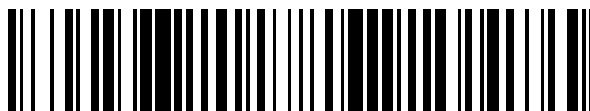


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 810 048**

51 Int. Cl.:

D21B 1/16 (2006.01)

D21C 9/00 (2006.01)

D21D 1/00 (2006.01)

D21H 11/00 (2006.01)

D21H 11/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.03.2010 PCT/EP2010/054231**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.10.2010 WO10112519**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2010 E 10713884 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.06.2020 EP 2414584**

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

30 Prioridad:

30.03.2009 EP 09156683

06.04.2009 US 212108 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.03.2021

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.;

SCHOELKOPF, JOACHIM;

GANTENBEIN, DANIEL;

SCHENKER, MICHEL;

POHL, MICHAEL y

KÜBLER, BEAT

74 Agente/Representante:

VIDAL GONZÁLEZ, Maria Ester

ES 2 810 048 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de suspensiones de celulosa nanofibrilar

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de suspensiones de celulosa nanofibrilar y la celulosa nanofibrilar obtenida por este procedimiento.

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.

- 10 La celulosa es el principal constituyente del papel y el cartón y de textiles hechos de algodón, lino, y otras fibras vegetales. La celulosa se puede convertir en celofán, una película transparente delgada, y en rayón, una fibra importante que se ha utilizado para los textiles desde el inicio del siglo 20. Tanto el celofán y rayón son conocidos como "fibras de celulosa regeneradas".

- 15 Las fibras de celulosa también se utilizan en la filtración de líquidos, para crear un lecho de filtración de material inerte. La celulosa se utiliza, además, para hacer esponjas hidrófilas y altamente absorbentes.

- 20 Para el uso industrial, la celulosa se obtiene principalmente de pasta de madera y algodón. Se utiliza principalmente para producir cartón y papel; y en un grado más pequeño se convierte en una amplia variedad de productos derivados.

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

- 30 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 por lignina.

- 35 Las pastas utilizadas en la fabricación de papel a menudo se obtienen por medio de molienda de la madera y un procesamiento opcional por el calor y la química para eliminar compuestos no deseados de las fibras celulósicas.

- 40 Las fibras se muelen y se cortan a una cierta finura (dependiendo de las propiedades deseadas). La molturación de las fibras se consigue con un refinador (tal como un molino de rotor-estator cónico o refinadores de disco o de doble disco). El refinador también fibrilla las fibras en la superficie que significa que algunas fibrillas se tiran parcialmente fuera de la superficie de la fibra. Esto conduce a una mejor retención de, y, con frecuencia, una mejor adherencia a, los pigmentos que se pueden añadir en la producción de papel, y también a un mayor potencial de enlace de hidrógeno entre las fibras del papel. Esto da como resultado propiedades mecánicas mejoradas. Un efecto secundario es también que el papel se vuelve más denso y más transparente debido a una pérdida de dispersión de la luz a medida que el tamaño de los centros de dispersión se mueve lejos de la óptima aceptada de la mitad de la longitud de onda de la luz (papel cristal y papel impermeable a la grasa).

- 45 Cuando las fibras se vuelven refinadas bajo energía aplicada se vuelven fibriladas a medida que las paredes celulares se rompen y se cortan en tiras unidas, es decir, en fibrillas. Si esta rotura se continúa para separar las fibrillas del cuerpo de la fibra, libera las fibrillas. La disgregación de las fibras en microfibrillas se conoce como "microfibrilación". Este procedimiento se puede continuar hasta que no haya fibras restantes y sólo permanezcan fibrillas de tamaño nano (grosor).

- 50 Si el procedimiento va más allá y disgrega estas fibrillas en fibrillas cada vez más pequeñas, con el tiempo se convierten en fragmentos de celulosa. La disgregación de fibrillas primarias se puede denominar como "nanofibrilación", donde puede haber una transición suave entre los dos regímenes.

- 55 Sin embargo, la finura alcanzable con los refinadores convencionales es limitada. Además, una serie de otros aparatos para romper las partículas no son capaces de romper las fibras de celulosa a nanofibrillas, tales como espaciadores mencionados en la Patente US 2001/0045264, que sólo son capaces de separar fracciones de tamaño dadas de fibras entre sí.

- 60 De manera similar, en la Patente WO 02/090651, se describe un método para el reciclado de la pasta rechazada generada durante la fabricación de papel, cartón o cartulina, en el que el material de rechazo que contiene entre otras cosas, fibras pigmentos y/o fibras se muelen a un determinado tamaño de grano por medio de molinos de bolas. Sin embargo, no se hace mención de la fibrilación de las fibras presentes, y mucho menos la fibrilación en nanofibrillas.

65

Si se desea una disgregación adicional de las fibras en nanofibrillas se necesitan otros métodos.

Por ejemplo, en la Patente US 4,374,702 se describe un procedimiento para la preparación de celulosa microfibrilada que comprende hacer pasar una suspensión líquida de celulosa fibrosa a través de un
5 homogeneizador de alta presión que tiene un orificio de diámetro pequeño en el que la suspensión se somete a una caída de presión de al menos 3000 psi y una acción de cizallamiento de alta velocidad seguida por un impacto de desaceleración de alta velocidad contra una superficie sólida, la repetición de la etapa de dicha
10 suspensión a través del orificio hasta que dicha suspensión de celulosa se convierte en una suspensión sustancialmente estable, dicho procedimiento convierte dicha celulosa en celulosa microfibrilada sin cambio químico sustancial del material de partida de celulosa.

La Patente US 6,183,596 B1 divulga un procedimiento para la producción de celulosa súper microfibrilada por medio del pasaje de una suspensión de una pasta previamente batida a través de un aparato de trituración que
15 tiene dos o más desfibradores, que están dispuestas de manera tal que puedan ser trituradas juntas para microfibrilar la pasta para obtener celulosa microfibrilada y además súper microfibrilar la celulosa microfibrilada obtenida con un homogeneizador de alta presión para obtener la celulosa súper microfibrilada.

Además, se pueden utilizar desfibradores de fricción ultrafinos, en el que el desfibrador reduce las fibras en
20 partículas finas por medio de cizallamiento mecánico (compárese, por ejemplo, US 6,214,163 B1).

Existe una serie de problemas relacionados con la fibrilación de fibras de celulosa, que tienen que ser superados.

Por ejemplo, la producción mecánica de celulosa nanofibrilar a menudo tiene el problema de una viscosidad
25 creciente durante el procedimiento de fibrilación. Esto puede detener el procedimiento completo o incrementar la energía específica necesaria.

La eficiencia de los procedimientos de disgregación a menudo es más bien baja, y hay una cantidad considerable de fibras que se acaban de cortar, pero no se fibrilan en fibrillas.

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

Se ha encontrado que la adición y la transformación conjunta de determinados materiales de carga y/o
35 pigmentos con fibra de celulosa que contiene pasta pueden tener una influencia positiva en el procedimiento de fibrilación en muchos aspectos, de acuerdo con lo descrito en más detalle a continuación.

