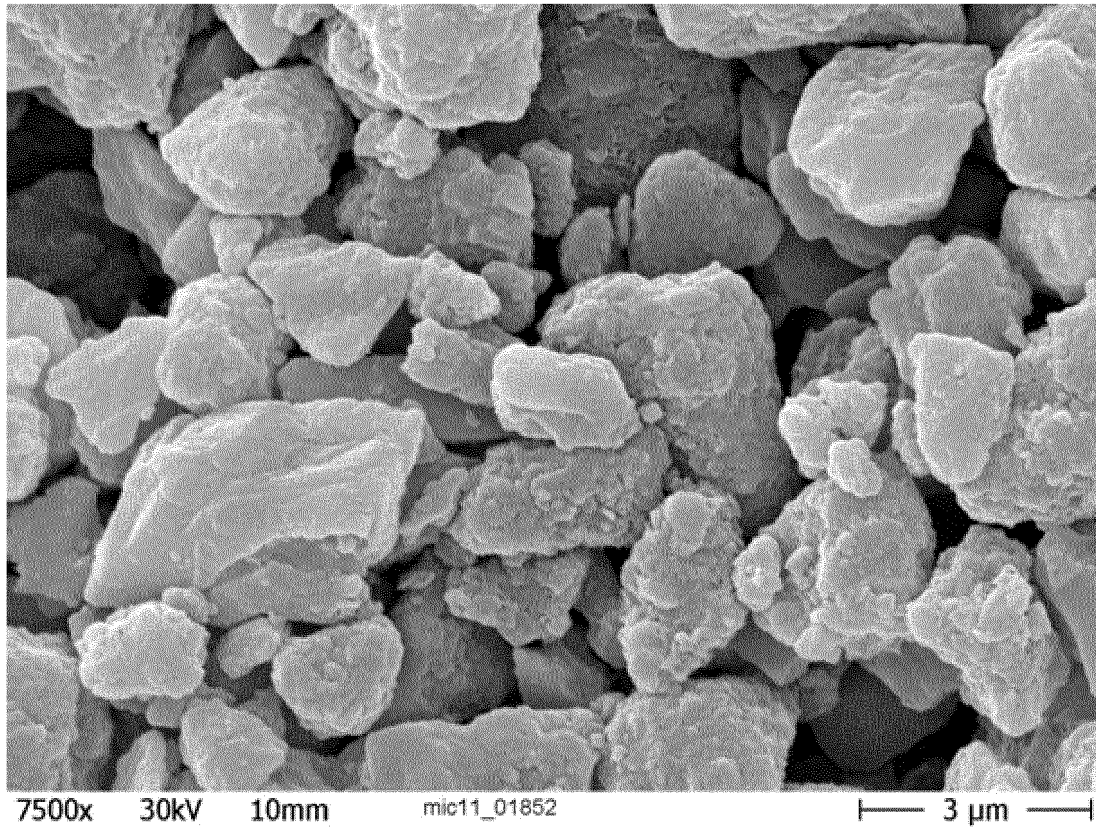
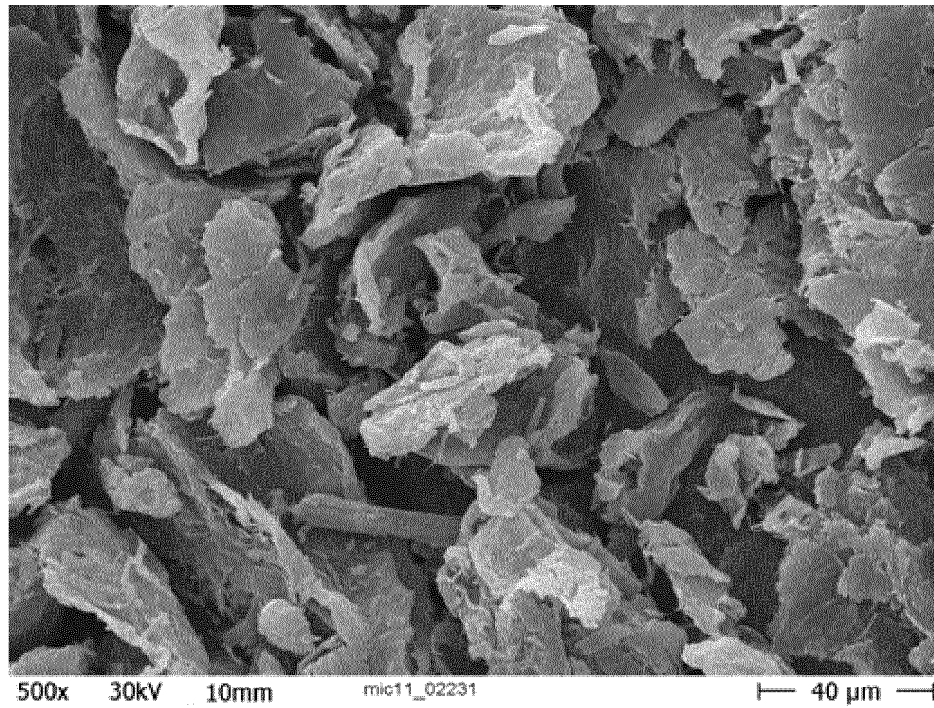


Fig. 2

(a)



(b)

