

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 920 154**

51 Int. Cl.:

**D21C 9/00** (2006.01)

**D21H 11/18** (2006.01)

**D21H 17/67** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2011 E 18152927 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.06.2022 EP 3336247**

54 Título: **Proceso para la fabricación de materiales estructurados usando geles de celulosa nanofibrilar**

30 Prioridad:

**27.04.2010 EP 10161166**

**04.05.2010 US 343775 P**

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

**01.08.2022**

73 Titular/es:

**FIBERLEAN TECHNOLOGIES LIMITED (100.0%)**

**Par Moor Centre, Par Moor Road**

**Par, Cornwall PL24 2SQ, GB**

72 Inventor/es:

**GANE, PATRICK A.C.;**

**SCHENKER, MICHEL;**

**SUBRAMANIAN, RAMJEE y**

**SCHOELKOPF, JOACHIM**

74 Agente/Representante:

**IZQUIERDO BLANCO, María Alicia**

**ES 2 920 154 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 la fabricación de materiales estructurados usando geles de celulosa nanofibrilar

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

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

15 Un material compuesto es básicamente una combinación de dos o más materiales, cada uno de los cuales conserva sus propias propiedades distintivas. El material resultante tiene características que no son características de los componentes de forma aislada. Más comúnmente, los materiales compuestos tienen una fase libre, que es continua, llamada matriz; y una fase dispersa, no continua, llamada refuerzo. Algunos otros ejemplos de compuestos básicos incluyen hormigón (cemento mezclado con arena y agregados), hormigón armado (barras de refuerzo de acero en hormigón) y fibra de vidrio (hilos de vidrio en una matriz de resina).

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

- Alta relación resistencia/peso (alta resistencia a la tracción de baja densidad)
- Alta resistencia a la fluencia
- Alta resistencia a la tracción a temperaturas elevadas
- 25 - Alta tenacidad

30 Típicamente, los materiales de refuerzo son fuertes, mientras que la matriz suele ser un material dúctil o tenaz. Si el material compuesto se diseña y fabrica correctamente, combina la resistencia del refuerzo con la tenacidad de la matriz para lograr una combinación de propiedades deseables que no están disponibles en ningún material convencional individual. Por ejemplo: los compuestos de polímero/cerámica tienen un módulo mayor que el componente de polímero, pero no son tan frágiles como la cerámica.

35 Como el material de refuerzo es de primordial importancia en el mecanismo de refuerzo de un material compuesto, es conveniente clasificar los materiales compuestos de acuerdo con las características del refuerzo. Comúnmente se usan las tres categorías siguientes:

- a) "reforzado con fibra", en donde la fibra es el principal componente de soporte de carga.
- b) "reforzado con partículas", en donde la carga es compartida por la matriz y las partículas.
- 40 c) "reforzado por dispersión", en donde la matriz es el principal componente de soporte de carga.
- d) "compuestos estructurales", en donde las propiedades dependen de los constituyentes y del diseño geométrico.

45 Generalmente, la resistencia del material compuesto depende principalmente de la cantidad, disposición y tipo del refuerzo de fibra (o partículas) en la resina. Además, el material compuesto a menudo se formula con cargas y aditivos que cambian los parámetros de procesamiento o rendimiento.

50 Por tanto, en el estado de la técnica, se conoce generalmente combinar diferentes materiales para obtener materiales que tengan propiedades modificadas o que puedan controlar ciertas propiedades de un material al que se aplican, y hay una necesidad continua de tales materiales que permitan el control a medida de las características de los materiales, así como su rentabilidad y cumplimiento medioambiental.

Un campo importante a este respecto es la producción de material estructurado y sus propiedades.

55 Un ejemplo de materiales estructurados es el papel, en cuya fabricación se combinan una serie de materiales diferentes, cada uno de los cuales puede influir positiva o negativamente sobre las propiedades de los demás componentes, o del papel final.

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

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

Por tanto, el papel convencional puede contener una cierta cantidad de cargas, pero si el contenido de cargas es demasiado alto, las propiedades mecánicas del papel disminuirán significativamente.

5 Se han propuesto varios enfoques para mejorar esta relación y producir un papel altamente cargado que tenga buenas propiedades tanto ópticas como mecánicas, pero aún hay una necesidad de procesos para fabricar papel que permitan un mayor contenido de cargas como el que se usa comúnmente sin deteriorar esencialmente la resistencia del papel.

10 En la búsqueda de métodos para controlar las propiedades de materiales estructurados o de productos que contienen tales materiales estructurados, se descubrió que pueden ser útiles geles celulósicos nanofibrilares especiales que comprenden carbonato de calcio.

15 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.

20 La pulpa de celulosa como materia prima se procesa a partir de madera o tallos de plantas como el cáñamo, el lino y el manila. Las fibras de pulpa están compuestas principalmente por celulosa y otros componentes orgánicos (hemicelulosa y lignina). Las macromoléculas de celulosa (compuestas de 1-4 moléculas de  $\beta$ -D-glucosa enlazadas por 1-4 glucosídicos) están enlazadas entre sí por enlaces de hidrógeno para formar la denominada fibrilla primaria (micela) que tiene dominios cristalinos y amorfos. Varias fibrillas primarias (alrededor de 55) forman la denominada microfibrilla. Alrededor de 250 de estas microfibrillas forman una fibrilla.

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

30 Cuando las fibras se refinan bajo la energía aplicada, se fibrilan a medida que las paredes celulares se rompen y se desgarran en tiras adheridas, es decir, en fibrillas. Si se continúa con esta ruptura para separar las fibrillas del cuerpo de la fibra, se liberan las fibrillas. La descomposición de las fibras en microfibrillas se denomina "microfibrilación". Este proceso puede continuar hasta que no queden fibras y solo queden fibrillas de tamaño nanométrico (espesor).

35 Si el proceso va más allá y rompe estas fibrillas en fibrillas cada vez más pequeñas, eventualmente se convierten en fragmentos de celulosa o geles nanofibrilares. Dependiendo de cómo de lejos se lleve este último paso, algunas nanofibrillas pueden permanecer entre los geles nanofibrilares. La descomposición en 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.

40 Los geles nanofibrilares son deseables ya que habitualmente contienen fibrillas muy finas, que se considera que están constituidas en parte por nanocelulosa, que muestran un mayor potencial de unión a sí mismas o a cualquier otro material presente que las fibrillas que no son tan finas o no muestran estructura nanocelulósica.

45 De la solicitud de Patente Europea no publicada N° 09 156 703.2, se conocen geles de celulosa nanofibrilar. Sin embargo, no hay enseñanzas con respecto a sus efectos en materiales estructurados.

Ahora se ha descubierto que tales geles de celulosa nanofibrilar pueden ser útiles en la producción y control, especialmente de las propiedades mecánicas, de materiales estructurados.

50 Por tanto, el problema anterior se resuelve mediante un proceso de fabricación de materiales estructurados de acuerdo con la realización 1, que se caracteriza por los siguientes pasos:

- (a) proporcionar fibras de celulosa;
- (b) proporcionar por lo menos una carga que comprende por lo menos una carga y/o pigmento;
- 55 (c) combinar las fibras de celulosa del paso a) y por lo menos una carga del paso b);
- (d) fibrilar las fibras de celulosa en un entorno acuoso en presencia de por lo menos una carga del paso c) hasta que se forme un gel nanofibrilar, en donde la formación del gel se verifica monitorizando la viscosidad de la mezcla en dependencia de la tasa de cizallamiento, en donde la disminución de la viscosidad de la mezcla tras un aumento escalonado de la tasa de cizallamiento es mayor que el aumento de viscosidad correspondiente tras la posterior reducción escalonada de la tasa de cizallamiento sobre por lo menos parte del intervalo de la tasa de cizallamiento a medida que el cizallamiento se aproxima a cero;
- 60 (e) proporcionar fibras no fibriladas adicionales en forma de una red de fibras;
- (f) combinar el gel del paso d) con las fibras no fibriladas en forma de una red de fibras del paso e) de tal manera que la combinación del gel nanofibrilar y las fibras no fibriladas incluya del 0,5 al 20% en peso del gel nanofibrilar, expresado por el contenido celulósico del gel nanofibrilar, en una base seca/seca; y
- 65

(g) fabricar un material estructurado a partir de la combinación del gel nanofibrilar y las fibras no fibriladas en forma de una red de fibras y posteriormente deshidratar la combinación.

5 Celulosa nanofibrilar en el contexto de la presente invención significa fibras, que se descomponen por lo menos parcialmente en fibrillas primarias. Si estas fibrillas primarias se encuentran en un entorno acuoso, se forma un gel (red metaestable de fibrillas primarias consideradas en el límite de finura como esencialmente nanocelulosa) que se designa "gel nanofibrilar", en donde se produce una transición suave entre nanofibras y gel nanofibrilar, que comprende geles nanofibrilares que contienen una cantidad variable de nanofibrillas, todos los cuales están comprendidos por el término geles de celulosa nanofibrilar de acuerdo con la presente invención.

10 A este respecto, fibrilar en el contexto de la presente invención significa cualquier proceso que descomponga predominantemente las fibras y fibrillas a lo largo de su eje longitudinal dando como resultado la disminución del diámetro de las fibras y fibrillas, respectivamente.

15 De acuerdo con el proceso de la presente invención, la fibrilación de fibras de celulosa en presencia de por lo menos una carga y/o pigmento proporciona un gel de celulosa nanofibrilar. La fibrilación se realiza hasta que se forma el gel, en donde la formación del gel se verifica monitorizando la viscosidad en función de la tasa de cizallamiento. Tras el aumento escalonado de la tasa de cizallamiento, se obtiene una cierta curva que refleja una disminución de la viscosidad. Si, posteriormente, la tasa de cizallamiento se reduce escalonadamente, la viscosidad aumenta de nuevo, pero los valores correspondientes en por lo menos parte del intervalo de la tasa de cizallamiento a medida que el cizallamiento se acerca a cero son más bajos que cuando se aumenta la tasa de cizallamiento, expresado gráficamente por una histéresis manifiesta cuando la viscosidad se representa frente a la tasa de cizallamiento. Tan pronto como se observe este comportamiento, se forma un gel de celulosa nanofibrilar de acuerdo con la presente invención. Detalles adicionales con respecto a la producción del gel de celulosa nanofibrilar pueden obtenerse de la solicitud de patente europea no publicada N° 09 156 703.

20 Las fibras de celulosa, que pueden usarse en el proceso de la presente invención, pueden estar contenidas en pulpas naturales, químicas, mecánicas, quimiomecánicas, termomecánicas. Son especialmente útiles las pulpas seleccionadas del 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, toda o parte de esta fibra de celulosa puede proceder de un paso de reciclado de un material que comprende fibras de celulosa. Por tanto, la pulpa también puede ser pulpa reciclada y/o destintada.

35 El tamaño de las fibras de celulosa en principio no es crítico. En general, en la presente invención son útiles todas las fibras comercialmente disponibles y procesables en el dispositivo usado para su fibrilación. Dependiendo de su origen, las fibras de celulosa pueden tener una longitud de 50 mm a 0,1  $\mu\text{m}$ . Ventajosamente pueden usarse en la presente invención tales fibras, así como las que tienen una longitud de preferiblemente 20 mm a 0,5  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 10 mm a 1 mm, y típicamente de 2 a 5 mm, en donde también pueden ser útiles fibras más largas y más cortas.

40 Es ventajoso para el uso en la presente invención que las fibras de celulosa del paso a) se proporcionen en forma de suspensión, especialmente una suspensión acuosa. Preferiblemente, tales suspensiones tienen un contenido de sólidos del 0,2 a 35% en peso, más preferiblemente del 0,25 al 10% en peso, incluso más preferiblemente del 0,5 al 5% en peso, especialmente del 1 al 4% en peso, lo más preferible del 1,3 al 3% en peso, por ejemplo, del 1,5% en peso

45 Las fibras adicionales no fibriladas del paso e) también se seleccionan preferiblemente de fibras de celulosa como se ha definido anteriormente. Sin embargo, también pueden usarse ventajosamente otros materiales de fibra como fibras no fibriladas adicionales en el proceso del proceso de la presente invención.