Por lo tanto, el procedimiento de la presente invención se refiere a la producción de suspensiones de celulosa
40 nanofibrilar en el que las fibras de celulosa se descomponen al menos parcialmente en fibrillas primarias y está caracterizado por las siguientes etapas:

- (a) proporcionar fibras de celulosa en la forma de una suspensión;
- (b) proporcionar al menos un material de carga y/o pigmento, en el que las partículas del material de carga
45 y/o pigmento tienen un tamaño de partícula medio de 0,03 a 15 μm ;
- (c) combinar las fibras de celulosa y el al menos un material de carga y/o pigmento, en una relación en peso de fibras a material de carga y/o pigmento en una base de peso seco es de 1:10 a 10:1, en el que el pH de la combinación de fibras de celulosa y al menos un material de carga y/o pigmento se ajusta a un pH de 10 a 12;
- (d) fibrilar las fibras de celulosa en presencia del al menos un material de carga y/o pigmento hasta que se
50 alcance un grado Schopper-Riegler final de ≥ 50 °SR y ≤ 95 °SR.

La celulosa nanofibrilar en el contexto de la presente invención significa fibras, que se disgregan al menos
parcialmente a fibrillas primarias.

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

Las fibras de celulosa, que pueden ser utilizadas en el procedimiento de la presente invención, pueden estar
60 contenidas en pastas seleccionadas del grupo que comprende pasta de eucalipto, pasta de píceas, pasta de pino, pasta de haya, pasta de cáñamo, pasta de algodón, y mezclas de las mismas. A este respecto, el uso de pasta kraft, en especial pasta kraft de fibra larga blanqueada, puede ser en especial preferido. En una realización, toda o parte de esta fibra de celulosa puede emitirse a partir de una etapa de reciclaje de un material que comprende
65 fibras de celulosa. Por lo tanto, la pasta también puede ser pasta reciclada.

El tamaño de las fibras de celulosa en principio no es un factor crítico. En la presente invención, en general, es útil cualquier fibra comercialmente disponible y procesable 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 preferentemente de 20 mm a 0,5 μm , más preferentemente de 10 mm a 1 mm, y habitualmente de 2 a 5 mm, se pueden usar ventajosamente 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 se proporcionen en la forma de una suspensión, en especial una suspensión acuosa. Con preferencia, tales suspensiones tienen un contenido de sólidos de 0,2 a 35% en peso, con mayor preferencia de 0,25 a 10% en peso, especialmente de 1 a 5% en peso, y con la mayor de las preferencias de 2 a 4,5% en peso, por ejemplo, de 1,3% en peso o 3,5% en peso.

El al menos un material de carga y/o pigmento se selecciona del grupo que comprende carbonato de calcio precipitado (PCC); carbonato de calcio molido (GCC) natural; dolomita; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satinado; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos; y mezclas de los mismos. carbonato de calcio precipitado, que puede tener una estructura cristalina vaterítica, calcítica o aragonítica, y/o carbonato de calcio molido natural, que se puede seleccionar a partir de mármol, piedra caliza y/o tiza, que son en especial preferidos.

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

Los materiales de carga y/o pigmentos se pueden proporcionar en forma de un polvo, si bien con preferencia se añaden en la forma de una suspensión, tal como una suspensión acuosa. En este caso, el contenido de sólidos de la suspensión no es crítico con la condición de que sea un líquido que pueda ser bombeado.

En una realización preferente adicional, las partículas de material de carga y/o de pigmento tienen un tamaño de partícula medio de 0,1 a 10 μm , con mayor preferencia de 0,2 a 5 μm y con mayor preferencia de 0,2 a 4 μm , por ejemplo, 1,5 μm o 3,2 μm .

Para la determinación del tamaño de partícula medio en peso, d_{50} , para partículas que tienen un d_{50} mayor que 0,5 μm se utilizó un dispositivo Sedigraph 5100 de la compañía Micromeritics, EE.UU. La medición se llevó a cabo en una solución acuosa de 0,1% en peso de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Las muestras fueron dispersadas por el uso de un agitador de alta velocidad y ultrasonido. Para la determinación del tamaño de partícula medio en volumen para partículas que tienen un $d_{50} \leq 500$, se usó un Malvern Zetasizer Nano ZS de la compañía Malvern, Reino Unido. La medición se llevó a cabo en una solución acuosa de 0,1% en peso de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Las muestras fueron dispersadas por el uso de un agitador de alta velocidad y ultrasonido.

Los materiales de carga y/o pigmentos pueden estar asociados con agentes dispersantes tales como los seleccionados del grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de ácidos policarboxílicos y/o sus sales a base de, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, por ejemplo, acrilamida o ésteres acrílicos tales como metilmetacrilato, o mezclas de los mismos; polifosfatos alcalinos, ácidos fosfónicos, cítricos y tartáricos y las sales o ésteres de los mismos; o mezclas de los mismos.

La combinación de fibras y al menos un material de carga y/o pigmento se puede llevar a cabo por medio de la adición del material de carga y/o pigmento a las fibras en una o varias etapas. Además, las fibras se pueden agregar al material de carga y/o pigmento en una o varias etapas. El material de carga y/o pigmento, así como las fibras, se pueden añadir enteramente o en porciones, antes o durante la etapa de fibrilación. Sin embargo, se prefiere la adición antes de la fibrilación.

Durante el procedimiento de fibrilación, el tamaño de los materiales de carga y/o pigmentos, así como el tamaño de las fibras, pueden cambiar.

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

Este ajuste a pH alcalino se puede llevar a cabo por medio de adición de leche con preferencia de cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) o cualquier otra base. Después del procesamiento conjunto, el pH en la suspensión podría entonces tener que ser ajustado de nuevo a aproximadamente 7,5 a 9,5, por ejemplo, 8,5.

Por lo general, el pH de la suspensión que comprende la combinación de fibras y pigmento y/o material de carga no debe ser inferior a 6.

También podría ser necesario estabilizar el pH, por ejemplo, tras la adición de PCC a una suspensión de fibras, lo que podría conducir a un incremento del valor pH, y una caída del °SR. En este caso el pH se puede reajustar por medio de ácidos o tampones utilizados comúnmente con el fin de evitar la caída del grado Schopper-Riegler

debido a la influencia de un incremento del pH.

Además, en una realización, la combinación se almacena durante 2 a 12 horas, con preferencia de 3 a 10 horas, con mayor preferencia de 4 a 8 horas, por ejemplo, 6 horas, antes de la fibrilación, ya que esto idealmente da como resultado la hinchazón de las fibras que facilita la fibrilación y por lo tanto conduce a un incremento más rápido de refinado (°SR) y el consumo de energía de refinación específico más bajo para el mismo grado de refinado °SR.

La hinchazón de la fibra se puede facilitar por medio del almacenamiento a un pH incrementado, así como también por medio de la adición de solventes de celulosa como, por ejemplo, etilendiamina de cobre (II), tartrato de hierro y sodio o litio-cloro/dimetilacetamina, o por cualquier otro método conocido en la técnica.