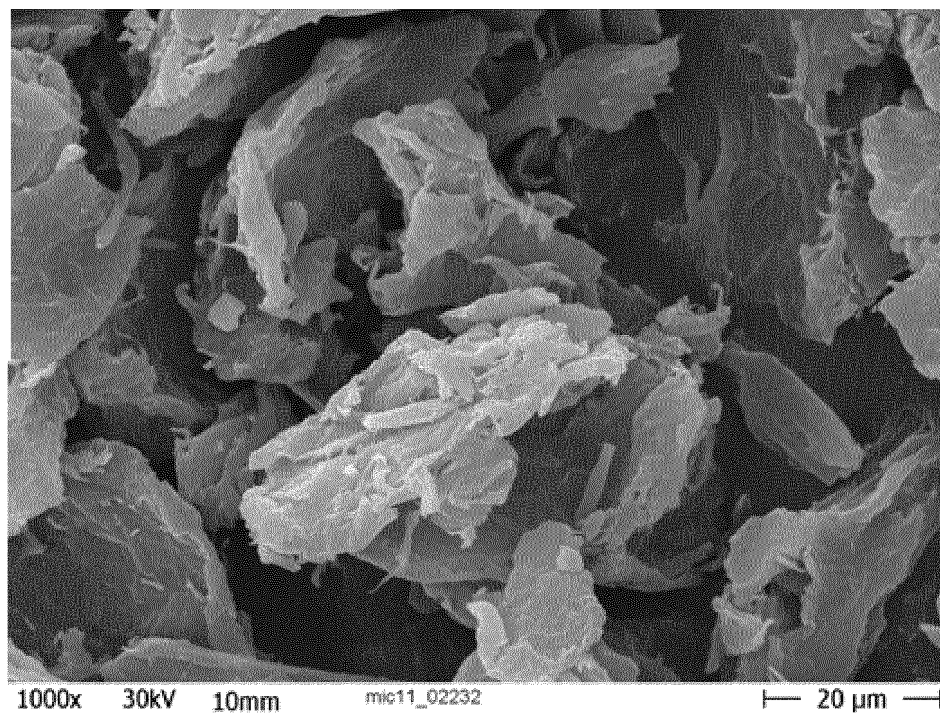
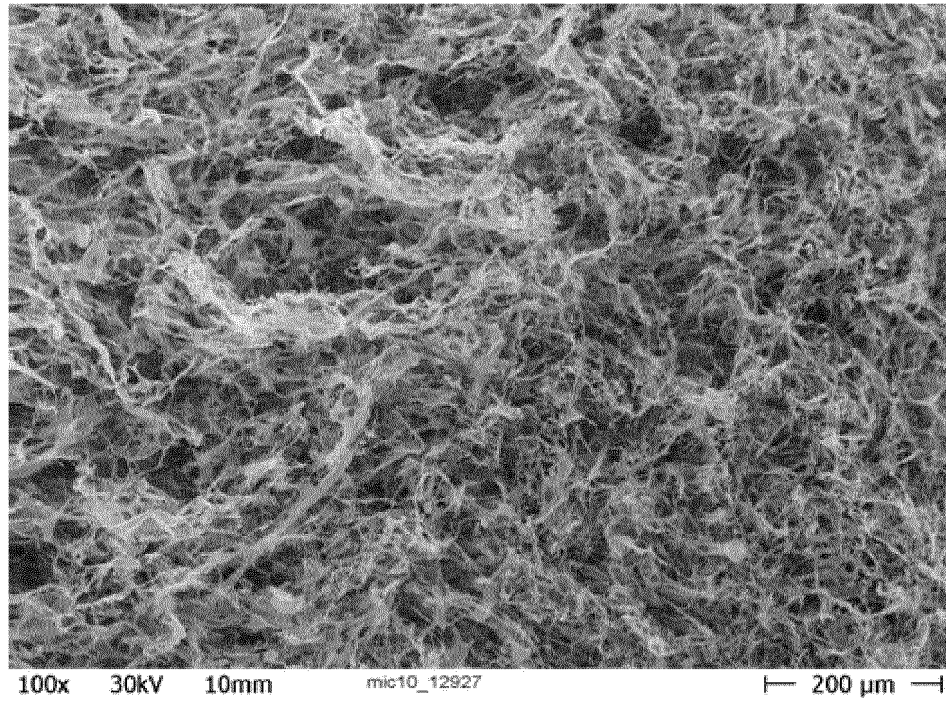


Fig. 3

(a)



(b)