50 La por lo menos una carga y/o pigmento se selecciona del 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 el carbonato de calcio precipitado, que puede tener una estructura cristalina vaterítica, calcítica o aragonítica, y/o el carbonato de calcio molido natural, que puede seleccionarse de mármol, piedra caliza y/o tiza.

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

60 La o las cargas y/o el o los pigmentos pueden proporcionarse en forma de polvo, aunque preferiblemente se añaden en forma de 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.

65 En una realización preferida, las partículas de cargas y/o pigmentos del paso b) tienen un tamaño mediano

de partícula de 0,01 a 15  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,1 a 10  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 0,3 a 5  $\mu\text{m}$ , especialmente de 0,5 a 4  $\mu\text{m}$  y lo más preferible de 0,7 a 3,2  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, 2  $\mu\text{m}$ .

5 Para la determinación del tamaño de partícula mediano ponderado  $d_{50}$ , para partículas que tienen un  $d_{50}$  mayor de a 0,5  $\mu\text{m}$ , se usó un equipo Sedigraph 5100 de la empresa Micromeritics, USA. La medición se realizó en una solución acuosa de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  al 0,1% en peso. Las muestras se dispersaron usando un agitador de alta velocidad y ultrasonido. Para la determinación del tamaño de partícula mediano en volumen para partículas que tienen un  $d_{50} \leq 500$  nm, se usó un Malvern Zetasizer Nano ZS de la empresa Malvern, Reino Unido. La medición se realizó en una solución acuosa de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  al 0,1% en peso. Las muestras se dispersaron usando un agitador de alta velocidad y ultrasonido.

10 En vista del efecto ventajoso de la adición de geles celulósicos nanofibrilares con respecto a las propiedades mecánicas del papel incluso con altos contenidos de pigmento y/o carga, en una realización especialmente preferida, antes, durante o después de la adición de fibras adicionales en el paso e), pero después del paso d) y antes del paso f), se añade por lo menos una carga y/o pigmento adicional.

15 Esta por lo menos una carga y/o pigmento adicional puede ser la misma carga y/o pigmento del paso b) o una diferente seleccionada del 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 el carbonato de calcio precipitado, que puede tener una estructura cristalina vaterítica, calcítica o aragonítica, y/o el carbonato de calcio molido natural, que puede seleccionarse de mármol, piedra caliza y/o tiza.

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

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

30 Sin embargo, ha resultado ser especialmente ventajoso que la por lo menos una carga y/o pigmento adicional sea un producto más bien fino en cuanto al tamaño de partícula, y de manera especialmente preferible que comprenda por lo menos una fracción de partículas con un diámetro mediano  $d_{50}$  en el intervalo de nanómetros, al contrario que los pigmentos y/o cargas usados en la formación del gel, que son bastante gruesos.

35 Por tanto, se prefiere además que por lo menos una carga adicional y/o partículas de pigmento tengan un tamaño de partícula mediano de 0,01 a 5  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,05 a 1,5  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 0,1 a 0,8  $\mu\text{m}$  y lo más preferible de 0,2 a 0,5  $\mu\text{m}$ . por ejemplo, 0,3  $\mu\text{m}$ , en donde el tamaño de partícula se determina como se ha mencionado anteriormente.

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

45 La combinación de fibras y por lo menos una carga y/o pigmento del paso b) puede llevarse a cabo añadiendo la carga y/o pigmento a las fibras en uno o varios pasos. Asimismo, las fibras pueden añadirse a la carga y/o pigmento en uno o varios pasos. La o las cargas y/o el o los pigmentos del paso b) así como las fibras del paso a) pueden añadirse en su totalidad o en porciones antes o durante el paso de fibrilación. Sin embargo, se prefiere la adición antes de la fibrilación.

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

55 Preferiblemente, la relación en peso de fibras a la o las cargas y/o el o los pigmentos del paso b) en peso seco es de 1:33 a 10:1, más preferiblemente de 1:10 a 7:1, incluso más preferiblemente de 1:5 a 5:1, típicamente de 1:3 a 3:1, especialmente de 1:2 a 2:1 y lo más preferible de 1:1,5 a 1,5:1, por ejemplo, 1:1.

60 La dosificación de la carga y/o pigmento en el paso b) 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.

65 Además, en una realización, la combinación se almacena durante de 2 a 12 horas, preferiblemente de 3 a

10 horas, más preferiblemente de 4 a 8 horas, por ejemplo, 6 horas, antes de fibrilarla, ya que esto da como resultado idealmente el hinchamiento de las fibras facilitando la fibrilación.

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

10 La fibrilación se lleva a cabo por medio de cualquier dispositivo útil para ello. Preferiblemente, el dispositivo es un homogeneizador. También puede ser una molidora de fricción ultrafina como una Supermasscolloider de Masuko Sangyo Co. Ltd, Japón o una como se describe en la US 6,214,163 o la US 6,183,596.

15 Para el uso en la presente invención es adecuado cualquier homogeneizador comercialmente disponible, especialmente los homogeneizadores de alta presión, en donde las suspensiones se presionan 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 en frente de la abertura restringida, reduciendo por tanto el tamaño de las partículas. La presión puede ser generada por una bomba tal como una bomba de pistón, y la superficie de impacto puede comprender un anillo de impacto que se extiende alrededor de la abertura de la válvula anular. Un ejemplo de homogeneizador que puede usarse en la presente invención es el Ariete NS2006L de GEA Niro Soavi. Sin embargo, entre otros, también pueden usarse homogeneizadores como los de la serie APV Gaulin, la serie HST HL o la serie Alfa Laval SHL.

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

25 El material estructurado puede producirse mezclando el gel celulósico nanofibrilar y fibras no fibriladas adicionales, así como, opcionalmente, carga y/o pigmento adicionales, y posteriormente deshidratando la combinación para formar una estructura base como, por ejemplo, una hoja de papel base.

30 A este respecto, generalmente puede usarse cualquier método usado comúnmente de deshidratación conocido por el experto en la técnica como, por ejemplo, secado con calor, secado a presión, secado al vacío, secado por congelación o secado en condiciones supercríticas. El paso de deshidratación puede llevarse a cabo en dispositivos bien conocidos, como una prensa de filtro, por ejemplo, como se describe en los Ejemplos. Generalmente, pueden aplicarse otros métodos que son bien conocidos en el campo del moldeo de sistemas acuosos para obtener los materiales compuestos de la invención.

35 En una realización especial, las fibras no fibriladas adicionales pueden proporcionarse en forma de una estructura de fibra preformada, como una red de fibra, y para combinar esta estructura con el gel así como, opcionalmente, con carga y/o pigmento adicionales, dando como resultado el recubrimiento por lo menos parcial de la estructura de fibra por el gel.

40 Generalmente, el material estructurado, así como cualquier capa de estructura de fibra, por ejemplo, red de fibra y gel, a este respecto puede tener espesores variables.

45 Variando el espesor de los materiales estructurados y, opcionalmente, de las diferentes capas del material estructurado resultante, se permite el control de las propiedades del material así como del producto al que se aplica el material.

50 Por tanto, el material estructurado de acuerdo con la presente invención puede ser tan delgado como una película, puede tener un espesor que se encuentra típicamente en los papeles convencionales, pero también puede ser tan grueso como los tableros, e incluso puede tener la forma de bloques compactos, entre otras cosas, dependiendo de la proporción de fibras y gel.

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

60 Con respecto a las aplicaciones del papel, se ha descubierto que la combinación del gel nanofibrilar celulósico con las fibras para formar el papel tiene una influencia considerable sobre las propiedades del papel con respecto a la carga de carga.

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

65 A este respecto, es necesaria la adición de sólo una cantidad mínima de gel celulósico nanofibrilar. La cantidad de gel celulósico nanofibrilar en aplicaciones de papel expresada por el contenido celulósico del gel con

respecto a las fibras no fibriladas adicionales (base seca/peso seco) puede ser de aproximadamente el 0,5 al 20% en peso, preferiblemente del 1 al 15% en peso, del 2 al 10% en peso, del 3 al 6% en peso, por ejemplo, del 5% en peso.

5 Por tanto, es posible formar una hoja de papel que comprenda el gel en el papel base y/o en una capa que recubre la red de fibras, dando como resultado estructuras estratificadas de geles y fibras que forman el papel.

10 Los papeles que pueden fabricarse y mejorarse con respecto a un aumento de la cantidad de carga mediante el proceso de la presente invención son papeles que se seleccionan preferentemente de, pero no se limitan a, papel para imprimir y escribir, así como periódicos.

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

15 Por tanto, mediante el proceso de la presente invención se consigue un uso más eficaz de las fibras de mala calidad. Mediante la adición de gel celulósico nanofibrilar a materiales base que contienen fibras deficientes para impartir resistencia al producto final a base de fibra, puede mejorarse la resistencia del papel.

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

25 El uso de geles de celulosa nanofibrilar como se ha definido anteriormente para la producción de material estructurado es un aspecto adicional de la invención, en donde el gel se combina con fibras no fibriladas adicionales y la combinación resultante se deshidrata.

Otro aspecto de la presente invención es el material estructurado obtenido mediante el proceso de acuerdo con la invención.

30 Debido a sus propiedades de resistencia mecánica, los geles de celulosa nanofibrilar pueden usarse ventajosamente en aplicaciones tales como materiales compuestos, plásticos, pinturas, caucho, hormigón, cerámica, paneles, carcasas, láminas y películas, recubrimientos, perfiles de extrusión, adhesivos, alimentos, o en aplicaciones de curación de heridas.

35 Las figuras que se describen a continuación, así como los ejemplos y experimentos, sirven para ilustrar la presente invención y no deben limitarla de ninguna manera.

#### Descripción de las figuras:

40 La Figura 1 muestra una comparación de hojas de prueba del estado de la técnica y de acuerdo con la invención que contienen GCC como carga con respecto a las longitudes de ruptura.

La Figura 2 muestra una comparación de hojas de prueba del estado de la técnica y de acuerdo con la invención que contienen GCC como carga con respecto al estiramiento en la ruptura.

45 La Figura 3 muestra una comparación de hojas de prueba del estado de la técnica y de acuerdo con la invención que contienen GCC como carga con respecto al índice de tracción.

La Figura 4 muestra una comparación de hojas de prueba del estado de la técnica y de acuerdo con la invención que contienen GCC como carga con respecto al módulo de elasticidad.

La Figura 5 muestra una comparación de hojas de prueba del estado de la técnica y de acuerdo con la invención que contienen GCC como carga con respecto a la longitud de crecimiento del desgarro.

50 La Figura 6 muestra una comparación de hojas de prueba del estado de la técnica y de acuerdo con la invención que contienen GCC como carga con respecto a la unión interna.

La Figura 7 muestra una comparación de hojas de prueba del estado de la técnica y de acuerdo con la invención que contienen GCC como carga con respecto a la opacidad.

55 La Figura 8 muestra una comparación de hojas de prueba del estado de la técnica y de acuerdo con la invención que contienen GCC como carga con respecto a la dispersión.

La Figura 9 muestra una comparación de hojas de prueba del estado de la técnica y de acuerdo con la invención que contienen GCC como carga con respecto a la absorbencia.

La Figura 10 muestra una comparación de hojas de prueba del estado de la técnica y de acuerdo con la invención que contienen GCC como carga con respecto a la resistencia al aire.

60 La Figura 11 muestra una comparación de hojas de prueba del estado de la técnica y de acuerdo con la invención que contienen PCC como carga con respecto a las longitudes de ruptura.

La Figura 12 muestra una comparación de hojas de prueba del estado de la técnica y de acuerdo con la invención que contienen PCC como carga con respecto al estiramiento en la ruptura.

65 La Figura 13 muestra una comparación de hojas de prueba del estado de la técnica y de acuerdo con la invención que contienen PCC como carga con respecto al índice de tracción.

La Figura 14 muestra una comparación de hojas de prueba del estado de la técnica y de acuerdo con la invención que contienen PCC como carga con respecto al trabajo de crecimiento de desgarro.