Con preferencia, la relación en peso de fibras a materiales de carga y/o pigmentos en una base de peso seco es de 1:6 a 6:1, usualmente de 1:4 a 4:1, en especial 1:3 a 3:1, y con la mayor de las preferencias de 1:2 a 2:1, por ejemplo, 1:1.

Por ejemplo, en una realización en especial preferente, 70% en peso de pasta kraft de fibra larga blanqueada se fibrila en la presencia de 30% en peso de PCC prismático (o romboédrico) discreto ultrafino, con relación al peso total en seco de la pasta y el PCC, respectivamente.

Una indicación de la fibrilación de celulosa de acuerdo con la presente invención es el incremento del grado Schopper-Riegler (°SR).

El grado Schopper-Riegler (°SR) es una medida de la velocidad a la que una suspensión de pasta diluida se puede deshidratar y se especifica de acuerdo con la Zellcheming Merkblatt V/7/61 y se estandariza en la norma ISO 5267/1.

El valor se determina por medio de la dispersión de la pasta suavemente en agua y su colocación en una cámara de drenaje, donde un cono de obturación está cerrado. El cono de obturación se levanta de manera neumática de la cámara de drenaje y, dependiendo de la condición de la suspensión de fibras, el agua fluye más o menos rápidamente de la cámara de drenaje a través de una salida lateral en un cilindro de medición. El agua se mide en el cilindro, en el que 10 ml de agua corresponden a 1 °SR, y cuanto mayor sea el valor de Schopper-Riegler, más finas serán las fibras.

Para medir el grado Schopper-Riegler, se puede utilizar cualquier dispositivo, adecuado de este modo, tal como el "Automatic Freeness Tester" suministrado por Rycobel, Bélgica.

Con preferencia, la combinación se fibrila hasta que el grado Schopper-Riegler se incrementa por ≥ 4 °SR, en particular ≥ 6 °SR, con mayor preferencia ≥ 8 °SR, con la mayor de las preferencias ≥ 10 °SR, en especial ≥ 15 °SR.

En una realización más preferente, la combinación de fibras y material de carga y/o pigmento se fibrila hasta que se alcanza un grado Schopper-Riegler final de la suspensión resultante ≥ 60 °SR, por ejemplo, ≥ 70 °SR, en especial ≥ 80 °SR.

El grado Schopper-Riegler de partida puede ser de aproximadamente 5 a aproximadamente 90 °SR, con preferencia es ≤ 10 °SR, con preferencia ≤ 25 °SR, con mayor preferencia ≤ 40 °SR, por ejemplo, ≤ 60 o ≤ 75 °SR. También puede ser mayor que 80 °SR, si el Δ °SR resultante por la etapa de fibrilación es ≥ 4 °SR.

Por medio de la observación del grado Schopper-Riegler, también se ha encontrado que el procedimiento de acuerdo con la presente invención es mucho más eficiente que la fibrilación de suspensiones de fibras en la ausencia de pigmentos y/o materiales de carga.

Esto puede ser visto por un mayor °SR por pasaje. Con el fin de optimizar la fibrilación, la suspensión de fibras se procesa normalmente por medio del sometimiento a varios pasajes a través del dispositivo auricular.

A este respecto, se puede observar que, de acuerdo con el procedimiento de la presente invención, el °SR por pasaje es notablemente mayor que con sólo suspensiones de fibras.

Este efecto se puede observar de inmediato y se produce hasta un cierto número de pasajes, cuando ya no se consigue ningún incremento adicional del °SR.

De este modo, en una realización especial, el cambio en el grado Schopper-Riegler por pasaje es mayor para el procedimiento de la presente invención que para suspensiones de fibras fibriladas en la ausencia de pigmento y/o material de carga, hasta que no se puede observar ningún incremento esencial adicional en ambos casos.

Además, se puede observar que la simple adición de pigmento y/o material de carga a un sistema ya fibrilado no conduce en sí mismo a un aumento tan grande en los grados de Schopper-Riegler, tal como se observa al fibrilar en presencia de pigmento y/o material de carga.

La fibrilación se lleva a cabo por medio de cualquier dispositivo, por lo tanto, es útil, de acuerdo con lo mencionado con anterioridad. Con preferencia, el dispositivo se selecciona del grupo que comprende desfibradores de fricción ultrafinos, tales como un Super Mass Colloider, refinadores, y homogeneizadores. En el caso de realizar la fibrilación en un homogeneizador y también en un desfibrador ultrafino, la temperatura de la suspensión en el homogeneizador es con preferencia superior a 60 °C, con mayor preferencia superior a 80 °C e incluso con mayor preferencia superior a 90 °C.

Otro aspecto de la presente invención es la suspensión de celulosa nanofibrilar obtenida por los procedimientos de acuerdo con la invención.

Además, un aspecto de la invención es el uso ventajoso de la suspensión de celulosa nanofibrilar obtenida por los procesos de acuerdo con la invención en la fabricación y/o acabado de papel.

Las suspensiones de celulosa nanofibrilar de acuerdo con la presente invención pueden mejorar la resistencia del papel y pueden permitir un incremento del material de carga de relleno en los papeles sin láminas no recubiertos.

Debido a sus propiedades de resistencia mecánica, la celulosa nanofibrilar sin embargo también se utiliza de manera ventajosa en aplicaciones tales como en materiales compuestos, plásticos, pinturas, caucho, hormigón, cerámica, adhesivos, alimentos, o en aplicaciones de curación de heridas.

Las Figuras descritas a continuación y los ejemplos y experimentos sirven para ilustrar la presente invención y no deben restringirla en modo alguno.

Descripción de las figuras

La Figura 1 muestra el °SR/pasaje para suspensiones de pasta fibriladas con y sin diferentes carbonatos de calcio molido natural (GCC).

La Figura 2 muestra el °SR/pasaje para suspensiones de pasta fibriladas con diferentes materiales de carga/ pigmentos.

La Figura 3 muestra el °SR/tiempo de ejecución para suspensiones de pasta molidas en un molino de bolas con y sin carbonato de calcio molido natural.

La Figura 4 muestra el °SR/tiempo de ejecución para suspensiones de pasta molidas con y sin carbonato de calcio molido natural agregado antes o después de la fibrilación.

Ejemplos

1. Incremento del °SR/pasaje utilizando GCC

Para examinar el desarrollo del °SR/pasaje, una pasta de eucalipto con un °SR de 25 se trató primero en un desfibrador de fricción ultrafino con un contenido de sólidos de 4% en peso con y sin la adición de GCC. Un experimento similar se llevó a cabo en un homogeneizador con pasta de eucalipto en 1,5% en peso de contenido de sólidos con y sin GCC.

Material

GCC: Omyacarb 1-AV (contenido de sólidos de 100% en peso basado en el peso de fibras presentes) disponible de Omya AG. El tamaño de partícula medio en peso d_{50} = 1,7 μ m medido por Sedigraph 5100.
Omyacarb 10-AV (contenido de sólidos de 100% en peso basado en el peso de fibras presentes) disponible de Omya AG. El tamaño de partícula medio en peso d_{50} es 10,0 μ m medido por Sedigraph 5100.

Pasta: Pasta de eucalipto con 25 °SR y un pH de suspensión acuosa equivalente de 7,6.