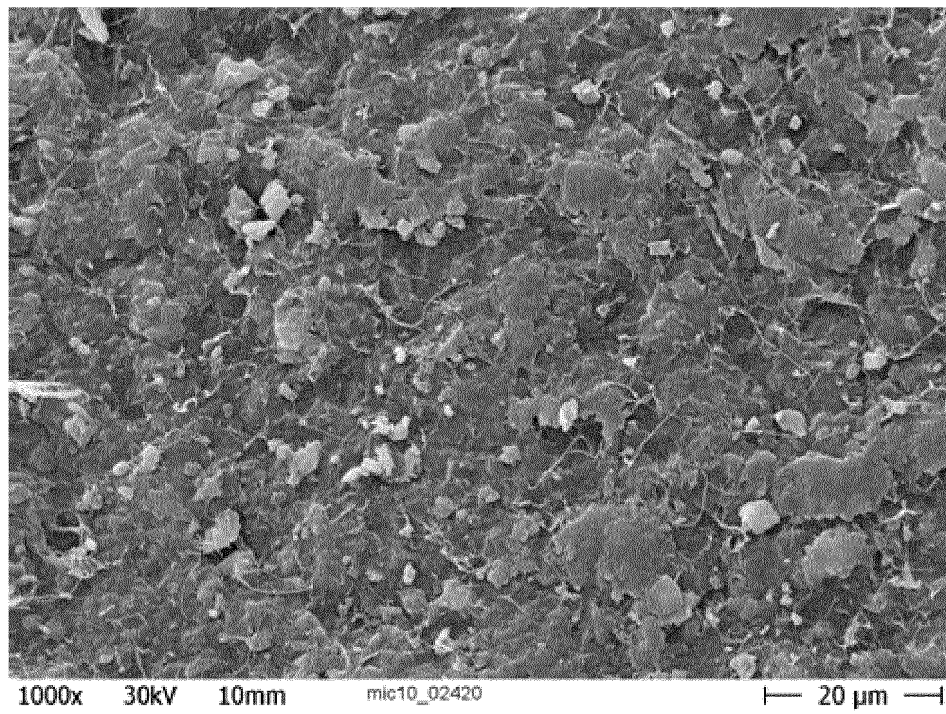
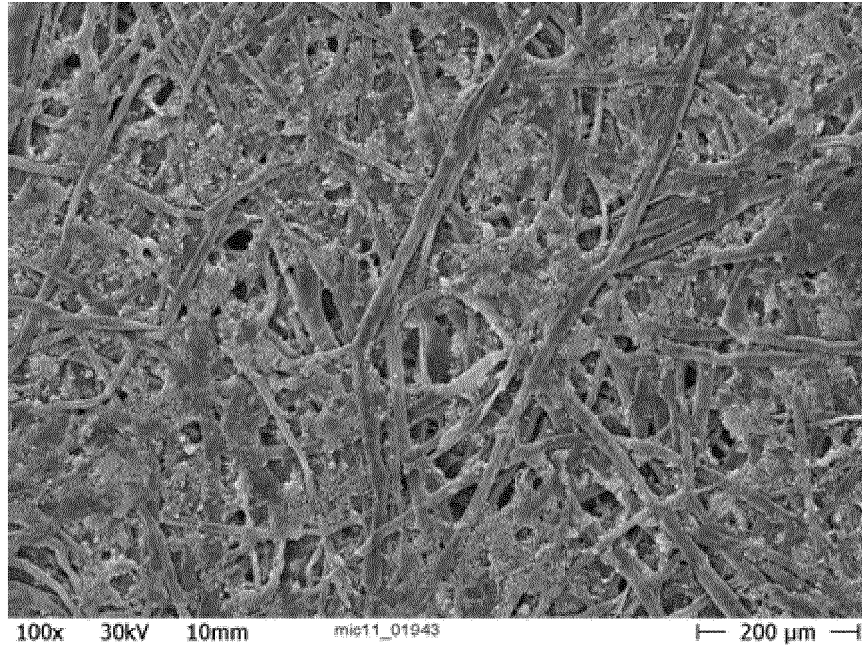


Fig. 4

(a)



(b)

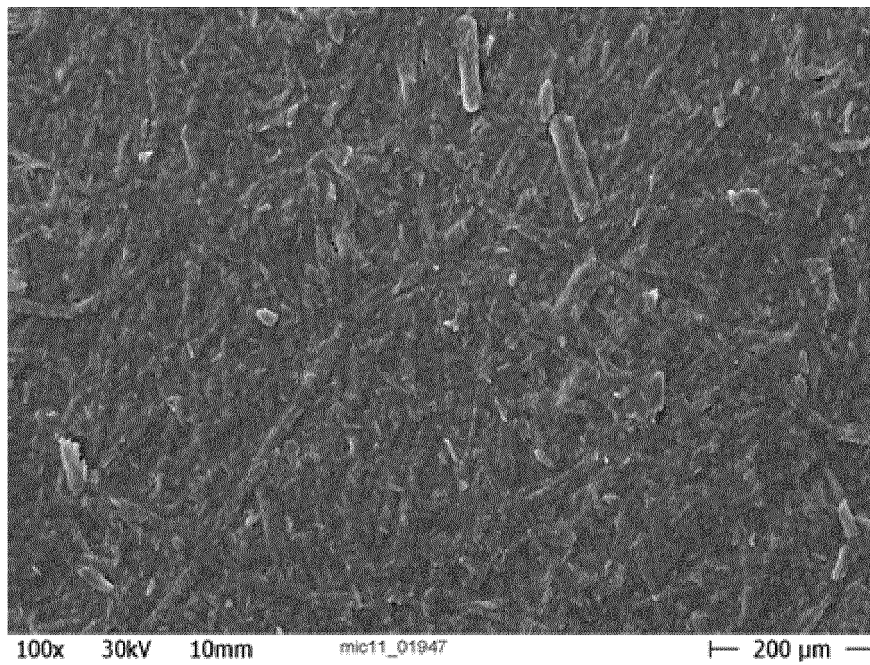
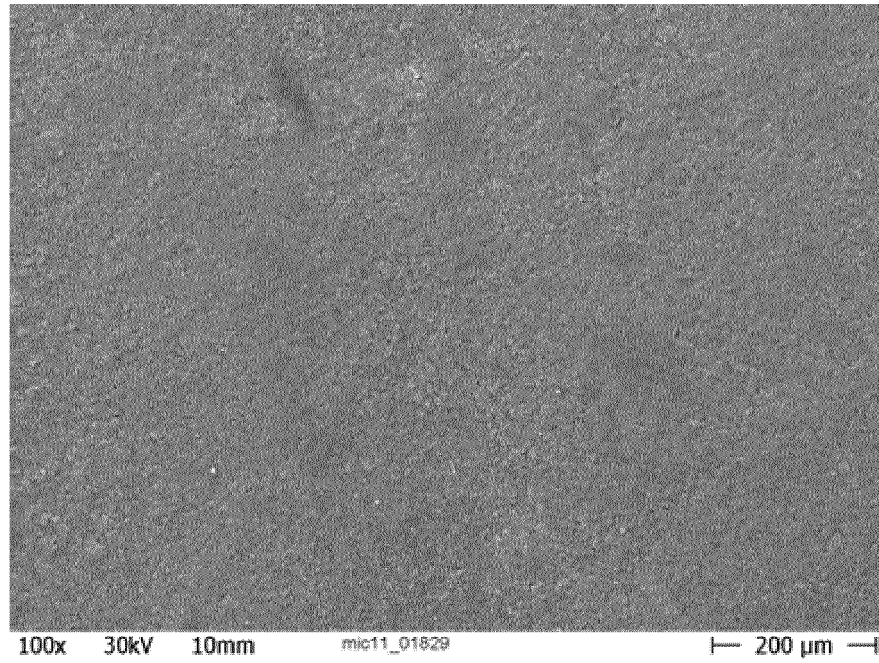