La Figura 15 muestra una comparación de hojas de prueba del estado de la técnica y de acuerdo con la invención que contienen PCC como carga con respecto a la fuerza de unión interna.

5 La Figura 16 muestra una comparación de hojas de prueba del estado de la técnica y de acuerdo con la invención que contienen PCC como carga con respecto a la opacidad.

La Figura 17 muestra una comparación de hojas de prueba del estado de la técnica y de acuerdo con la invención que contienen PCC como carga con respecto a la dispersión de luz.

10 La Figura 18 muestra una comparación de hojas de prueba del estado de la técnica y de acuerdo con la invención que contienen PCC como carga con respecto a la permeancia al aire.

La Figura 19 muestra una comparación de hojas de prueba del estado de la técnica y de acuerdo con la invención que contienen PCC como carga con respecto a la rugosidad de Bendtsen.

## **EJEMPLOS**

15

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

- contenido sólido [% en peso] que significa los sólidos en general, es decir, cualquier material no volátil (aquí esencialmente pulpa/celulosa y carga)
- 20 - contenido de sólidos celulósicos [% en peso] que significa la fracción de material celulósico en la masa total únicamente, es decir, pulpa antes de la fibrilación o nanocelulosa después de la fibrilación. El valor puede calcularse usando el contenido total de sólidos y la proporción de carga a pulpa.
- Niveles de adición (proporciones) de geles en composiciones (por ejemplo, hojas de prueba): Cualquier porcentaje debe entenderse como % en peso del contenido de celulosa seca (ver arriba) sobre la masa total de la composición (la hoja de prueba es 100% en peso)
- 25 - La densidad, el espesor y el volumen se determinaron de acuerdo con la norma ISO 534, el gramaje se determinó de acuerdo con la norma ISO 536, el control climático se llevó a cabo de acuerdo con la norma ISO 187:1997.

### **1. Gel celulósico nanofibrilar con cargas GCC estándar**

30

#### **Material**

#### **Carga (gel):**

35

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

40 Ambos disponibles en Omya AG; Polvo fino de carbonato de calcio, fabricado a partir de mármol blanco de alta pureza; El tamaño de partículas mediano ponderado  $d_{50}$  es de 1,7 o 10  $\mu\text{m}$ , respectivamente, medido por Malvern Mastersizer X.

- Hydrocarb® 60 AV (HC 60 AV) (producto disperso)

45 disponible de Omya AG: Carbonato de calcio molido natural seleccionado (mármol), microcristalino, forma de partículas romboédricas de alta finura en forma de lechada predispersada. El tamaño de partículas mediano ponderado  $d_{50}$  es de 1,6  $\mu\text{m}$ , medido con Sedigraph 5100. Sólidos en suspensión = 78% en peso.

#### **Pulpa (gel):**

50

- Estera de pino seco, brillo: 88,19%, TCF blanqueado
- Eucalipto seco, brillo: 88,77%, TCF blanqueado
- Pino sin secar, brillo: 88,00%

#### **Carga (hojas de prueba):**

55

- Hydrocarb® HO-ME (producto disperso)

60 disponible de Omya AG; Carbonato de calcio molido natural seleccionado (mármol), microcristalino, forma de partícula romboédrica de alta finura en forma de suspensión predispersada (contenido de sólidos del 62% en peso); El tamaño de partícula mediano ponderado  $d_{50}$  es de 0,8  $\mu\text{m}$  medido por Sedigraph 5100.

#### **Pulpa (hojas de prueba):**

- 65 - 80% en peso de fibra corta (abedul)/20% en peso de fibra larga (pino), grado de frescura: 23° SR (brillo:

88,53%)

**Auxiliar de retención:**

- 5 - Polyimin 1530 (disponible de BASF)

**Formación de gel**

10 Los geles se procesaron con una moledora de fricción ultrafina (Supermasscolloider de Masuko Sangyo Co. Ltd, Japón (Modelo MKCA 6-2) con piedras de carburo de silicio montadas con una clase de grano 46 (tamaño de grano 297-420  $\mu\text{m}$ ). La dinámica de punto 0 se ajustó como se describe en el manual entregado por el proveedor (el punto cero se define como el punto de contacto de las piedras, por lo que el espacio entre las piedras es de 0 mm). La velocidad de la moledora rotatoria se estableció en 1500 rpm.

15 Las suspensiones a fibrilar se prepararon de la siguiente manera: 80 g de la pulpa de estera seca se rasgaron en trozos de 40 x 40 mm y se añadieron 3920 g de agua del grifo. En el caso de que se usara pulpa húmeda, se mezclaron 800 g de pulpa (contenido de sólidos: 10% en peso) con 3200 g de agua del grifo.

20 Cada una de las suspensiones se agitó en un balde de 10 dm<sup>3</sup> a 2000 rpm usando un disco de disolución con un diámetro de 70 mm. Las suspensiones se agitaron durante por lo menos 10 minutos a 2000 rpm.

25 En un primer momento, la pulpa se disgregó pasándola dos veces por la moledora con un hueco de piedra abierto (0  $\mu\text{m}$ ). Posteriormente, el hueco de piedra apretó a -200  $\mu\text{m}$  para fibrilar la pulpa en dos pases. A esta suspensión de pulpa fibrilada se le añadió carga (de acuerdo con la Tabla 1), y esta mezcla se molió haciéndola circular tres veces con un hueco de piedra de -300 a -400  $\mu\text{m}$ .

Tabla 1:

Muestra	Relación en peso (seco/seco) carga: pulpa	Carga	Pulpa	Contenido de sólidos celulósicos [% en peso]
A	2:1	OC 10 AV	pino, seco	2
B	3:1	OC 10 AV	pino, seco	2
C	3:1	CO 1 AV	pino, mojado	2
D	3:1	OC 10 AV	pino, mojado	2
E	2:1	HC 60 AV	pino, seco	2
F	10:1	CO 1 AV	pino, seco	2

**Formación de hojas de prueba**

40 Se diluyen 60 g en peso seco de una pasta de madera y fibras compuesta por un 80% en peso de abedul y un 20% en peso de pino, con un valor SR de 23° y la cantidad correspondiente de gel nanocelulósico (ver la tabla 2) en 10 dm<sup>3</sup> de agua del grifo. La carga (Hydrocarb® HO-ME) se añade en una cantidad tal que se obtenga el contenido de carga total deseado en base al peso final del papel (ver tabla 2). Después de 15 minutos de agitación y después de la adición de un 0,06% en peso seco, con respecto al peso seco del papel, de un agente de retención de poliacrilamida, se forma una hoja con un gramaje de 80 g/m<sup>2</sup> usando un formador hojas de prueba tipo Rapid-Köthen. Cada hoja se secó usando un secador tipo Rapid-Köthen.

50 El contenido de carga se determina quemando una cuarta parte de una hoja de prueba seca en un horno de mufla calentado a 570° C. Una vez completada la combustión, el residuo se transfiere a un desecador para que se enfríe. Cuando se alcanza la temperatura ambiente, se mide el peso del residuo y se relaciona la masa con el peso medido inicialmente de la hoja de prueba seca.

Tabla 2:

Hoja de prueba N°	Peso base [g/m <sup>2</sup> ]	Pulpa [% en peso, seco/seco]	Ceniza (contenido de carga total) [% en peso]	Tipo de gel (de acuerdo con la tabla 1) [% en peso, seco/seco]					
				A	B	C	D	E	F
1 (comparativo)	80	80	20						
2 (comparativo)	80	70	30						
3 (invención)	80	67	30	3					
4 (invención)	80	64	30		6				
5 (invención)	80	44	50		6				

(continuación)

Hoja de prueba N°	Peso base [g/m <sup>2</sup> ]	Pulpa [% en peso, seco/seco]	Ceniza (contenido de carga total) [% en peso]	Tipo de gel (de acuerdo con la tabla 1) [% en peso, seco/seco]					
				A	B	C	D	E	F
6 (invención)	80	67	30			3			
7 (invención)	80	41	50				9		
8 (invención)	80	67	30					3	
9 (invención)	80	67	30						3

### Pruebas de hojas de prueba

Habitualmente, la adición de cargas, aunque mejora las propiedades ópticas, tiene un efecto bastante desestabilizador sobre las propiedades mecánicas de una hoja de papel.

Sin embargo, como puede deducirse de los siguientes experimentos, las propiedades mecánicas de un papel que contiene gel son o comparables o mejores que las de las hojas de prueba que no contienen el gel de acuerdo con la invención, incluso con un mayor contenido de carga y con el mismo o mejor rendimiento óptico. Además, las hojas de prueba tienen una resistencia al aire significativamente mayor, lo que es una ventaja con respecto a la penetración de la tinta y la impresión.

Las hojas de prueba se probaron y caracterizaron de la siguiente manera:

#### 1. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de las hojas de prueba de acuerdo con la invención se caracterizaron por su longitud de ruptura, estiramiento a la ruptura, índice de tracción, módulo E, trabajo de crecimiento de desgarro y unión interna.

La longitud de ruptura, el estiramiento a la ruptura, el índice de tracción y el módulo E (módulo de elasticidad) de las hojas de prueba se determinaron mediante el ensayo de tracción de acuerdo con la ISO 1924-2. El trabajo de crecimiento de la ruptura se determinó de acuerdo con la DIN 53115. La unión interna se determinó de acuerdo con la SCAN-P80:98/TAPPI T 541 om.

Como puede interpretarse de las figuras 1, 2,3, 4,5 y 6, la longitud de ruptura, el estiramiento a la ruptura, el índice de tracción, el módulo E y los valores de unión interna de las hojas de prueba comparativas N° 1 y 2 disminuyen al aumentar el contenido de carga.

Mirando las hojas de prueba de la invención, puede verse que cualquiera de las hojas de prueba N° 3, 4, 6, 8 y 9 que contienen un 30% en peso de carga, pero gel adicional, tienen mejores longitudes de ruptura, estiramiento a la ruptura, índice de tracción, módulo E, trabajo de crecimiento de desgarro y propiedades de unión interna que la hoja de prueba comparativa N° 2.

Incluso las hojas de prueba N° 5 y 7 que contienen carga en una cantidad tan alta como 50% en peso y gel de acuerdo con la invención tienen propiedades de longitud de ruptura, estiramiento en la ruptura, índice de tracción, módulo E, trabajo de crecimiento de desgarro y unión interna comparables o mejores que las hojas de prueba comparativas que tienen un contenido de carga mucho más bajo.

#### 2. Propiedades ópticas

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

La opacidad de las hojas de prueba se determinó de acuerdo con la DIN 53146. La dispersión y la absorbencia se determinaron de acuerdo con la DIN 54500.

Como puede interpretarse de las figuras 7, 8, y 9, la opacidad (determinada como opacidad reducida por gramaje), la dispersión de la luz y la absorbencia de la luz de las hojas de prueba comparativas N° 1 y 2 aumentan al aumentar el contenido de carga.

Mirando las hojas de prueba de la invención, puede verse que cualquiera de las hojas de prueba N° 3, 4, 6, 8 y 9 que contienen un 30% en peso de carga, pero gel adicional, tienen unas propiedades de opacidad, dispersión de luz y absorbencia de luz comparables o mejores que la hoja de prueba comparativa N° 2.

Las hojas de prueba N° 5 y 7 que contienen carga en una cantidad de hasta el 50% en peso y gel de acuerdo con la invención tienen mejores propiedades de opacidad, dispersión de luz y absorción de luz que las hojas de prueba comparativas que tienen un contenido de carga más bajo.

### 5 3. Resistencia del aire

La resistencia del aire se determinó de acuerdo con la ISO 5636-1/-3.

10 Como puede interpretarse de la figura 10, la resistencia al aire de las hojas de prueba comparativas N° 1 y 2 es aproximadamente la misma o aumenta ligeramente al aumentar el contenido de carga.

15 Mirando las hojas de prueba de la invención, puede verse que cualquiera de las hojas de prueba N° 3, 4, 6, 8 y 9 que contienen un 30% en peso de carga, pero gel adicional, tienen una resistencia al aire significativamente mayor que la hoja de prueba comparativa N° 2.