Ejemplo 1. Desfibrador de fricción ultrafino

Para el ejemplo comparativo, se utilizó una pasta de eucalipto en la forma de esteras secas de 500 g por estera

(700 × 1000 × 1,5 mm). 170 g de pasta de las mismas se rasgaron en trozos de 40 × 40 mm. Se añadieron 3830 g de agua del grifo. La suspensión se agitó en un cubo de 10 dm³ a 2000 rpm por el uso de un disco dispersor con un diámetro de 70 mm. La suspensión se agitó durante al menos 15 minutos a 2000 rpm.

- 5 La suspensión entonces se fibriló con un desfibrador de fricción ultrafino (Supermasscolloider de Masuko Sangyo Co. Ltd, Japón (Modelo MKCA 6-2). Las piedras de molienda eran carburo de silicio con una clase de grano de 46 (tamaño de grano de 297 a 420 µm). El hueco entre las piedras de molienda fue elegido para ser de 0 puntos dinámico de acuerdo con lo descrito en el manual suministrado por el proveedor. La velocidad del desfibrador giratorio se ajustó para que fuera 1200 rpm. La suspensión se recirculó varias veces y se tomaron muestras. El grado Schopper-Riegler (°SR) se midió de acuerdo con la Zellcheming Merk-Blatt V/7/61 y se estandarizó en la norma ISO 5267/1.

- 15 Para el ejemplo inventivo, se utilizó una pasta de eucalipto en la forma de esteras secas de 500 g por estera (700 × 1000 × 1,5 mm). 170 g de pasta de las mismas se rasgaron en trozos de 40 × 40 mm. Se añadieron 160 g de Omyacarb 1-AV. Se añadieron 3830 g de agua del grifo. La suspensión se agitó en un cubo de 10 dm³ a 2000 rpm por el uso de un disco dispersor con un diámetro de 70 mm. La suspensión se agitó durante al menos 15 minutos a 2000 rpm. La suspensión tuvo un pH de aproximadamente 7,5.

- 20 La suspensión entonces se fibriló con un desfibrador de fricción ultrafino (Supermasscolloider de Masuko Sangyo Co. Ltd, Japón (Modelo MKCA 6-2). Las piedras de molienda eran carburo de silicio con una clase de grano de 46 (tamaño de grano de 297 a 420 µm). El hueco entre las piedras de molienda fue elegido para ser de 0 puntos dinámico de acuerdo con lo descrito en el manual suministrado por el proveedor. La velocidad del desfibrador giratorio se ajustó para que fuera 1200 rpm. La suspensión se recirculó varias veces y se tomaron muestras. El grado Schopper-Riegler (°SR) se midió de acuerdo con la Zellcheming Merk-Blatt V/7/61 y se estandarizó en la norma ISO 5267/1. El material de carga adicional no fue considerado para la consistencia de pasta de 2 g/l solicitada para la medición.

- 30 Para el ejemplo inventivo, se utilizó una pasta de eucalipto en la forma de esteras secas de 500 g por estera (700 × 1000 × 1,5 mm). 170 g de pasta de las mismas se rasgaron en trozos de 40 × 40 mm. Se añadieron 160 g de Omyacarb 10-AV. Se añadieron 3830 g de agua del grifo. La suspensión se agitó en un cubo de 10 dm³ a 2000 rpm por el uso de un disco dispersor con un diámetro de 70 mm. La suspensión se agitó durante al menos 15 minutos a 2000 rpm. La suspensión tuvo un pH de aproximadamente 7,2.

- 35 La suspensión se fibriló con una amoladora de fricción ultrafina (Supermasscolloider de Masuko Sangyo Co. Ltd, Japón (Modelo MKCA 6-2). Las piedras de molienda eran carburo de silicio con una clase de grano de 46 (tamaño de grano de 297 a 420 µm). El hueco entre las piedras de molienda fue elegido para ser de 0 puntos dinámico de acuerdo con lo descrito en el manual suministrado por el proveedor. La velocidad del desfibrador giratoria se ajustó para que fuera 1200 rpm. La suspensión se recirculó varias veces y se tomaron muestras. El grado Schopper-Riegler (°SR) se midió de acuerdo con la Zellcheming Merk-Blatt V/7/61 y se estandarizó en la norma ISO 5267/1. El material de carga adicional no fue considerado para la consistencia de pasta de 2 g/l solicitada para la medición.

Resultados

- 45 La Figura 1 muestra el desarrollo del °SR como una función de pasajes a través del Supermasscolloider. Se hace evidente que la adición de GCC incrementa la eficiencia del dispositivo por cada pasaje.

Ejemplo 2. Homogeneizador

- 50 Para el ejemplo comparativo, se utilizó una pasta eucalipto en forma de esteras secas de 500 g por estera (700 × 1000 × 1,5 mm). 47 g de pasta de las mismas se rasgaron en trozos de 40 × 40 mm. Se añadieron 2953 g de agua del grifo. La suspensión se agitó en un cubo de 5 dm³ a 2000 rpm por el uso de un disco dispersor con un diámetro de 70 mm. La suspensión se agitó durante al menos 15 minutos a 2000 rpm.

- 55 Esta suspensión se alimentó en el Homogeneizador (GEA Niro Soavi NS2006L) pero no se ha ejecutado a través de la máquina.

- 60 Para el ejemplo inventivo, se utilizó una pasta de eucalipto en forma de esteras secas de 500 g por estera (700 × 1000 × 1,5 mm). 47 g de pasta de las mismas se rasgaron en trozos de 40 × 40 mm. Se añadieron 45 g de Omyacarb 1-AV. Se añadieron 2953 g de agua del grifo. La suspensión se agitó en un cubo de 5 dm³ a 2000 rpm por el uso de un disco dispersor con un diámetro de 70 mm. La suspensión se agitó durante al menos 15 minutos a 2000 rpm.

- 65 Esta suspensión se alimentó en el Homogeneizador (GEA Niro Soavi NS2006L). El flujo a través del homogeneizador fue entre 100 y 200 g min⁻¹ y la presión se ajustó para que fuera entre 200 y 400 bar. La

suspensión se recirculó varias veces y se tomaron muestras. El grado Schopper-Riegler (°SR) se midió de acuerdo con la Zellcheming Merk-Blatt V/7/61 y se estandarizó en la norma ISO 5267/1. El material de carga adicional no fue considerado para la consistencia de pasta de 2 g/l solicitada para la medición.

5 Resultados

La muestra comparativa que no contenía GCC no podría ser alimentada a través del homogeneizador. Sólo la muestra que contiene GCC mostró un buen comportamiento en máquina. Los valores de Schopper-Riegler se informan en la Tabla 1 después de 5 y 10 pasajes a través del homogeneizador.

Tabla 1

Pasajes	°SR
0	25
5	74
10	91

2. Incremento del °SR por el uso de PCC en un refinador

Ejemplo 3. PCC Ultrafino

Material

PCC: PCC prismático ultrafino. El tamaño de partícula medio en peso de $d_{50} = 1,14 \mu\text{m}$ medido por Sedigraph 5100 (100% en peso de las partículas tienen un diámetro $< 2 \mu\text{m}$; 27% en peso de partículas tienen un diámetro $< 1 \mu\text{m}$). Este PCC se proporciona en la forma de una suspensión acuosa que tiene un contenido de sólidos de 7,9% en peso.