Fig. 5

(a)



(b)

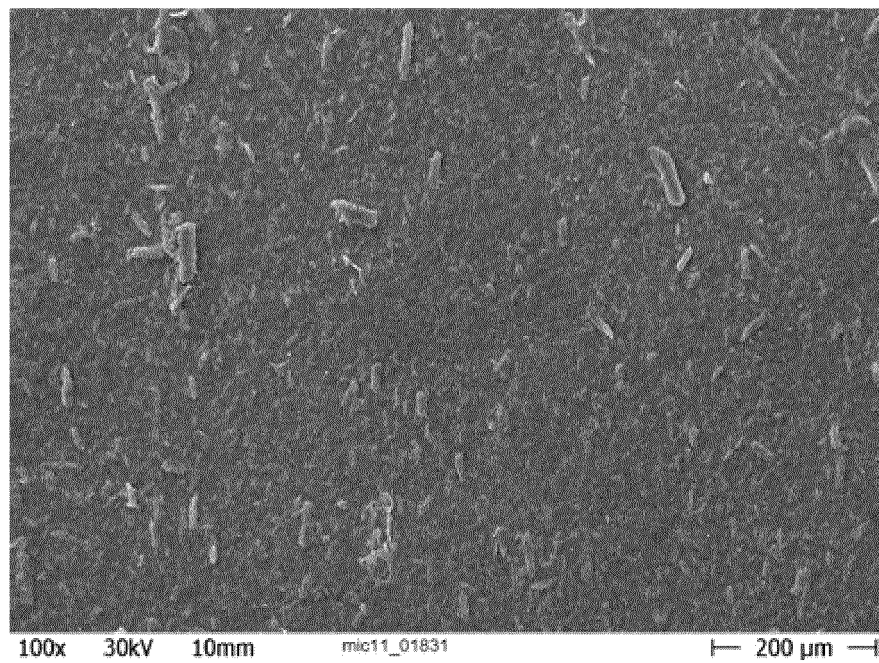
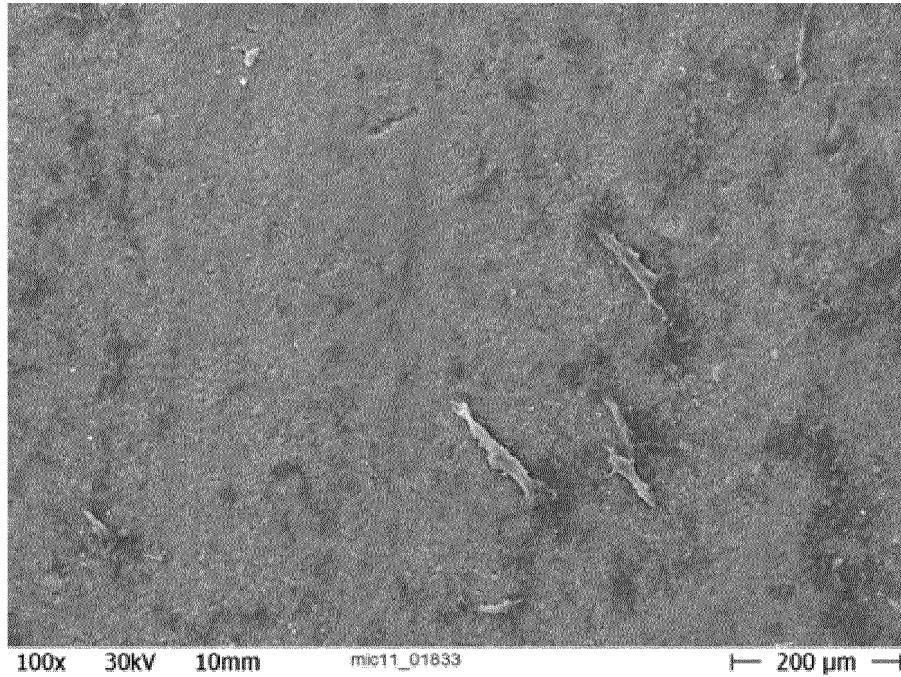


Fig. 6

(a)



(b)