A este respecto, las hojas de prueba N° 5 y 7 que contienen carga en una cantidad tan alta como el 50% en peso y gel de acuerdo con la invención tienen la resistencia al aire más alta.

## 20 2. Gel celulósico nanofibrilar con cargas de PCC estándar

### **Material**

#### *Carga (gel):*

- 25 - Hydrocarb® 60 AV (HC 60 AV) (producto disperso)

disponible de Omya AG: Carbonato de calcio molido natural seleccionado (mármol), microcristalino, forma de partículas romboédrica de alta finura en forma de lechada predispersada. El tamaño de partículas mediano ponderado  $d_{50}$  es de 1,6  $\mu\text{m}$ , medido con Sedigraph 5100. Sólidos en suspensión = 78%.

#### 30 *Pulpa (gel):*

- 35 - Esteras de pino seco, brillo: 88,19%; TCF blanqueado  
- Eucalipto seco, brillo: 88,77%; TCF blanqueado

#### *Carga (hojas de prueba):*

- 40 - PCC (carbonato de calcio precipitado) disponible de Omya AG; forma de partícula escalenoédrica con  $d_{50}$  de 2,4  $\mu\text{m}$  medido por Sedigraph 5100. Área superficial específica: 3,2  $\text{m}^2/\text{g}$ ; Sólidos en suspensión: 20% en peso; pH: 8.

#### *Pulpa (hojas de prueba):*

- 45 - 100% Eucalyptus refinado a 30° SR (secuencia de blanqueo TCF; Brillo= 88,7%)

#### *Auxiliar de retención:*

- Polyimin 1530 (disponible de BASF)

### 50 **Formación de gel**

Los geles se procesaron con una moladora de fricción ultrafina (Supermasscolloider de Masuko Sangyo Co. Ltd, Japón (Modelo MKCA 6-2) con piedras de carburo de silicio montadas que tenían una clase de grano 46 (tamaño de grano 297-420  $\mu\text{m}$ ). La dinámica de punto 0 se ajustó como se describe en el manual entregado por el proveedor (el punto cero se define como el punto de contacto de las piedras, por lo que el espacio entre las piedras es de 0 mm). La velocidad de la moladora rotatoria se estableció en 1500 rpm.

60 Las suspensiones a fibrilar se prepararon de la siguiente manera: 80 g de la pulpa de estera seca se rasgaron en trozos de 40 x 40 mm y se añadieron 3920 g de agua del grifo. Las estereras de pulpa se empaparon durante la noche en agua. Al día siguiente, las suspensiones se agitaron en un balde de 10  $\text{dm}^3$  a 2000 rpm usando un disco de disolución con un diámetro de 70 mm. Las suspensiones se agitaron durante por lo menos 10 minutos a 2000 rpm.

65 En un primer momento, la pulpa se disgregó pasándola dos veces a través de la moladora con un hueco de piedra abierto (0  $\mu\text{m}$ ). Posteriormente, el hueco de piedra se apretó a -200  $\mu\text{m}$  para fibrilar la pulpa en dos pases. A

esta suspensión de pulpa fibrilada se le añadió carga (de acuerdo con la Tabla 3), y esta mezcla se molió haciéndola circular tres veces con un hueco de piedra de -300 a -400  $\mu\text{m}$ .

5

Tabla 3:

Muestra	Relación en peso (seco/seco) carga: pulpa	Carga	Pulpa	Contenido de sólidos celulósicos [% en peso]
G	2:1	HC-60 AV	Eucalipto, seco	2
H	2:1	HC-60 AV	pino, seco	2

10

### Formación de hojas de prueba

Se diluyen 60 g secos de pulpa de eucalipto con un valor SR de 30° y la cantidad correspondiente de gel nanocelulósico (ver tabla 4) en 10 dm<sup>3</sup> de agua del grifo. La carga (PCC FS 270 ET) se añade en una cantidad tal que se obtenga el contenido de carga total deseado en base al peso final del papel (ver la tabla 4). Después de 15 minutos de agitación y después de la adición de un 0,06% en peso seco, con respecto al peso seco del papel, de un auxiliar de retención de poliacrilamida, se forma una hoja con un gramaje de 80 g/m<sup>2</sup> usando formador de hojas de prueba tipo Rapid-Köthen. Cada hoja se prensó en húmedo durante 1 min a 0,42 bar y se secó usando un secador tipo Rapid-Köthen.

20

El contenido de carga se determina quemando una cuarta parte de una hoja de prueba seca en un horno de mufla calentado a 570° C. Una vez completada la combustión, el residuo se transfiere a un desecador para que se enfríe. Cuando se alcanza la temperatura ambiente, se mide el peso del residuo y se relaciona la masa con el peso medido inicialmente de la hoja de prueba seca.

25

Tabla 4:

Hoja de prueba N°	Peso base [g/m <sup>2</sup> ]	Pulpa [% en peso, seco/seco]	Ceniza (contenido de carga total) [% en peso]	Tipo de gel (de acuerdo con la tabla 3) [% en peso, seco/seco]	
				G	H
10 (comparativo)	80	80,00	20		
11 (comparativo)	80	75,00	25		
12 (comparativo)	80	70,00	30		
13 (comparativo)	80	65,00	35		
14 (invención)	80	75,38	23	1,62	
15 (invención)	80	70,44	28	1,56	
16 (invención)	80	65,50	33	1,50	
17 (invención)	80	62,03	35	2,97	
18 (invención)	80	74,39	24		1,61
19 (invención)	80	68,46	30		1,54
20 (invención)	80	63,52	35		1,48

30

35

40

45

### 50 Pruebas de hojas de prueba

Como en el caso de las hojas de prueba que combinan gel celulósico nanofibrilar con cargas de GCC estándar, se descubrieron efectos comparables en las propiedades mecánicas, ópticas y de penetración e impresión cuando la carga añadida a las hojas de prueba era un carga de PCC estándar.

55

Por tanto, las propiedades mecánicas, así como las propiedades de impresión y penetración (expresadas por la permeancia al aire de las hojas de prueba respectivas) podrían mejorarse significativamente con propiedades ópticas comparables.

60

Las hojas de prueba se probaron y caracterizaron de la siguiente manera:

#### 1. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de las hojas de prueba de acuerdo con la invención se caracterizaron por su longitud de ruptura, estiramiento a la ruptura, índice de tracción, trabajo de crecimiento de desgarro y unión interna.

65

5 La longitud de ruptura, el estiramiento a la ruptura y el índice de tracción de las hojas de prueba se determinaron mediante el ensayo de tracción de acuerdo con la ISO 1924-2. El trabajo de crecimiento de desgarro se determinó de acuerdo con la DIN 53115. La unión interna se determinó de acuerdo con la SCAN-P80:98/TAPPI T 541 om.

10 Como puede interpretarse de las figuras 11, 12, 13, 14 y 15, la longitud de ruptura, el estiramiento a la ruptura, el índice de tracción, el trabajo de crecimiento de desgarro y los valores de unión interna de las hojas de prueba comparativas N° 10-13 disminuyen esencialmente al aumentar el contenido de carga.

15 Mirando las hojas de prueba de la invención, puede verse que cualquiera de las hojas de prueba N° 14-20 que contienen las cantidades correspondientes de carga, pero gel adicional, tienen mejores propiedades de longitud de ruptura, estiramiento a la ruptura, índice de tracción, trabajo de crecimiento de desgarro y unión interna que las hojas de prueba comparativas correspondientes.

### 2. Propiedades ópticas

20 Las propiedades ópticas de las hojas de prueba de acuerdo con la invención se caracterizaron por su opacidad y dispersión de la luz.

La opacidad de las hojas de prueba se determinó de acuerdo con la DIN 53146. La dispersión de la luz se determinó de acuerdo con la DIN 54500.

25 Como puede interpretarse de las figuras 16 y 17, la opacidad y la dispersión de la luz de las hojas de prueba comparativas N° 10-13 aumentan al aumentar el contenido de carga.

30 Mirando las hojas de prueba de la invención, puede verse que cualquiera de las hojas de prueba N° 14-20 que contienen las cantidades correspondientes de carga, pero gel adicional, tienen propiedades de opacidad y dispersión de luz comparables o mejores que las hojas de prueba comparativas correspondientes.

### 3. Permeancia al aire

La permeancia al aire se determinó de acuerdo con la ISO 5636-1/-3.

35 Como puede verse en la figura 18, la permeancia al aire de las hojas de prueba comparativas N° 10-13 es aproximadamente la misma o aumenta ligeramente al aumentar el contenido de carga.

40 Mirando las hojas de prueba de la invención, puede verse que cualquiera de las hojas de prueba N° 14-20 que contienen cantidades correspondientes de carga, pero gel adicional, tienen una permeancia al aire significativamente menor que las hojas de prueba comparativas correspondientes.

### 4. Rugosidad de Bendtsen

45 La rugosidad de Bendtsen se determinó de acuerdo con la ISO 8791-2.

Una baja rugosidad superficial es ventajosa para las propiedades de calandrado. Una menor rugosidad de la superficie significa que debe aplicarse menos presión para el calandrado.

50 Como puede interpretarse de las figura 18, la rugosidad de Bendtsen de las hojas de prueba comparativas N° 10-13 disminuye al aumentar el contenido de carga. Sin embargo, mirando las hojas de prueba inventivas, puede verse que cualquiera de las hojas de prueba N° 14-20 que contienen cantidades correspondientes de carga, pero gel adicional, tienen una rugosidad de Bendtsen comparable o menor que la hoja de prueba comparativa correspondiente, y por lo tanto proporcionan una baja rugosidad superficial.

55

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para fabricar material estructurado, caracterizado por los pasos de:

- 5 (a) proporcionar fibras de celulosa;  
 (b) proporcionar por lo menos una carga que comprende por lo menos una carga y/o pigmento;  
 (c) combinar las fibras de celulosa del paso a) y por lo menos una carga del paso b);  
 10 (d) fibrilar las fibras de celulosa en un entorno acuoso en presencia de por lo menos una carga del paso c) hasta que se forme un gel nanofibrilar, en donde la formación del gel se verifica monitorizando la viscosidad de la mezcla en dependencia de la tasa de cizallamiento, en donde la disminución de la viscosidad de la mezcla tras un aumento escalonado de la tasa de cizallamiento es mayor que el aumento de viscosidad correspondiente tras la posterior reducción escalonada de la tasa de cizallamiento sobre por lo menos parte del intervalo de la tasa de cizallamiento a medida que el cizallamiento se aproxima a cero;  
 15 (e) proporcionar fibras no fibriladas adicionales en forma de una red de fibras;  
 (f) combinar el gel del paso d) con las fibras no fibriladas en forma de una red de fibras del paso e) de tal manera que la combinación del gel nanofibrilar y las fibras no fibriladas incluya del 0,5 al 20% en peso del gel nanofibrilar, expresado por el contenido celulósico del gel nanofibrilar, en una base seca/seca; y  
 (g) fabricar un material estructurado a partir de la combinación del gel nanofibrilar y las fibras no fibriladas en forma de una red de fibras y posteriormente deshidratar la combinación.

20 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1,  
**caracterizado porque** la combinación del gel nanofibrilar y las fibras no fibriladas en forma de red de fibra del paso f) se deshidrata en un paso de deshidratación.

25 3. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2,  
**caracterizado porque** las fibras de celulosa de los pasos a) y/o e) se seleccionan independientemente de las contenidas en pulpas seleccionadas del 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, así como pulpa reciclada o destintada, y mezclas de las mismas.

30 4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2,  
**caracterizado porque** las fibras de celulosa del paso a) se proporcionan en la forma de una suspensión, que tiene preferiblemente un contenido de sólidos del 0,2 a 35% en peso, más preferiblemente del 0,25 al 10% en peso, incluso más preferiblemente del 0,5 al 5% en peso, especialmente del 1 al 4% en peso, lo más preferible del 1,3 al 3% en peso, por ejemplo, del 1,5% en peso.