Pasta: Pasta kraft de fibra larga blanqueada con 16 °SR y un pH de suspensión acuosa equivalente de entre 6 y 8.

Se formó una suspensión acuosa del carbonato y la pasta anterior de manera tal que esta suspensión tuviera un contenido de sólidos de aproximadamente 4% en peso, y una relación en peso de carbonato:pasta de 29:71.

Aproximadamente $12,5 \text{ dm}^3$ de esta suspensión se hizo circular durante un período de 9 minutos a través de un Refinador Escher Wyss R 1 L Labor bajo 5,4 kW.

Un valor de Schopper-Riegler (°SR) de la suspensión obtenida de 92 °SR se midió de acuerdo con la Zellcheming Merk-Blatt V/7/61 y se estandarizó en la norma ISO 5267/1.

Ejemplo 4. PCC grueso

a) Suspensión de acuerdo con la invención

Material

PCC: PCC escalenoédrico. El tamaño de partícula medio en peso de $d_{50} = 3,27 \mu\text{m}$ medido por Sedigraph 5100 (11% en peso de las partículas tienen un diámetro $< 2 \mu\text{m}$; 4% en peso de partículas tienen un diámetro $< 1 \mu\text{m}$). Este PCC se proporciona en la forma de una suspensión acuosa que tiene un contenido de sólidos de 15,8%.

Pasta: Eucalipto con 38 °SR y un pH de suspensión acuosa equivalente de entre 6 y 8.

Se formó una suspensión acuosa del carbonato y la pasta anterior de manera tal que esta suspensión tuviera un contenido de sólidos de aproximadamente 9,8% en peso, y una relación en peso de carbonato:pasta de 75:25. Esta suspensión presentó un 18 °SR.

Aproximadamente 38 m^3 de esta suspensión se hicieron circular durante un período de 17,5 horas a través de un Refinador Metso RF-0 bajo 92 kW a un caudal de $63 \text{ m}^3/\text{hora}$.

Un Schopper-Riegler (°SR) de la suspensión obtenida de 73 °SR se midió de acuerdo con la Zellcheming Merk-Blatt V/7/61 y se estandarizó en la norma ISO 5267/1.

b) Suspensión comparativa**Material**

5 PCC: PCC escalenoédrico. El tamaño de partícula medio en peso de $d_{50} = 3,27 \mu\text{m}$ medido por Sedigraph 5100 (11% en peso de las partículas tienen un diámetro $< 2 \mu\text{m}$; 4% en peso de partículas tienen un diámetro $< 1 \mu\text{m}$). Este PCC se proporciona en la forma de una suspensión acuosa que tiene un contenido de sólidos de 15,8%.

10 Pasta: Eucalipto con 38 °SR y un pH de suspensión acuosa equivalente de entre 6 y 8.

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

15 Aproximadamente 20 m^3 de esta suspensión se hicieron circular durante un período de 17,5 horas a través de un Refinador Metso RF-0 bajo 92 kW a un caudal de $63 \text{ m}^3/\text{hora}$.

20 Un Schopper-Riegler (°SR) de la suspensión obtenida de 65 °SR se midió de acuerdo con la Zellcheming Merkblatt V/7/61 y se estandarizó en la norma ISO 5267/1.

A esta suspensión, se añadió el PCC escalenoédrico anterior en una cantidad con el fin de obtener una relación en peso de carbonato:pasta de 75:25. Un Schopper-Riegler (°SR) de la suspensión obtenida de 25 °SR se midió de acuerdo con la Zellcheming Merk-Blatt V/7/61 y se estandarizó en la norma ISO 5267/1.

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

3. Aumento de °SR/pasaje usando diferentes materiales de carga o pigmentos y/o diferentes pastas

30 Para examinar el desarrollo del °SR/pasaje, se trató eucalipto o pasta de pino en un desfibrador ultrafino con la adición del material de carga o pigmento como se indica a continuación.

Material

35 GCC: Suspensión acuosa de carbonato de calcio molido natural dispersado con dispersante a base de ácido acrílico polimérico, contenido de sólidos 50% en peso. El tamaño de partícula medio en volumen d_{50} es de 246 nm medido por Malvern Zetasizer Nano ZS.

Talco: Finntalc F40 disponible de Mondo Minerals.

40 Pasta: Pasta de eucalipto en forma de esteras secas, con 17 a 20 °SR, un brillo de 88,77% (ISO 2470-2) y un pH de suspensión acuosa equivalente de entre 7 y 8.
Pasta de pino en forma de esteras secas, con 17 a 20 °SR, un brillo de 88,19% (ISO 2470 2) y un pH de suspensión acuosa equivalente de entre 7 y 8.

Ejemplo 5. Desfibrador de fricción ultrafino

45 En los siguientes ejemplos, se utilizó la pasta indicada en la Tabla siguiente, en forma de esteras secas. 90 g de pasta de las mismas se rasgaron en trozos de $40 \times 40 \text{ mm}$. El material de carga indicado en la Tabla a continuación se añadió en la cantidad indicada, junto con 2190 g de agua del grifo. Cada una de las suspensiones se agitó en un cubo de 10 dm^3 a 2000 rpm por el uso de un disco dispersor con un diámetro de 70 mm. Cada una de las suspensiones se agitó durante al menos 10 minutos a 2000 rpm.

55 Posteriormente, las suspensiones fueron fibriladas con un desfibrador de fricción ultrafino (Supermasscolloider de Masuko Sangyo Co. Ltd, Japón (Modelo MKCA 6-2)). Las piedras de molienda eran carburo de silicio con una clase de grano de 46 (tamaño de grano $297 - 420 \mu\text{m}$). Antes de comenzar las siguientes pruebas, el hueco entre las piedras de molienda se estableció en el punto 0 dinámico, tal como se describe en el manual entregado por el proveedor. Para cada una de las pruebas a continuación, el hueco entre las piedras de molienda se cerró aún más desde este punto 0 en incrementos de 5, lo que corresponde a un ajuste de $- 50 \mu\text{m}$, tan pronto como el primer material pasó entre las piedras. La velocidad del desfibrador rotativo se ajustó a 2000 rpm para los primeros 5 pasajes, y disminuyó a 1500 rpm para el pasaje 6 y a 1000 rpm para el pasaje 7. Después de cada pasaje, las rpm del desfibrador de fricción aumentaron a aproximadamente 2600 rpm durante un período de 5 segundos para garantizar que se extraiga un máximo de materiales del desfibrador de fricción antes de comenzar el siguiente pasaje directamente después. El grado de Schopper-Riegler (°SR) se midió de acuerdo con Zellcheming Merkblatt V/7/61 y se estandarizó en la norma ISO 5267/1. El material de carga adicional no fue considerado para la consistencia de la pasta de 2 g/l solicitada para la medición. Por lo tanto, la consistencia de la pasta fue constante para las Pruebas a y b a 2 g/l.