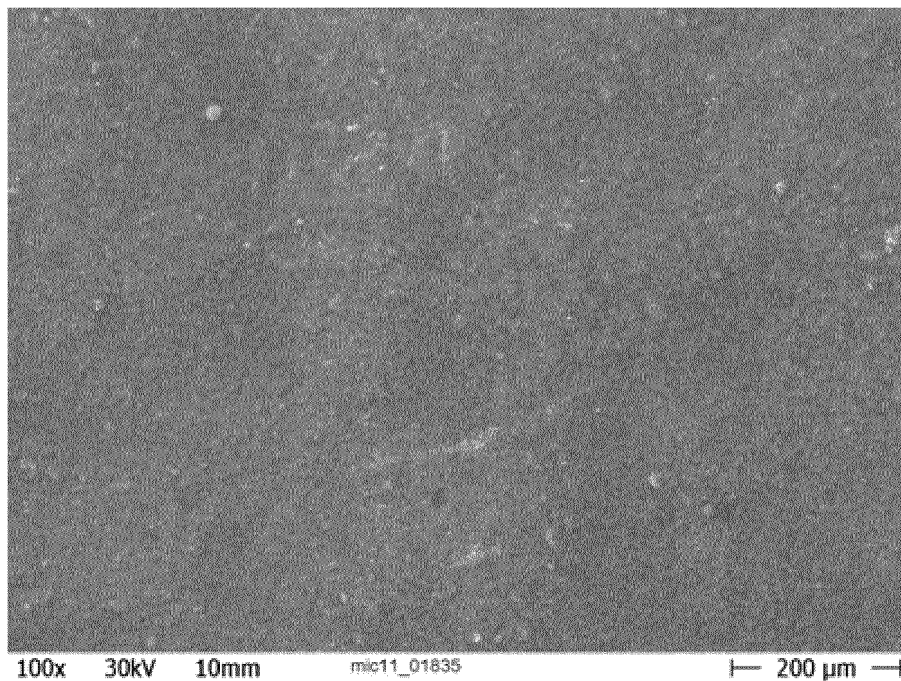
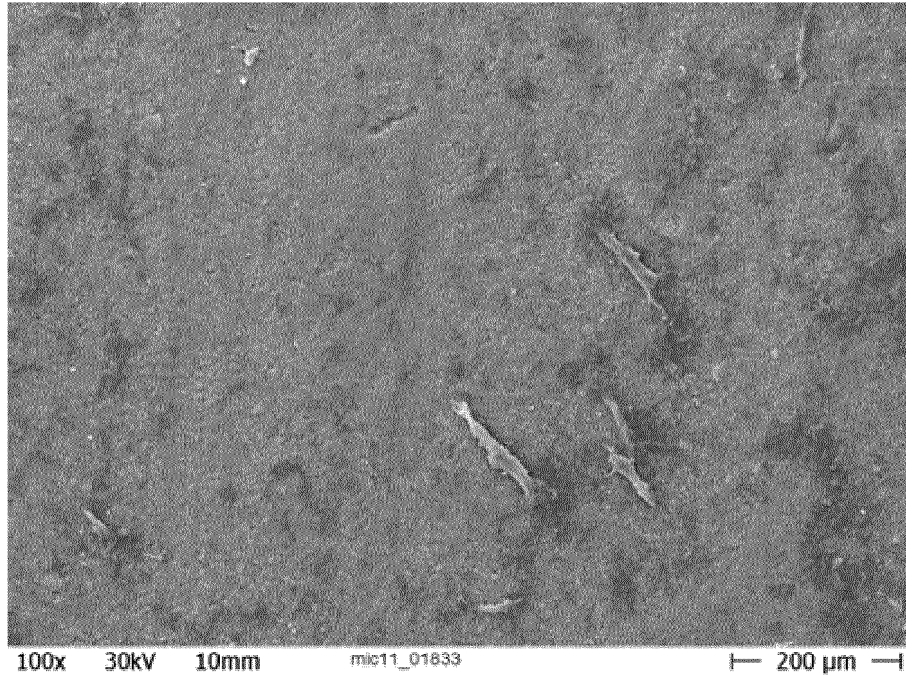


Fig. 7

(a)



(b)