35 5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores,  
**caracterizado porque** la carga del paso b) se selecciona del 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 se selecciona preferiblemente del grupo de carbonato de calcio precipitado, que puede tener una estructura cristalina vaterítica, calcítica o aragonítica, especialmente carbonato de calcio precipitado prismático, escalenoédrico o romboedro discreto ultrafino; el carbonato de calcio molido natural siendo seleccionado de mármol, piedra caliza y/o tiza; y mezclas de los mismos.

40 6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores,  
**caracterizado porque** la carga del paso b) es carbonato de calcio en forma de carbonato de calcio precipitado prismático, o romboedro discreto ultrafino.

45 7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores,  
**caracterizado porque** la carga y/o las partículas de pigmento del paso b) tienen un tamaño de partícula mediano de 0,01 a 15  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,1 a 10  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 0,3 a 5  $\mu\text{m}$ , especialmente de 0,5 a 4  $\mu\text{m}$  y lo más preferible de 0,7 a 3,2  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, 2  $\mu\text{m}$ .

50 8. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde antes, durante o después de la adición de las fibras fibriladas adicionales en la forma de una red de fibras en el paso e) pero después del paso d) y antes del paso f), se añade por lo menos una carga adicional.

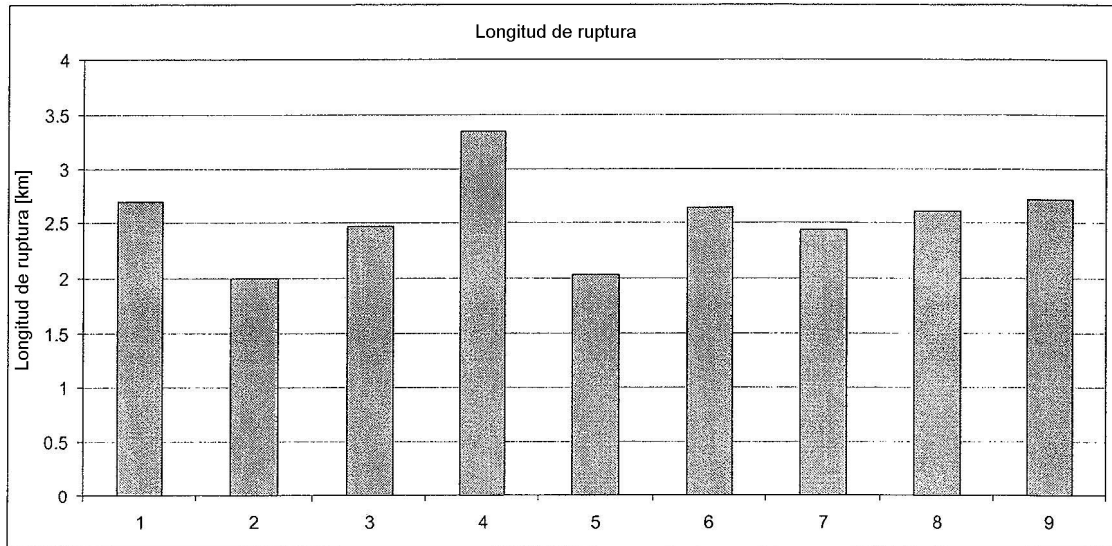
55 9. el proceso de acuerdo con la reivindicación 8,  
**caracterizado porque** la por lo menos una carga adicional se selecciona del grupo que comprende carbonato de calcio precipitado; carbonato de calcio molido natural; carbonato de calcio modificado en la superficie; dolomita; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satinado; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos; y mezclas de los mismos. y se selecciona preferiblemente del grupo de carbonato de calcio precipitado, que tiene una estructura cristalina vaterítica, calcítica o aragonítica, especialmente carbonato de calcio precipitado prismático, escalenoédrico o romboedro discreto ultrafino; el carbonato de calcio molido natural siendo seleccionado de mármol, piedra caliza y/o

65

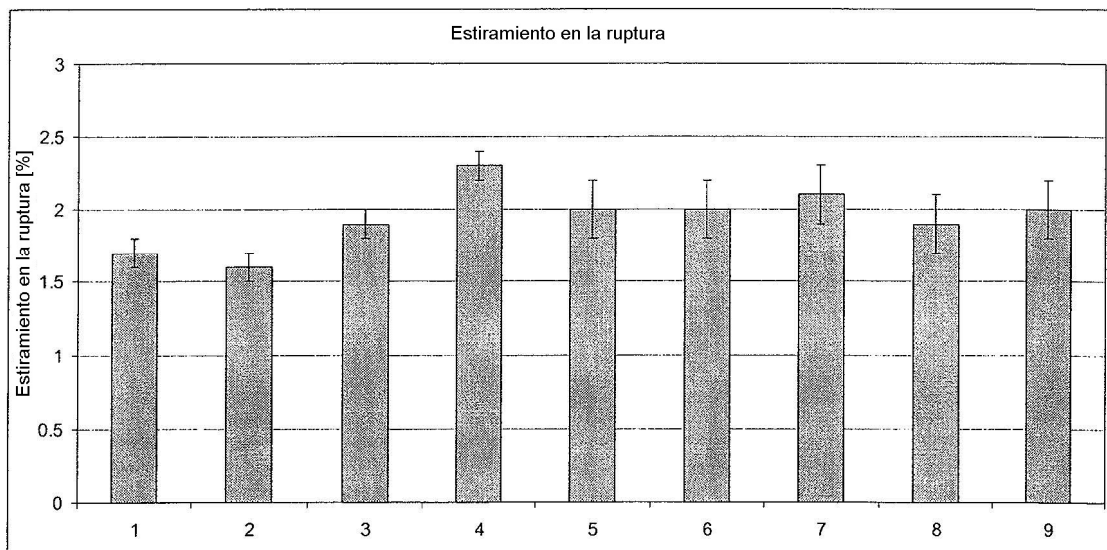
tiza; y mezclas de los mismos.

- 5 10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7,  
**caracterizado porque** las partículas de la por lo menos una carga adicional tienen un tamaño de partícula mediano de 0,01 a 5 µm, preferiblemente de 0,05 a 1,5 µm, más preferiblemente de 0,1 a 0,8 µm y lo más preferible de 0,2 a 0,5 µm. por ejemplo, 0,3 µm.
- 10 11. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores,  
**caracterizado porque** la carga del paso b) y/o la por lo menos una carga adicional se asocia con agentes dispersantes como los seleccionados del grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de ácidos policarboxílicos y/o sus sales o derivados como ésteres a base de, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, por ejemplo, acrilamida o ésteres acrílicos como metacrilato de metilo, o mezclas de los mismos; polifosfatos alcalinos, ácidos fosfónico, cítrico y tartárico y las sales o ésteres de los mismos; o mezclas de los mismos.
- 15 12. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores,  
**caracterizado porque** la combinación de fibras y de la por lo menos una carga del paso b) se lleva a cabo añadiendo la carga las fibras, o las fibras a la carga en uno o varios pasos.
- 20 13. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores,  
**caracterizado porque** la carga del paso b) y /o las fibras del paso a) se añaden por completo o en porciones antes o durante el paso de fibrilación (d), preferiblemente antes del paso de fibrilación (d).
- 25 14. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores,  
**caracterizado porque** la relación en peso de las fibras a la carga y/o el pigmento del paso b) en base al peso seco es de 1:33 a 10:1, más preferiblemente de 1:10 a 7:1, incluso más preferiblemente de 1:5 a 5:1, típicamente de 1:3 a 3:1, especialmente de 1:2 a 2:1 y lo más preferible de 1:1,5 a 1,5:1, por ejemplo, 1:1.
- 30 15. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores,  
**caracterizado porque** la fibrilación se lleva a cabo por medio de un homogeneizador una molidora de fricción ultrafina.
- 35 16. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores,  
**caracterizado porque** la combinación del gel nanofibrilar y las fibras no fibriladas en forma de una red de fibras incluye de aproximadamente el 0,5 al 20% en peso, preferiblemente del 1 al 15% en peso, del 2 al 10% en peso, del 3 al 6% en peso, por ejemplo, del 5% en peso del gel nanofibrilar, expresado como el contenido celulósico del gel, en una base en peso seco/seco.
- 40 17. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores,  
**caracterizado porque** el contenido total de carga en una base de peso seco del material estructurado es del 1% en peso al 60% en peso, preferiblemente del 5% en peso al 50% en peso, más preferiblemente del 10 al 45% en peso, incluso más preferiblemente del 25% en peso al 40% en peso, especialmente del 30 al 35% en peso.
- 45 18. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores,  
**caracterizado porque** el material estructurado es papel.
- 50 19. Un material estructurado obtenido mediante el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, que preferiblemente es papel.