Prueba	a)	b)
Tipo de pasta	Eucalipto	Pino
Tipo de material de carga/pigmento	GCC	Finntalc F40
Cantidad de material de carga/pigmento (g seco, [g suspensión])	90 g [180 g]	90 g
Relación de peso material de carga/pigmento:fibra	1:1	1:1

Resultados

La Figura 2 muestra el desarrollo del °SR en función de los pasajes a través del Supermasscolloider. Se vuelve evidente que la adición de material de carga da como resultado un desarrollo eficiente de °SR en el dispositivo por pasaje (en comparación con las pruebas g y f a continuación), también para otros tipos de pasta que no sean eucalipto y otros tipos de materiales de carga que no sean GCC y PCC.

4. Aumento de °SR/pasaje del ejemplo comparativo de tratamiento de pasta en un molino de bolas con y sin GCC

Para examinar el desarrollo del °SR/pasaje, la pasta de eucalipto se trató en un molino de bolas con y sin la adición del material de carga o pigmento como se indica a continuación.

Material

- GCC: Omyacarb 1-AV en forma de polvo, disponible de Omya AG. El tamaño de partícula medio en peso $d_{50} = 1,7 \mu\text{m}$ medido por Sedigraph 5100.
- Pasta: Pasta de eucalipto en forma de esteras secas, con 17 a 20 °SR, un brillo de 88,77% (ISO 2470-2) y un pH de suspensión acuosa equivalente de entre 7 y 8.

Ejemplo 6. Molino de bolas

En los siguientes ejemplos, se utilizó la pasta indicada en la tabla a continuación, en forma de esteras secas. 88 g de pasta de las mismas se rasgaron en trozos de 40 × 40 mm. Se agregó Omyacarb 1-AV en la cantidad indicada en la Tabla a continuación, junto con 5000 g de agua del grifo. Cada una de las suspensiones se agitó en un cubo de 10 dm³ a 2000 rpm por el uso de un disco dispersor con un diámetro de 70 mm. Cada una de las suspensiones se agitó durante al menos 10 minutos a 2000 rpm.

Luego se introdujeron 1600 g de cada suspensión en un recipiente de porcelana de 3 dm³ lleno con 3500 g de cuentas Verac con un diámetro de cuenta de 2 cm. El recipiente se cerró y giró 43 a rpm durante un período de 24 horas. El grado de Schopper-Riegler (°SR) se midió de acuerdo con Zellcheming Merkblatt V/7/61 y se estandarizó en la norma ISO 5267/1. El material de carga adicional no fue considerado para la consistencia de la pasta de 2 g/l solicitada para la medición. Por lo tanto, la consistencia de la pasta fue constante para las pruebas c y d a 2 g/l.

Prueba	c)	d)
Tipo de pasta	Eucalipto	Eucalipto
Tipo de material de carga/pigmento	Ninguno	Omyacarb 1-AV
Cantidad de material de carga/pigmento (g seco, [g suspensión])	0 g	28,2 g
Relación de peso material de carga/pigmento:fibra	n/a	1:1

Resultados

La Figura 3 muestra el desarrollo del °SR en función de los pasajes a través del molino de bolas. Es evidente que la adición de material de carga no influye positivamente en el desarrollo de °SR en el dispositivo a lo largo del tiempo.

5. Efecto beneficioso del material de carga

Ejemplo 7. Desfibrador de fricción ultrafina

Las pruebas e) a g) fueron procesadas con un desfibrador de fricción ultrafino (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 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 del desfibrador rotativo se ajustó a 2000 rpm para los pasajes 1-5, a 1500 rpm para pasaje 6 y a 1000 rpm para el pasaje 7. Las muestras para las mediciones del grado Schopper-Riegler se tomaron antes de la molienda, después de los pasajes 5, 6 y 7. El grado de Schopper-Riegler ($^{\circ}\text{SR}$) se midió de acuerdo con Zellcheming Merkblatt V/7/61 y se estandarizó en la norma ISO 5267/1. El material de carga adicional fue considerado para la consistencia de la pasta de 2 g/l solicitada para la medición. Por lo tanto, la consistencia de la pasta fue constante para todas las pruebas e) a g) a 2 g/l.

Material:

Omyacarb 1 AV: Omyacarb 1-AV disponible de Omya AG. Polvo fino de carbonato de calcio, fabricado con mármol blanco de alta pureza; El tamaño de partícula medio en peso d_{50} es 1,7 μm medido por Sedigraph 5100.

Pasta de eucalipto: Estera seca, brillo: 88,77% (ISO 2470-2), pH de suspensión de pasta equivalente entre 7 y 8 y $^{\circ}\text{SR}$ entre 17 y 20

Prueba e):

Se mezclaron 90 g de pasta de eucalipto seca, 2910 g de agua del grifo y 90 g de Omyacarb 1 AV (pasta a relleno de 1: 1, seco/seco) utilizando un agitador Pendraulik a 2000 rpm con un disco dispersor montado ($d = 70$ mm) durante al menos 10 minutos. Esta mezcla se procesó con el Supermasscolloider como se describió anteriormente en el párrafo correspondiente. Se tomaron muestras y se midieron como se describe anteriormente en el párrafo correspondiente.

Prueba f) (prueba comparativa):

Se mezclaron 90 g de pasta de eucalipto seca y 2910 g de agua del grifo utilizando un agitador Pendraulik a 2000 rpm con un disco dispersor montado ($d = 70$ mm) durante al menos 10 minutos. Esta mezcla se procesó con el Supermasscolloider como se describió anteriormente en el párrafo correspondiente. Se tomaron muestras y se midieron como se describe anteriormente en el párrafo correspondiente.

Prueba g) (prueba comparativa):

Igual que la prueba f), pero se agregaron 90 g de Omyacarb 1 AV después de la fibrilación.

Resultados

La Figura 4 muestra que la adición de material de carga (prueba g) a una suspensión nanocelulósica que se produjo en ausencia de material de carga (prueba f) conduce a valores aumentados de $^{\circ}\text{SR}$, pero no a un cambio de inclinación (eso significa que no hay aumento de eficiencia).

Sin embargo, una suspensión nanocelulósica que se produjo en presencia de material de carga (prueba e) muestra un mayor aumento de $^{\circ}\text{SR}$ en comparación con las pruebas comparativas (g y f).