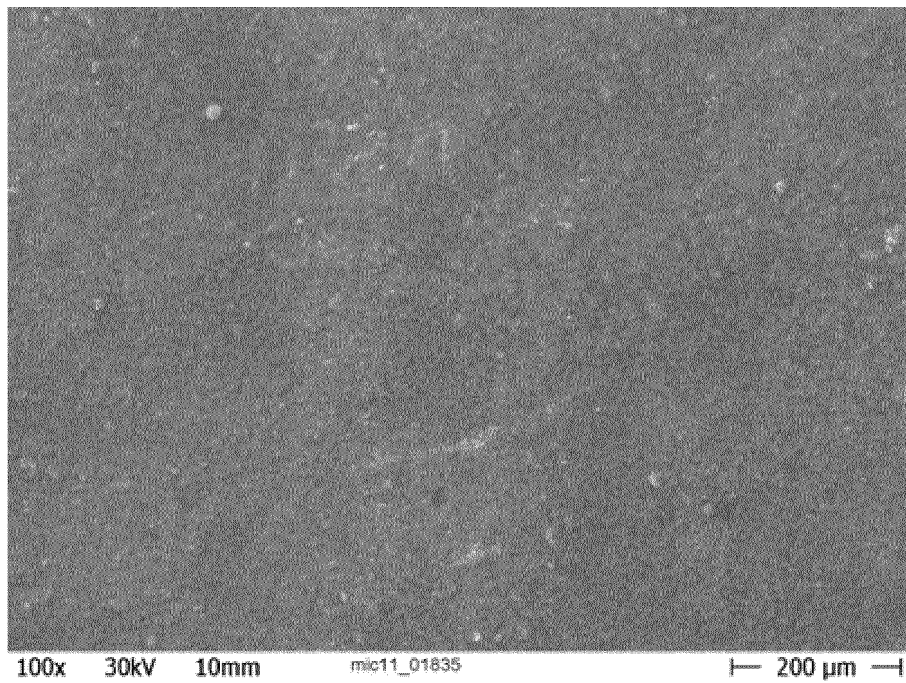


Fig. 8

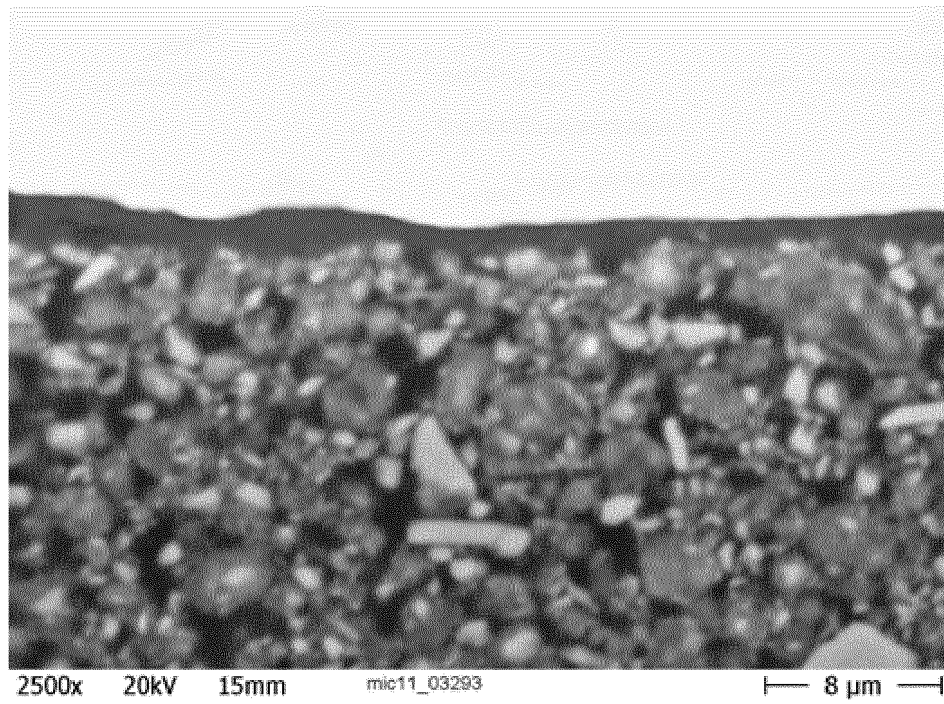


Fig. 9

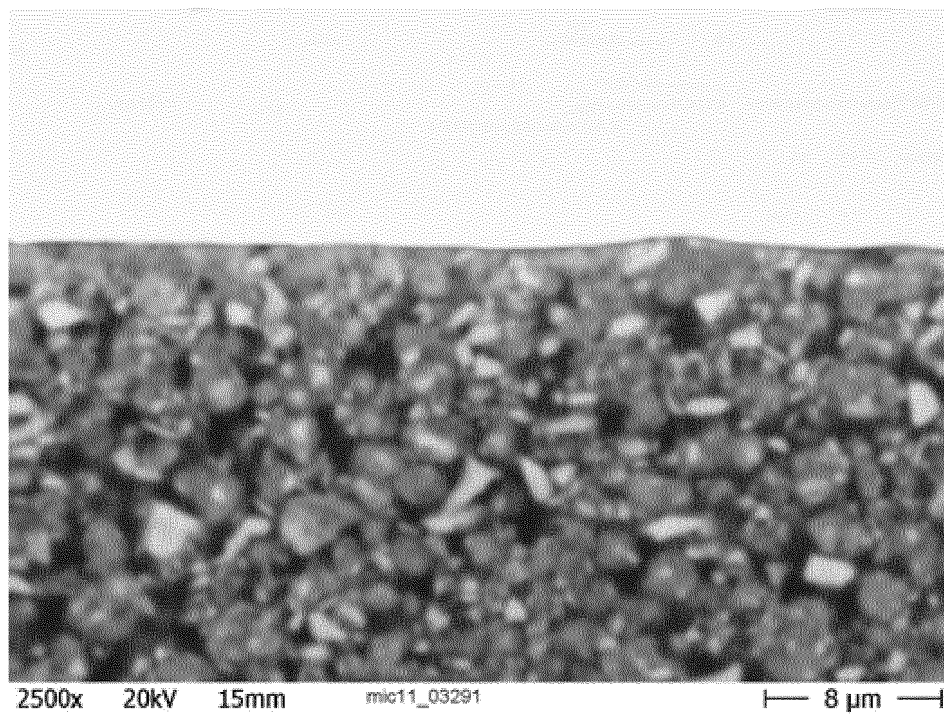


Fig. 10