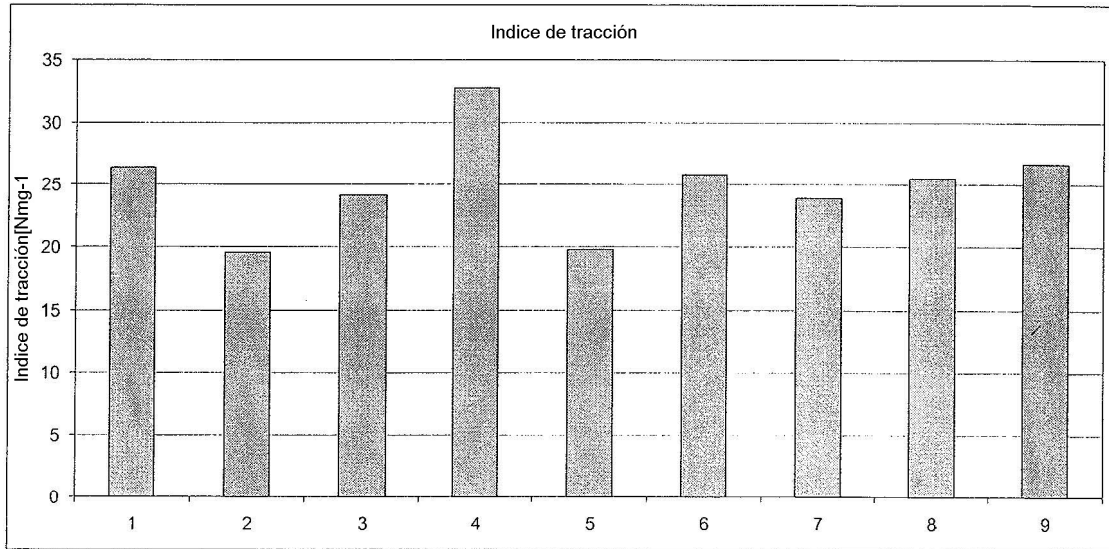
*Fig. 1*



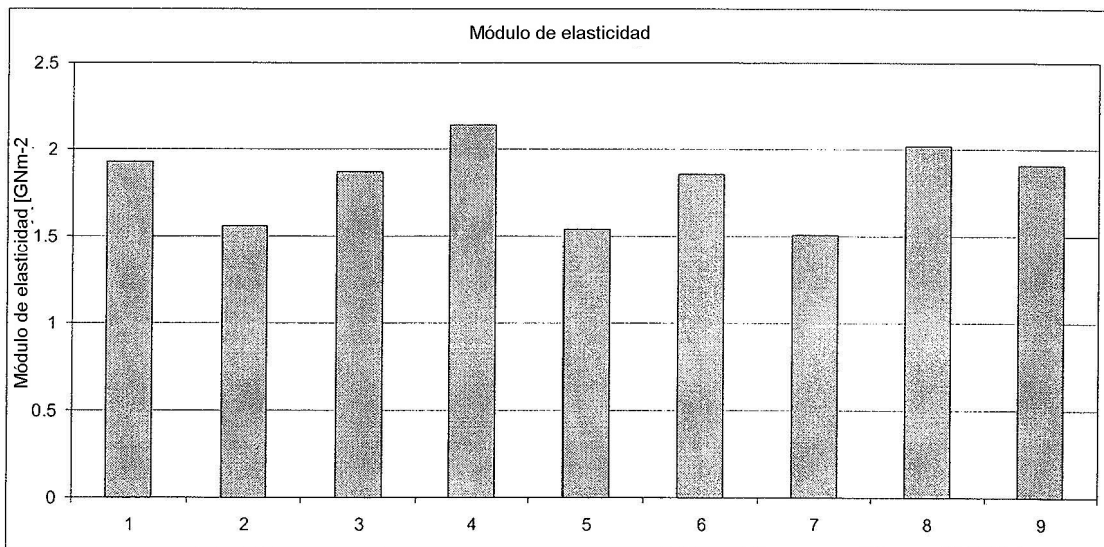
*Fig. 2*



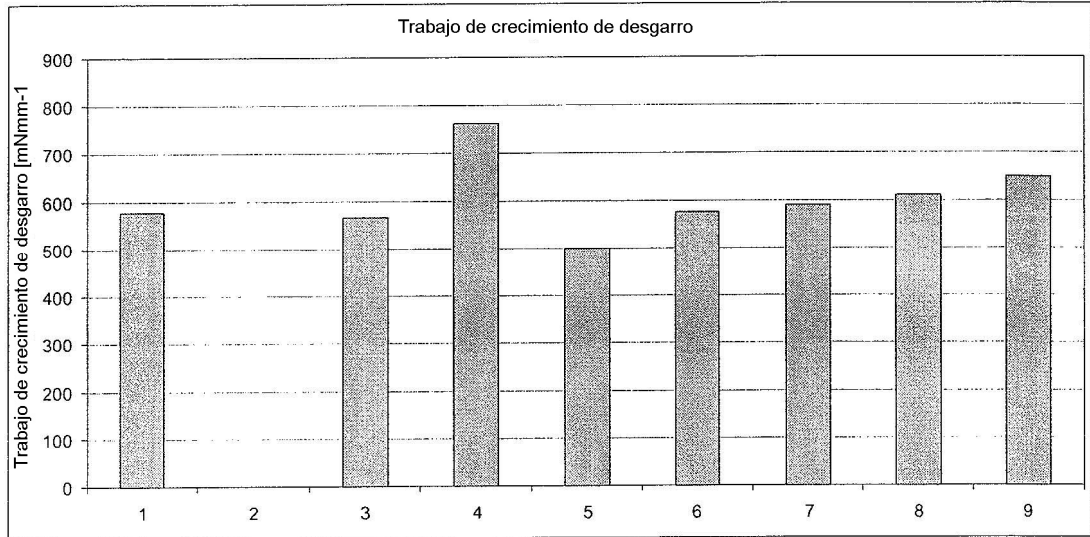
*Fig. 3*



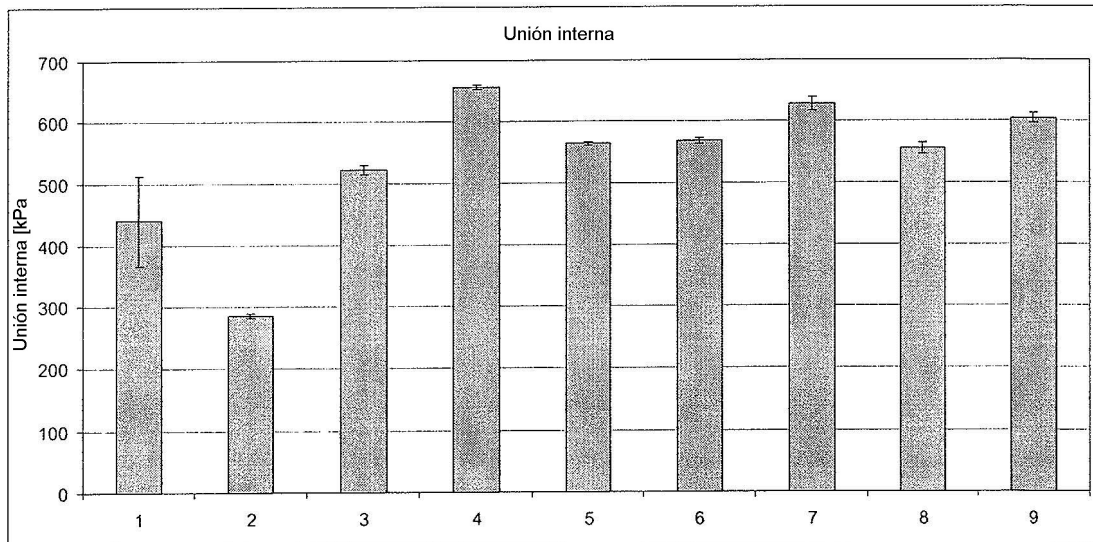
*Fig. 4*



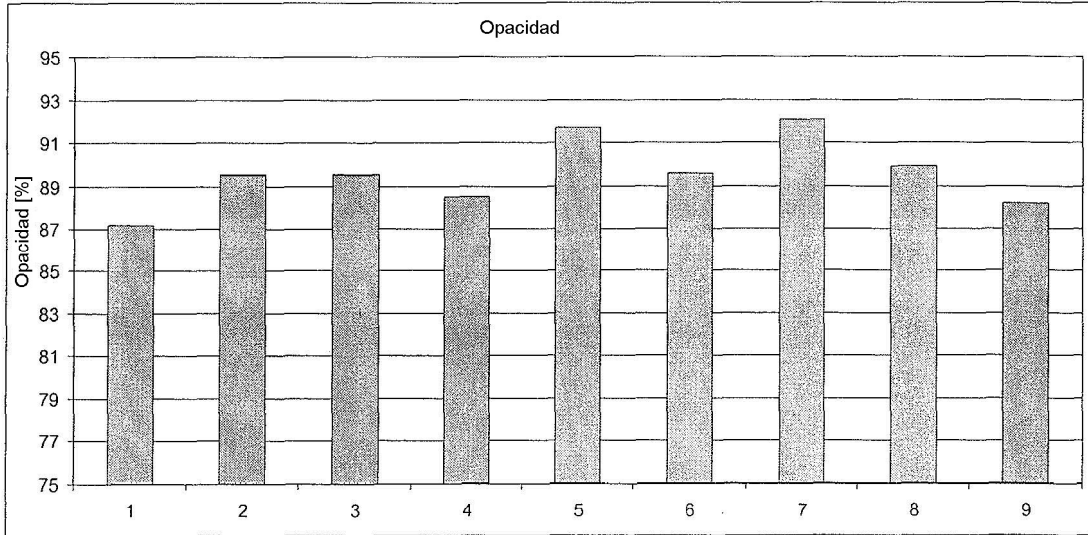
*Fig. 5*



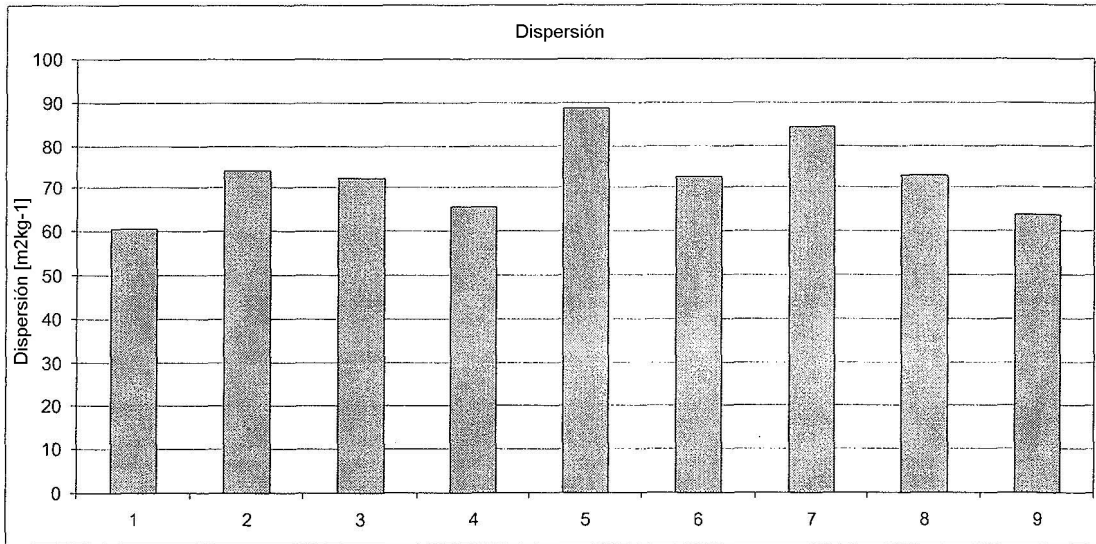