6. Uso de la suspensión de celulosa nanofibrilar en la fabricación de papel

Se diluyeron 60 g secos de una pasta sulfatada de madera y fibras compuestas de 80% de abedul y 20% de pino, con un valor de refinado de 23 $^{\circ}\text{SR}$, en 10 dm^3 de agua. A esta dilución se añaden aproximadamente 1,5 g en seco de la suspensión de celulosa nanofibrilar producida de acuerdo con el Ejemplo 1 usando Omyacarb 1-AV, así como una suspensión al 62% en peso de un carbonato de calcio (mármol) molido natural previamente dispersado que tiene una forma de partícula romboédrica y microcristalina y un peso medio de tamaño de partícula d_{50} de 0,8 μm (medido por Sedigraph 5100). Este último se agrega en una cantidad para obtener un contenido de material de carga global de 30 +/- 0,5% basado en el peso final del papel. Después de 15 minutos de agitación y después de la adición de 0,06% en peso seco, en relación con el peso seco del papel, de un adyuvante de retención de poliacrilamida, se forma una lámina con un gramaje de 75 g/m^2 utilizando un formador de láminas manual tipo Rapid-Köthen.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de suspensiones de celulosa nanofibrilar, en el que las fibras de celulosa se descomponen al menos parcialmente en fibrillas primarias, **caracterizado por** las etapas de:
 - (a) proporcionar fibras de celulosa en la forma de una suspensión;
 - (b) proporcionar al menos un material de carga y/o pigmento, en el que las partículas del material de carga y/o pigmento tienen un tamaño de partícula medio de 0,03 a 15 μm ;
 - (c) combinar las fibras de celulosa y el al menos un material de carga y/o pigmento, en una relación en peso de fibras a material de carga y/o pigmento en una base de peso seco es de 1:10 a 10:1, en el que el pH de la combinación de fibras de celulosa y al menos un material de carga y/o pigmento se ajusta a un pH de 10 a 12;
 - (d) fibrilar las fibras de celulosa en presencia del al menos un material de carga y/o pigmento hasta que se alcance un grado Schopper-Riegler final de ≥ 50 °SR y ≤ 95 °SR.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** las fibras de celulosa están contenidas en pastas seleccionadas del grupo que comprende pasta de eucalipto, pasta de píceas, pasta de pino, pasta de haya, pasta de cáñamo, pasta de algodón, y mezclas de las mismas.
3. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** las fibras de celulosa están contenidas en pasta kraft, en especial pasta kraft de fibra larga blanqueada.
4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** las fibras de celulosa se proporcionan en forma de una suspensión, con preferencia que tiene un contenido de sólidos de 0,2 a 35% en peso, con mayor preferencia de 0,25 a 10% en peso, especialmente de 1 a 5% en peso, y con la mayor de las preferencias de 2 a 4,5% en peso, por ejemplo, 1,3% en peso o 3,5% en peso.
5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el material de carga y/o pigmento se selecciona del grupo que comprende carbonato de calcio precipitado; carbonato de calcio molido natural; dolomita; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satinado; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos; y mezclas de los mismos.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** el material de carga y/o pigmento se selecciona del grupo de carbonato de calcio precipitado, que con preferencia tiene una estructura cristalina vaterítica, calcítica o aragonítica; carbonato de calcio molido natural, con preferencia seleccionado de mármol, piedra caliza y/o tiza; y mezclas de los mismos.
7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6, **caracterizado porque** el carbonato de calcio precipitado es carbonato de calcio precipitado prismático, escalenoédrico o romboédrico discreto ultrafino.
8. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** las partículas de material de carga y/o pigmento tienen un tamaño de partícula medio de 0,1 a 10 μm , con preferencia de 0,2 a 5 μm y con mayor preferencia de 0,2 a 4 μm , por ejemplo, 1,5 μm o 3,2 μm .
9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el material de carga y/o pigmento está asociado con agentes dispersantes seleccionados del 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, acrilamida o ésteres acrílicos, o mezclas de los mismos; polifosfatos alcalinos, ácidos fosfónicos, cítricos y tartáricos y las sales o ésteres de los mismos; o mezclas de los mismos.
10. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la combinación de fibras y de al menos un material de carga y/o pigmento se lleva a cabo por medio de la adición del material de carga y/o pigmento a las fibras o de las fibras al material de carga y/o pigmento en una o varias etapas.
11. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el material de carga y/o pigmento y/o las fibras se agregan completamente o en porciones, antes o durante la etapa de fibrilación (d), con preferencia antes de la etapa de fibrilación (d).
12. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** antes de la fibrilación, el pH de la combinación de fibras de celulosa y al menos un material de carga y/o pigmento se ajusta a un pH de 11.

13. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** después de la fibrilación, el pH en la suspensión se reajusta a aproximadamente 7,5 a 9,5, por ejemplo, 8,5.
- 5 14. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la combinación se almacena durante 2 a 12 horas, con preferencia de 3 a 10 horas, con mayor preferencia de 4 a 8 horas, por ejemplo, 6 horas, antes de la fibrilación.
- 10 15. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los solventes de celulosa tales como etilendiamina de cobre (II), tartrato de hierro y sodio o litio-cloro/dimetilacetamina se añaden a la combinación antes de la fibrilación.
- 15 16. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la relación en peso de las fibras al material de carga y/o el pigmento en una base de peso seco es de 1:6 a 6:1, con preferencia de 1:4 a 4:1, especialmente de 1:3 a 3:1, y con la mayor de las preferencias de 1:2 a 2:1, por ejemplo, 1:1.
- 20 17. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** 70% en peso de pasta kraft de fibra larga blanqueada se fibrila en la presencia de 30% en peso de PCC prismático (o romboédrico) discreto ultrafino, con relación al peso total en seco de la pasta y el PCC, respectivamente.
- 25 18. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la combinación se fibrila hasta que el grado Schopper-Riegler se incrementa en ≥ 4 °SR, con preferencia ≥ 6 °SR, con mayor preferencia ≥ 8 °SR, con la mayor de las preferencias ≥ 10 °SR, en especial ≥ 15 °SR.
- 30 19. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la combinación de fibras y material de carga y/o pigmento se fibrilan hasta un grado Schopper-Riegler final de ≥ 60 °SR, por ejemplo, ≥ 70 °SR, en especial se alcanza ≥ 80 °SR.
- 35 20. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el incremento del °SR/pasaje en el dispositivo de fibrilación es mayor en presencia de pigmento y/o material de carga que el °SR/pasaje, si las fibras de celulosa se fibrilan en ausencia de pigmento y/o material de carga.
- 40 21. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la fibrilación se lleva a cabo por un dispositivo seleccionado del grupo que comprende, desfibradores de fricción ultrafinos, refinadores, y homogeneizadores, en el que la temperatura de la suspensión en el homogeneizador, así como en el desfibrador de fricción ultrafino, es con preferencia superior a 60 °C, con mayor preferencia superior a 80 °C e incluso con mayor preferencia superior a 90 °C.