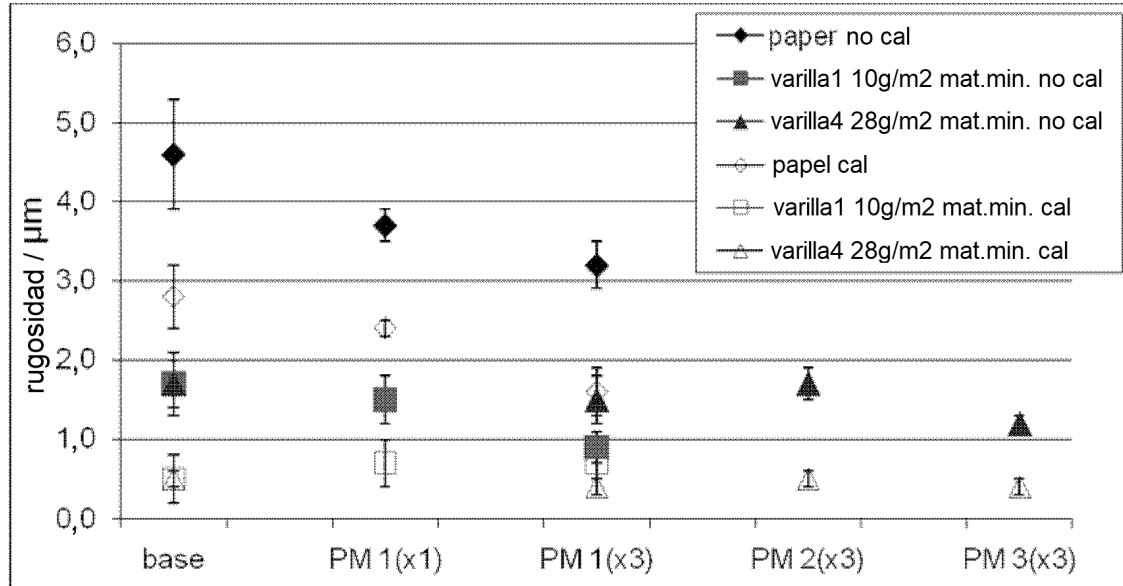


Fig. 11

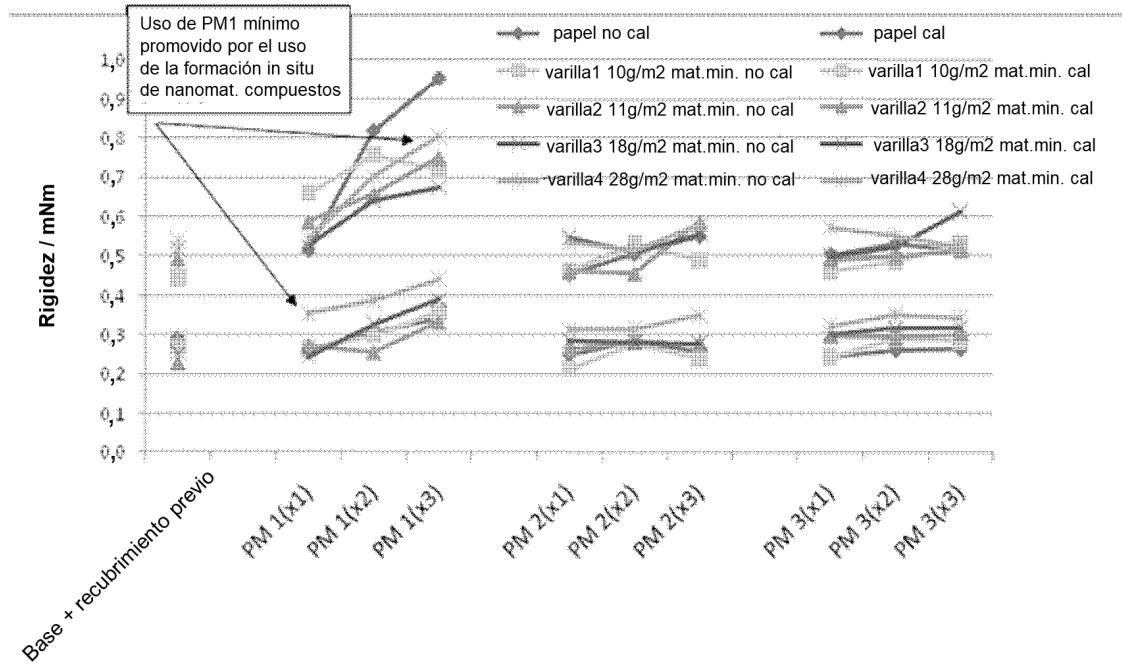


Fig. 12a

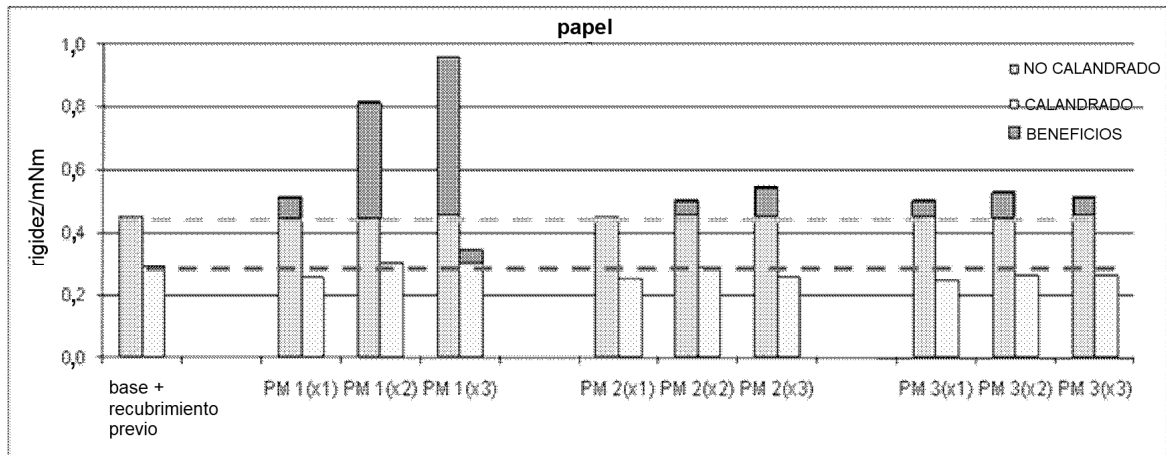


Fig. 12b

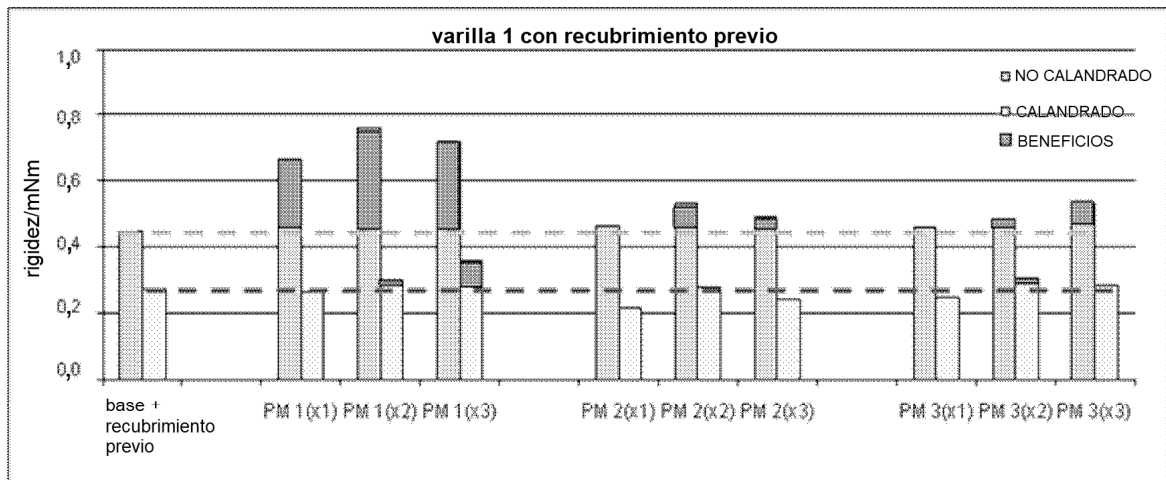