*Fig. 6*



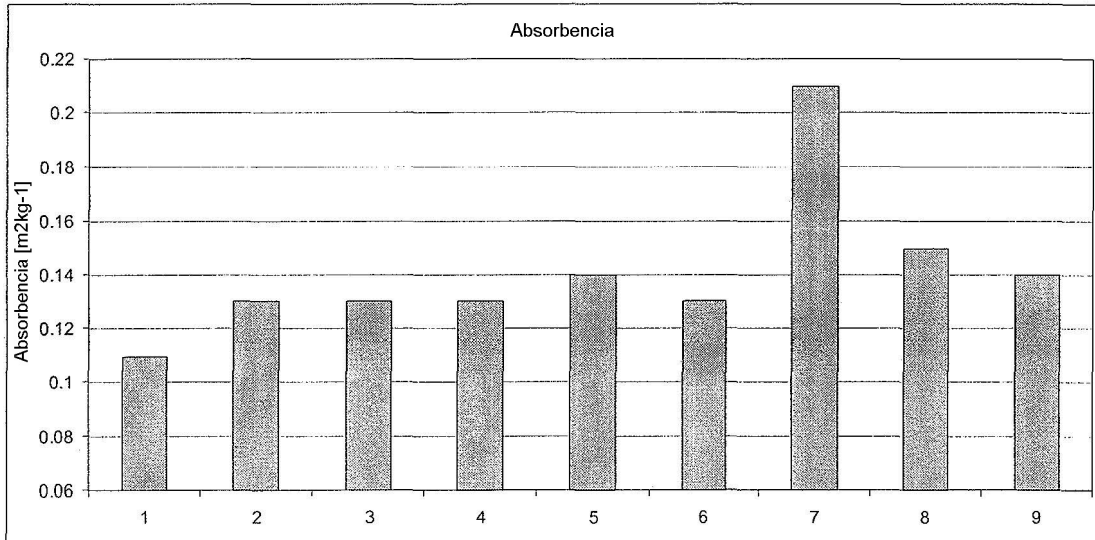
*Fig. 7*



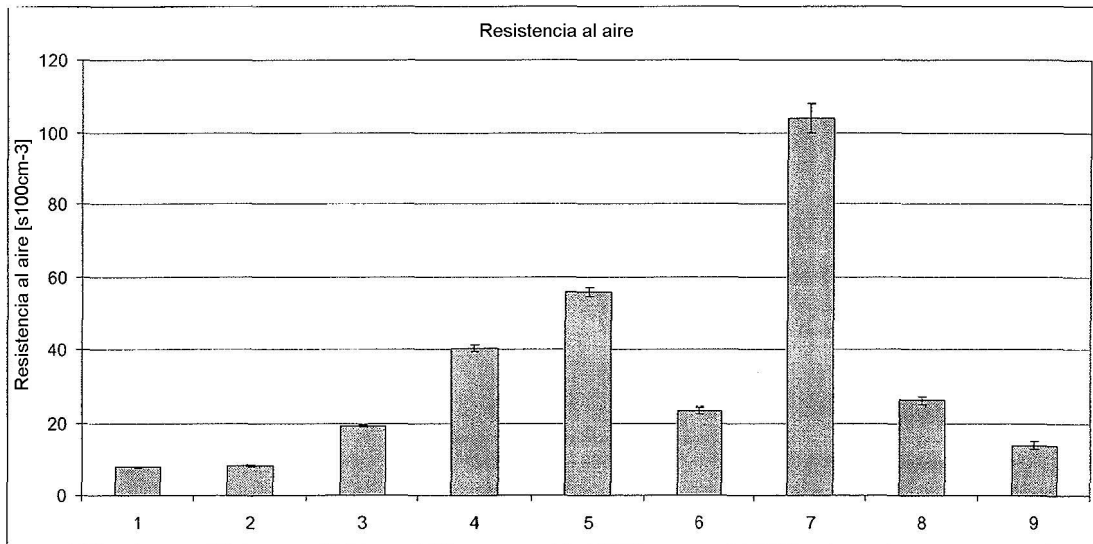
*Fig. 8*



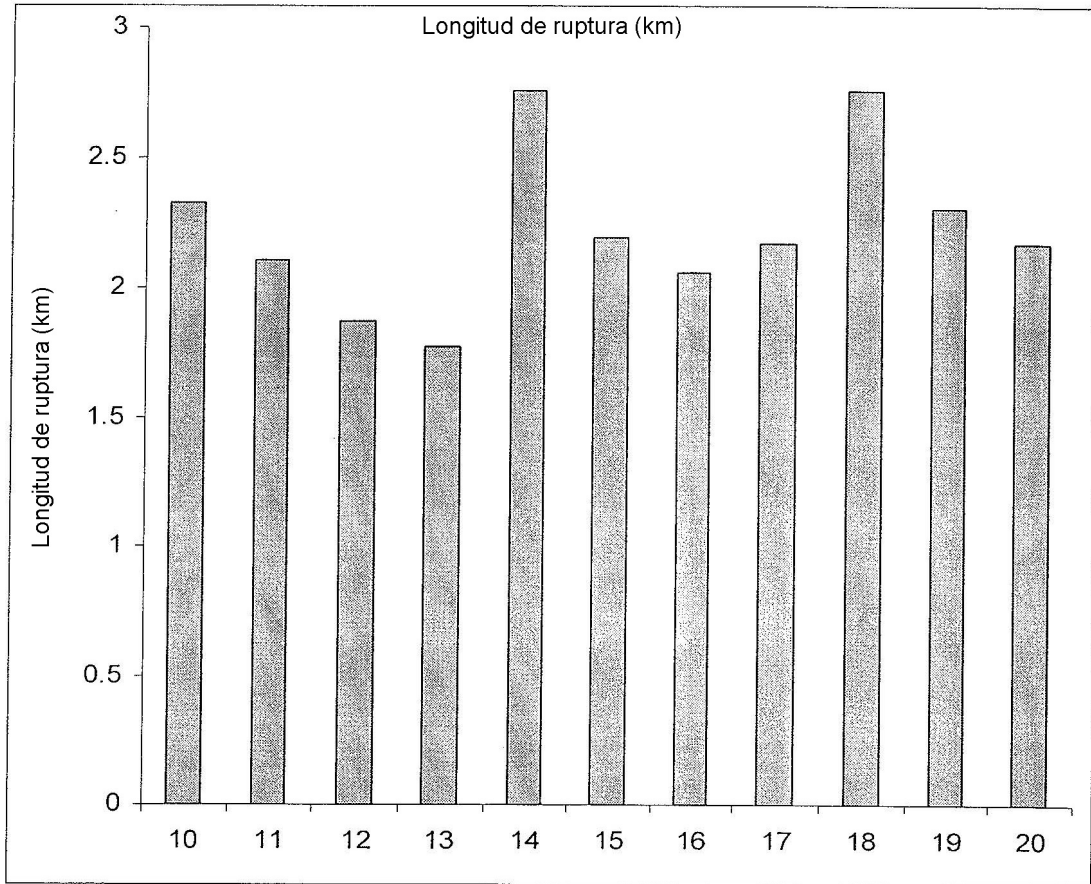
*Fig. 9*



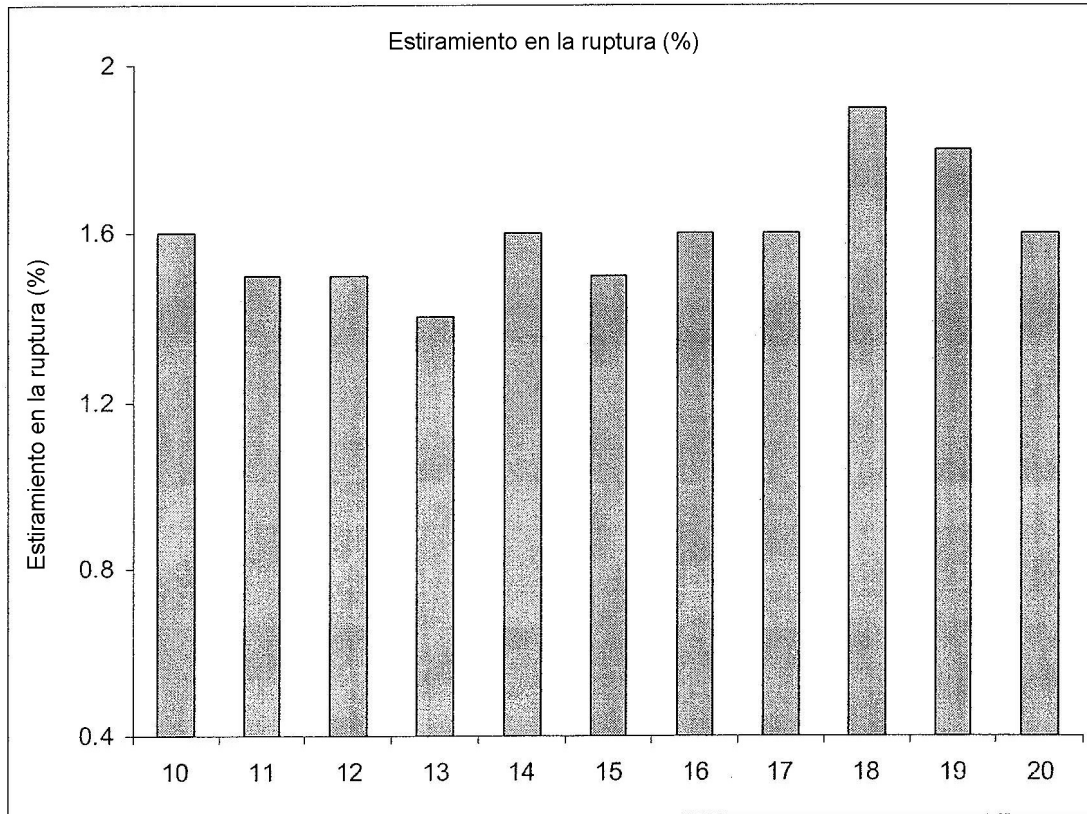
*Fig. 10*



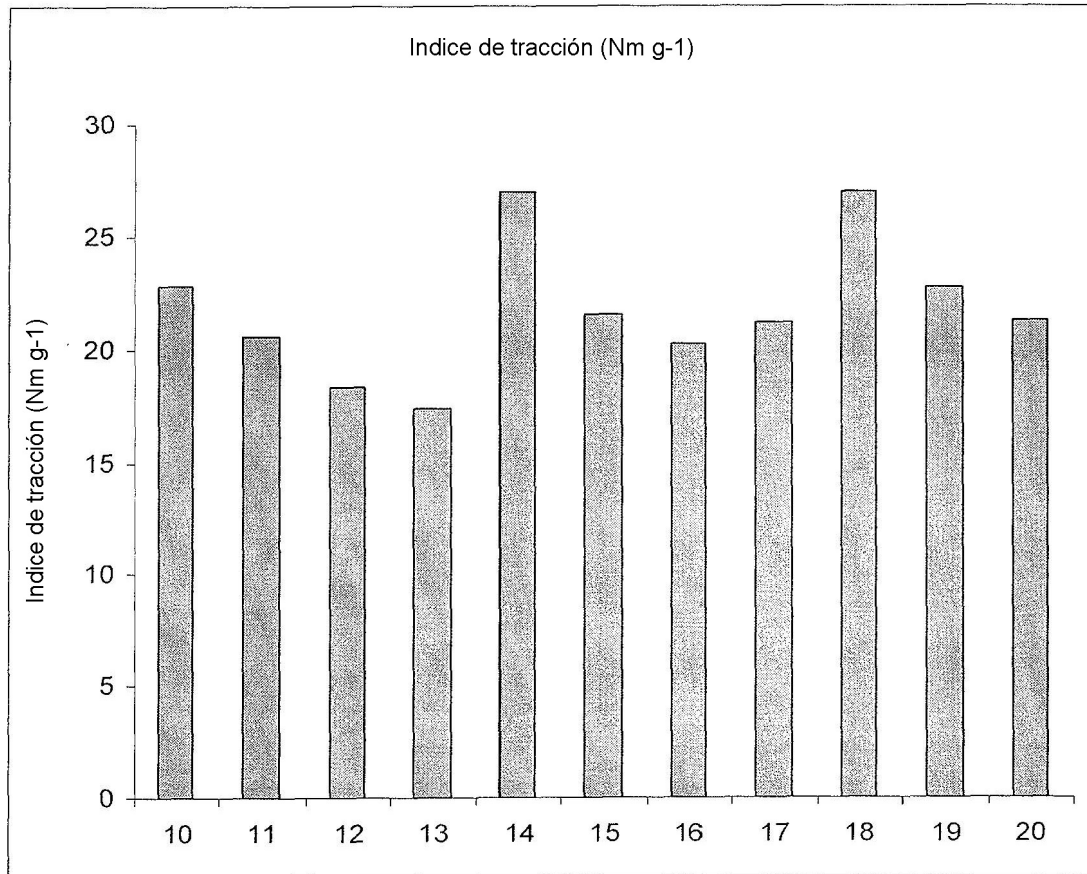
*Fig. 11*