Fig. 1

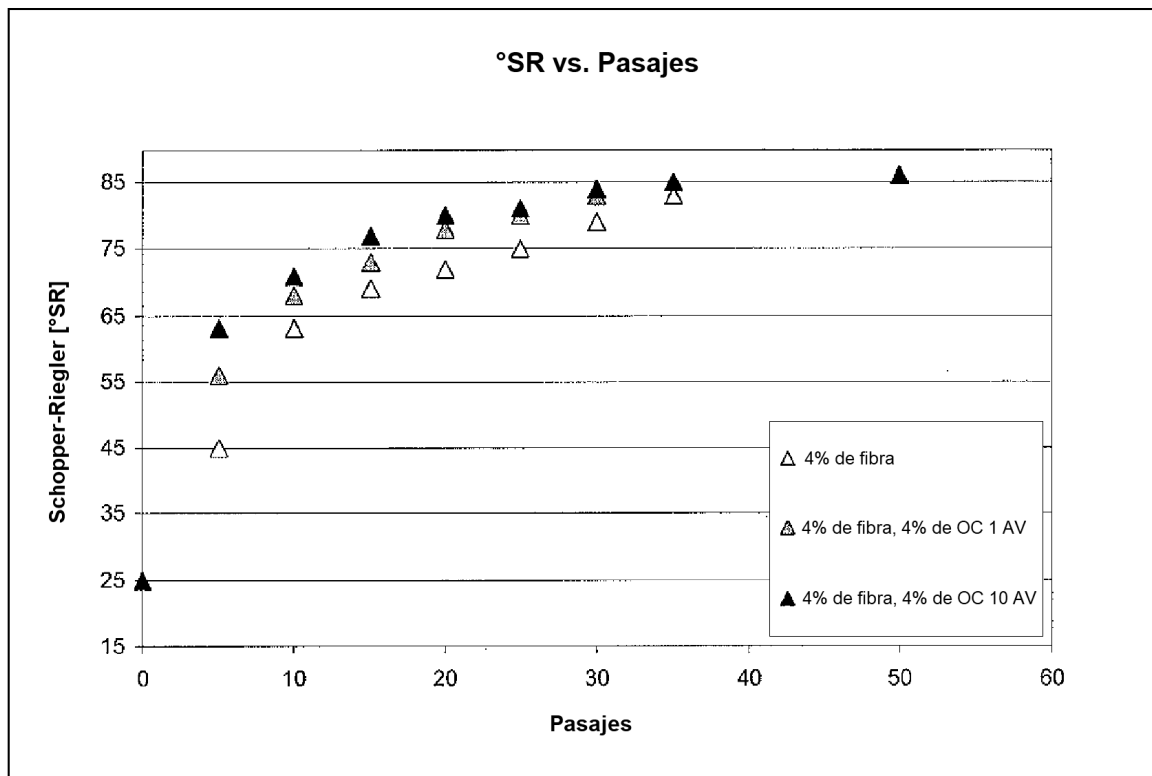


Fig. 2

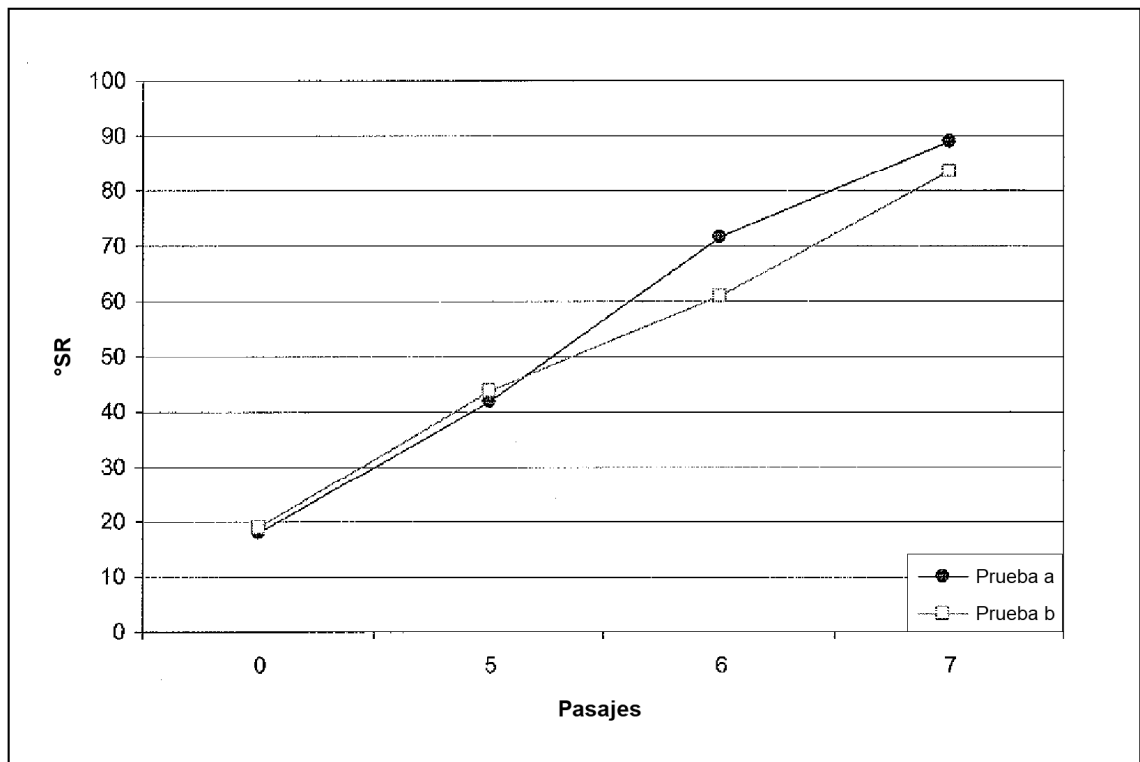


Fig. 3

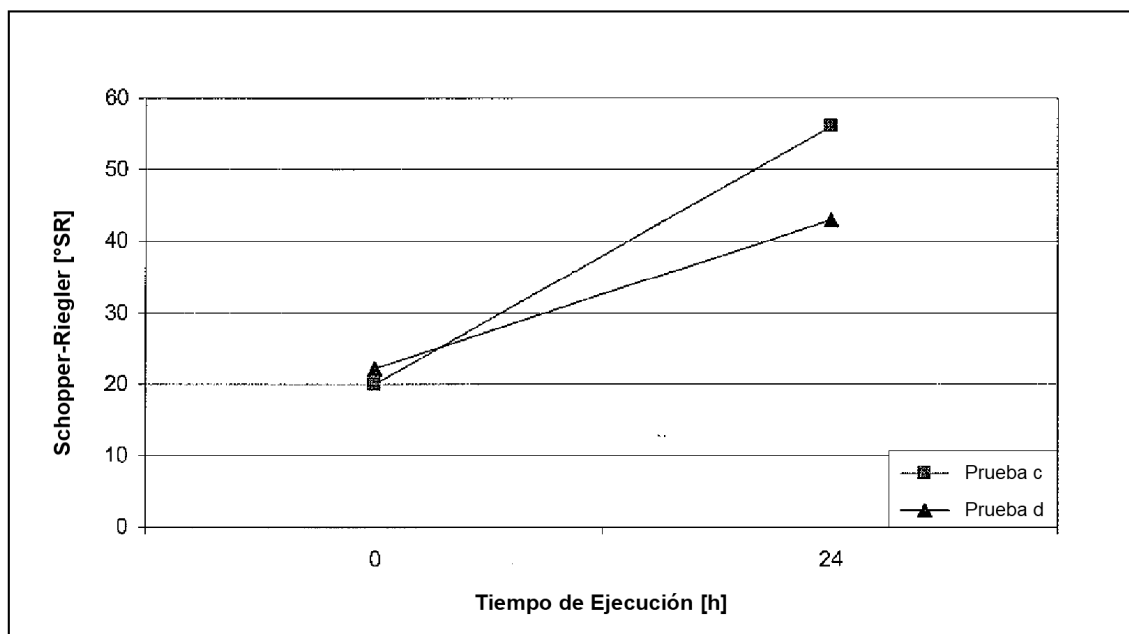


Fig. 4