Fig. 12c

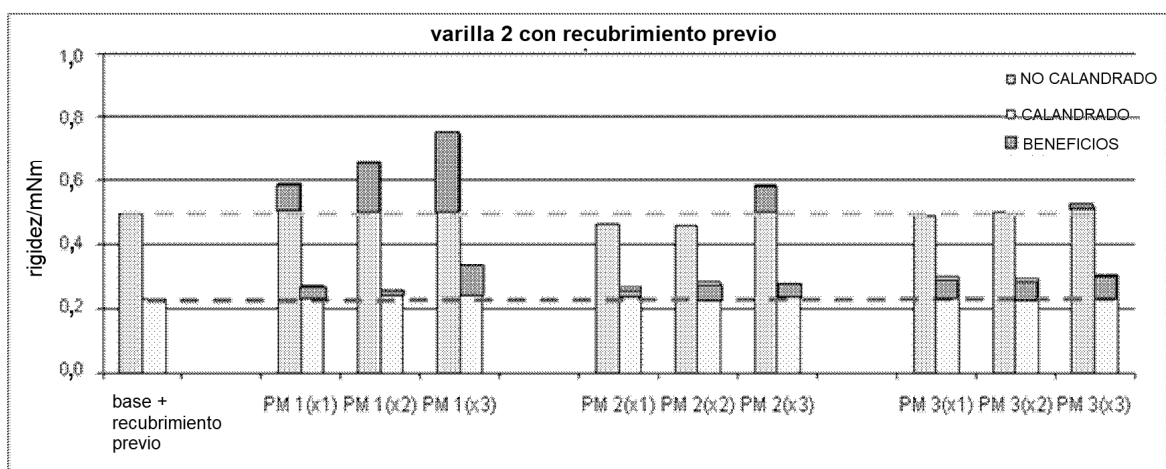


Fig. 12d

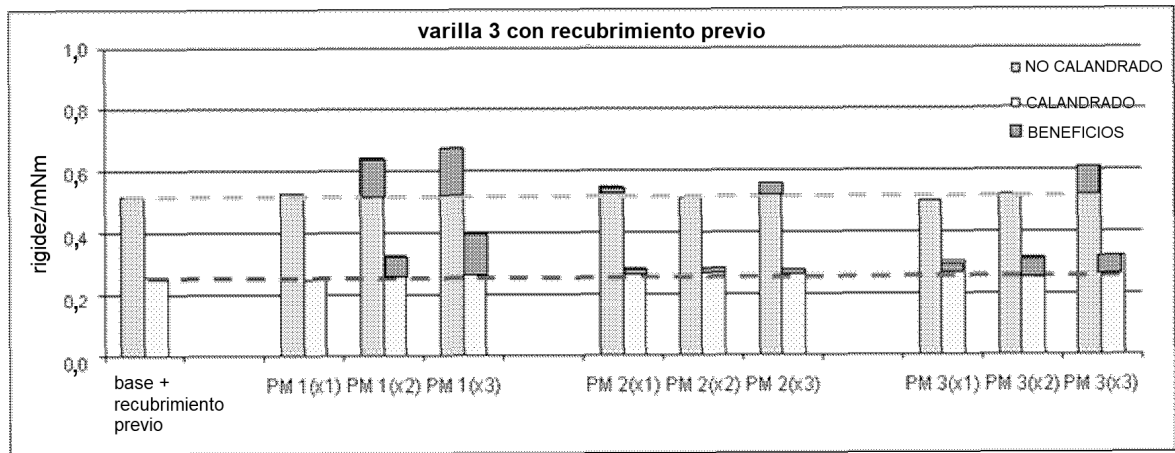


Fig. 12e

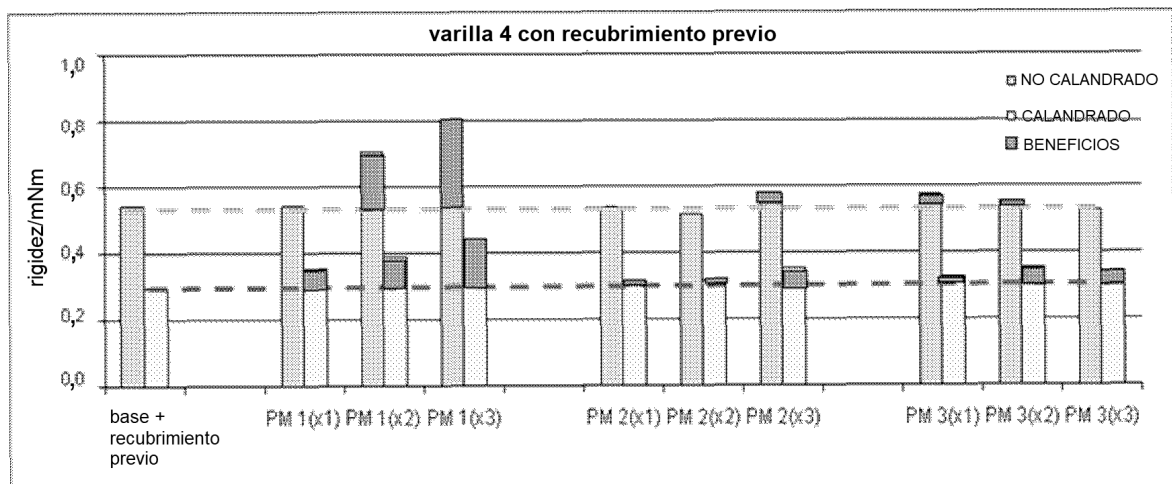


Fig. 13