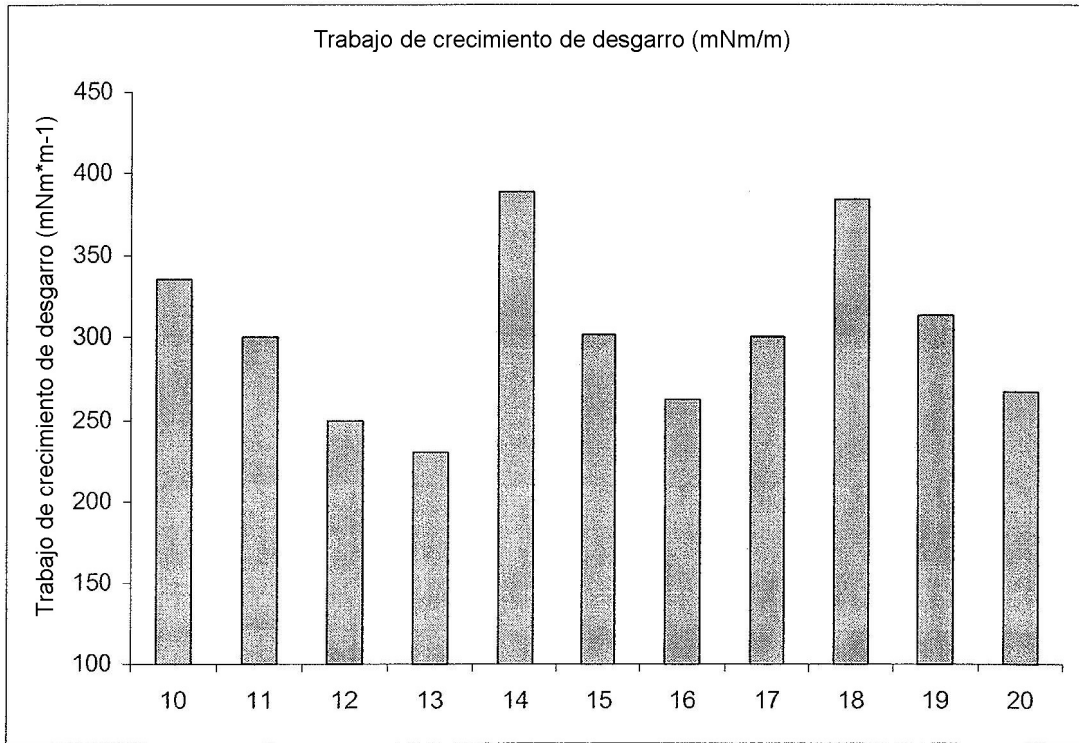
*Fig. 12*



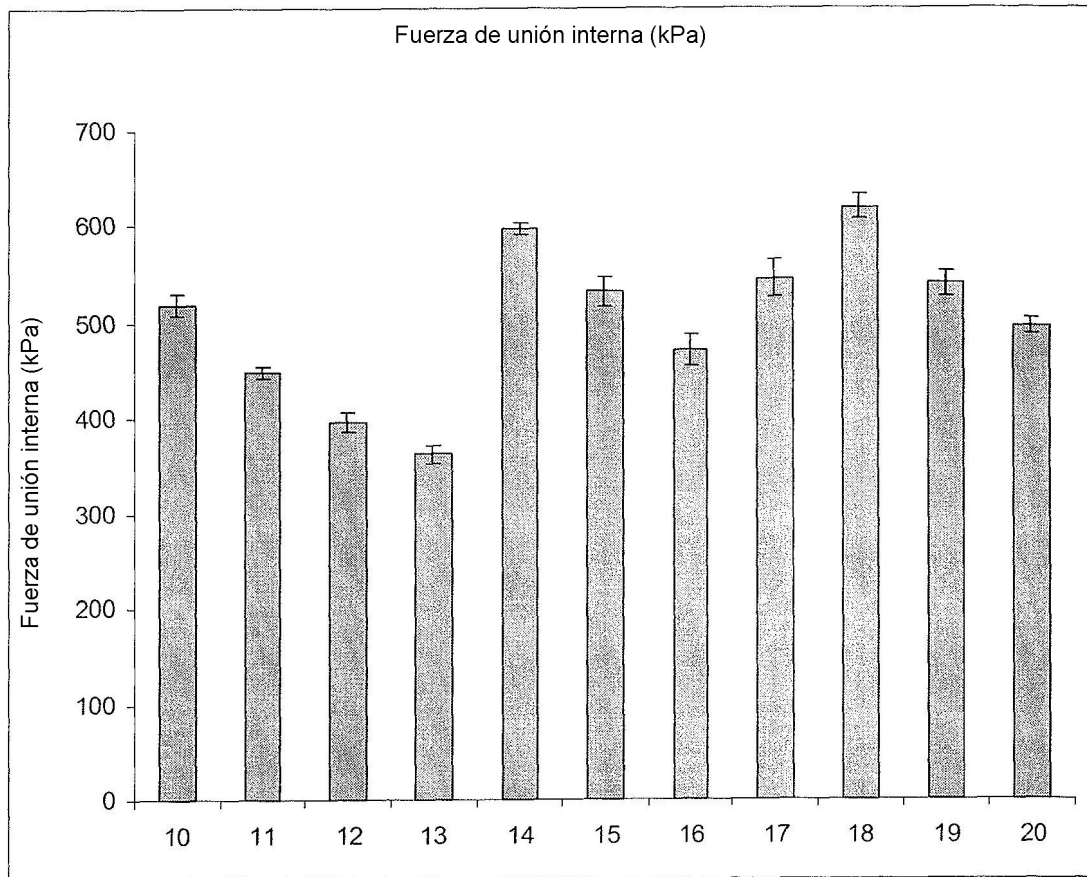
*Fig. 13*



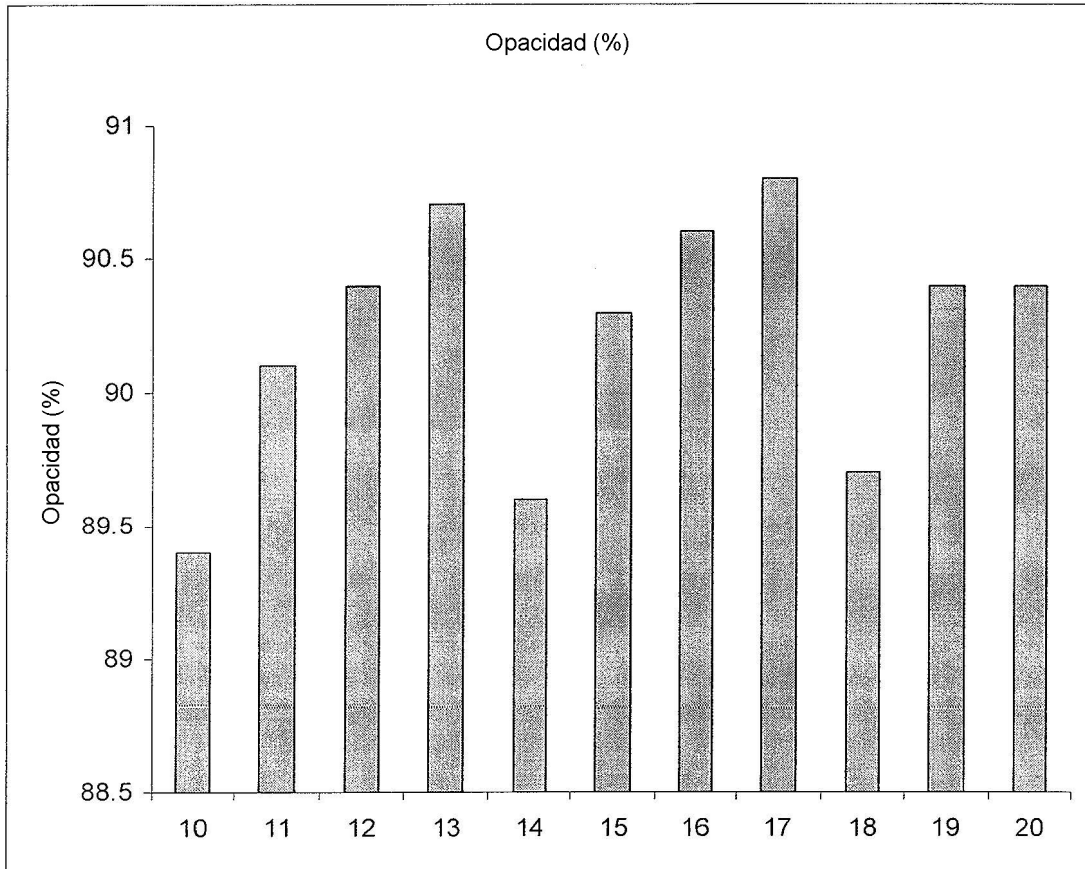
*Fig. 14*



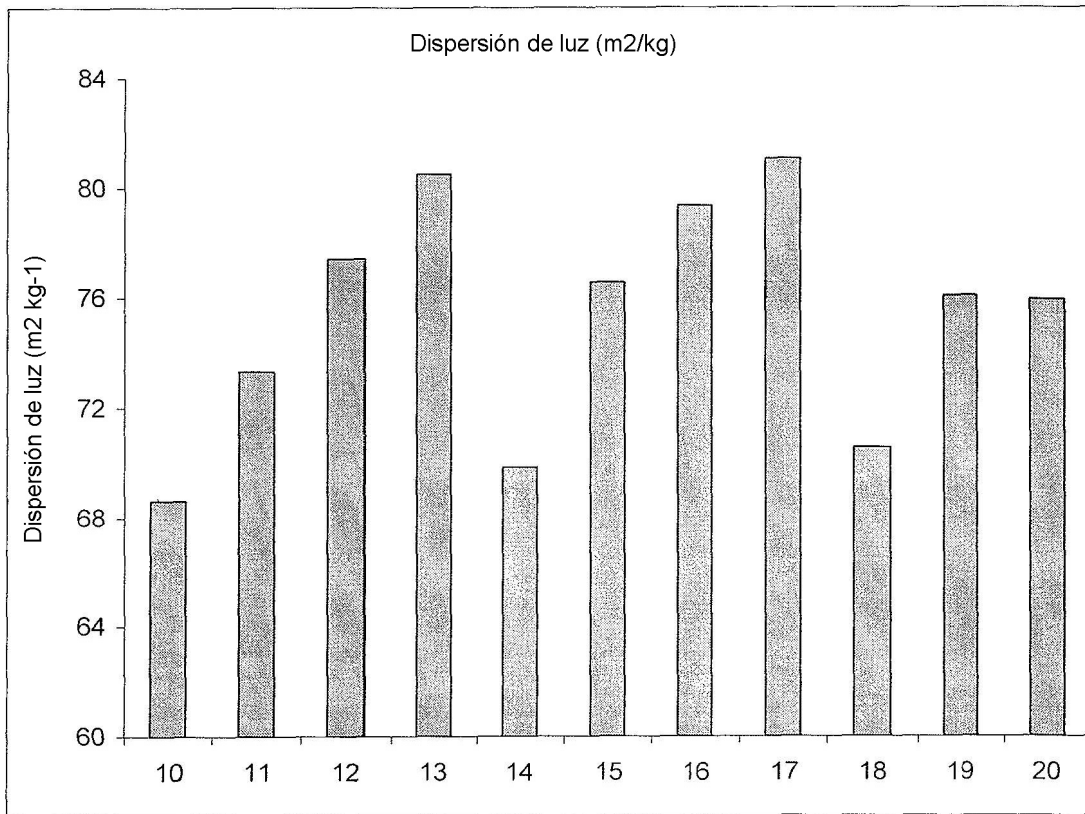
*Fig. 15*



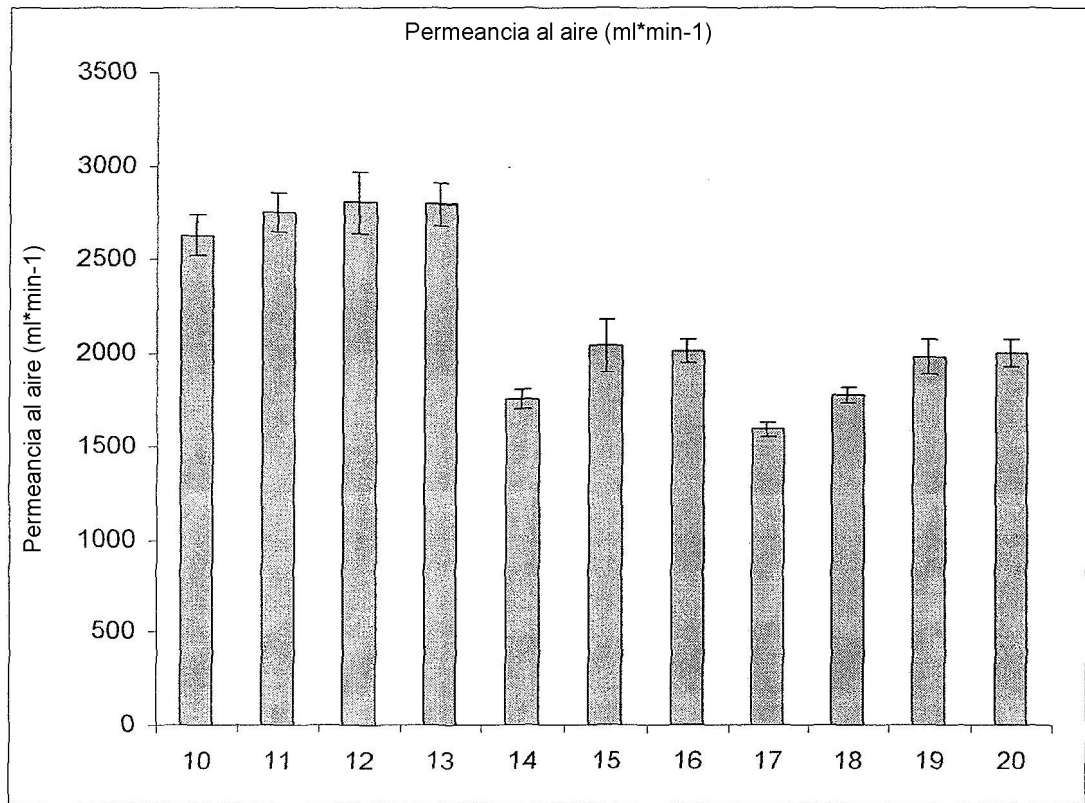
*Fig. 16*



*Fig. 17*



*Fig. 18*



*Fig. 19*

