

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 333**

51 Int. Cl.:

**D21H 11/18** (2006.01)

**C08B 15/04** (2006.01)

**D21H 17/63** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.12.2013 PCT/GB2013/053234**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.06.2014 WO14091212**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2013 E 13805491 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.08.2018 EP 2931970**

54 Título: **Composiciones derivadas de celulosa**

30 Prioridad:

**11.12.2012 GB 20122285**

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

**11.12.2018**

73 Titular/es:

**FIBERLEAN TECHNOLOGIES LIMITED  
Par Moor Centre, Par Moor Road  
Par, Cornwall PL24 2SQ, GB**

72 Inventor/es:

**HUSBAND, JOHN CLAUDE;  
PHIPPS, JONATHAN;  
HUGHES, ADRIAN;  
SVENDING, PER y  
SKUSE, DAVID ROBERT**

74 Agente/Representante:

**CAMPELLO ESTEBARANZ, Reyes**

ES 2 693 333 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

Composiciones derivadas de celulosa

### 5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a una composición que comprende celulosa microfibrilada y material particulado opcionalmente inorgánico, un proceso para fabricar la misma, y una composición de fabricación de papel y producto de papel que comprende dicha composición que comprende celulosa microfibrilada y material particulado inorgánico.

10

### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los materiales particulados inorgánicos, por ejemplo, un carbonato de metal alcalinotérreo (por ejemplo, carbonato de calcio) o caolín, se usan ampliamente en una serie de aplicaciones. Estas incluyen la producción de composiciones que contienen minerales, que se pueden usar en la fabricación de papel o en el revestimiento del papel. En los productos de papel, dichos rellenos se añaden típicamente para reemplazar una porción de otros componentes más costosos del producto de papel. También se pueden añadir rellenos con el objetivo de modificar los requisitos físicos, mecánicos y/u ópticos de los productos de papel. Claramente, cuanto mayor sea la cantidad de relleno que se puede incluir, mayor será el potencial de ahorro de costes. Sin embargo, la cantidad de relleno añadido y el ahorro de costes asociados deben compararse con los requisitos físicos, mecánicos y ópticos del producto de papel final. Por lo tanto, existe una necesidad continua de desarrollar rellenos para papel que puedan usarse a un alto nivel de carga sin afectar adversamente a los requisitos físicos, mecánicos y/u ópticos de los productos de papel. También existe la necesidad de desarrollar métodos para preparar dichos rellenos de forma económica.

25

La presente invención pretende proporcionar rellenos alternativos y/o mejorados para productos de papel que pueden incorporarse en el producto de papel a niveles de carga relativamente altos mientras se mantienen o incluso se mejoran las propiedades físicas, mecánicas y/u ópticas del producto de papel. La presente invención también pretende proporcionar un método económico para preparar dichos rellenos.

30

Además, la presente invención trata de abordar el problema de preparar celulosa microfibrilada de forma económica a escala industrial. Los métodos actuales para microfibrillar material celulósico requieren cantidades relativamente altas de energía debido en parte a la viscosidad relativamente alta del material de partida y el producto microfibrilado.

35

### RESUMEN DE LA INVENCION

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición que comprende celulosa microfibrilada y material particulado opcionalmente inorgánico, en el que dicha composición comprende: (i) no más del 2,0% en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas inferior a 10 nm, basado en el peso total del material celulósico en la composición, y (ii) no más del 20% en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas de menos de 100 nm, basado en el peso total de material celulósico en la composición. En ciertas formas de realización, la composición comprende material particulado inorgánico.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de fabricación de papel que comprende la composición de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención.

De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un producto de papel, en el que el producto de papel (i) comprende la composición de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, o (ii) se obtiene de la composición de fabricación de papel de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención.

De acuerdo con un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para hacer una composición de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, que comprende microfibrillar un sustrato fibroso que comprende celulosa en presencia de un medio de molienda, y opcionalmente en presencia de un material particulado inorgánico, en el que la entrada de energía durante el proceso de microfibrilación está entre 500 y 10.000 kWh por tonelada de sustrato fibroso que comprende celulosa (kWh/t), por ejemplo, entre 1250 y 10.000 kWh/t o, por ejemplo, entre 1750 y 4000 kWh/t, para obtener una composición que comprende celulosa microfibrilada y material particulado opcionalmente inorgánico, en el que dicha composición comprende: (i) no más del 2,0% en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas inferior a 10 nm, basado en el peso total del material

55

celulósico en la composición, y (ii) no más del 20% en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas de menos de 100 nm, basado en el peso total de material celulósico en la composición.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

5

*Composición que comprende celulosa microfibrilada y material particulado opcionalmente inorgánico*

La composición comprende: (i) no más del 2,0% en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas inferior a 10 nm, basado en el peso total de la composición, y (ii) no más del 20% en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas de menos de 100 nm, basado en el peso total de la composición.

El diámetro de fibrilla de las fibrillas de celulosa, y la cantidad de las mismas, se puede determinar de acuerdo con el siguiente método. La composición que comprende celulosa microfibrilada y material particulado inorgánico se diluye con agua destilada y se filtra a través de una membrana Cyclopore (RTM), disponible en Whatman. La membrana está hecha de policarbonato, con un tamaño de poro de 0,4  $\mu\text{m}$  y un diámetro de 13 mm. El número de catálogo del fabricante es 7060-1304. La muestra se retiene en la membrana. Una parte de esta membrana se fija a una espiga de aluminio con un diámetro de 12,5 mm. Luego, la espiga se coloca en una máquina de revestimiento por pulverización Polaron SC7640 y se pulveriza con oro durante 90 segundos. La espiga de muestra se analiza en un microscopio JEOL 6700F FESEM con dos aumentos. Se registran al menos 20 imágenes con un aumento de 5000x y 150.000x para permitir la cuantificación de la distribución del diámetro de fibrilla. Estas imágenes se muestran entonces en una plataforma de software de análisis de imágenes (NIS-Elements de Nikon) y los diámetros de fibrillas individuales se miden y se registran. No se permite el revestimiento de oro pulverizado en las fibras. La distribución numérica resultante se convierte en una distribución de peso al suponer que todas las fibrillas son cilíndricas y de igual longitud.

25

El diámetro de fibrilla  $d_{50}$  es el diámetro medio de fibrilla en peso.

En ciertas formas de realización, la composición comprende no más de aproximadamente el 1,9% en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas inferior a 10 nm, por ejemplo, no más de aproximadamente el 1,8% en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas de menos de 10 nm, o no más de aproximadamente el 1,7 % en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas inferior a 10 nm, o no más de aproximadamente el 1,6% en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas inferior a 10 nm, o no más de aproximadamente el 1,5% en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas inferior a 10 nm, o no más de aproximadamente el 1,4% en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas inferior a 10 nm, o no más de aproximadamente el 1,3% en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas inferior a 10 nm, o no más de aproximadamente el 1,2% en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas inferior a 10 nm, o no más de aproximadamente el 1,1% en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas de menos de 10 nm. En ciertas formas de realización, la composición comprende no más de aproximadamente el 19 % en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas de menos de 100 nm, por ejemplo, no más de aproximadamente 18 % en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas de menos de 100 nm, o no más de aproximadamente 17 % en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas de menos de 100 nm, o no más de aproximadamente 16 % en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas de menos de 100 nm.

En ciertas formas de realización, la composición comprende: (i) no más de aproximadamente el 1,5 % en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas de menos de 10 nm, y (ii) no más de aproximadamente el 15 % en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas de menos de 100 nm. En ciertas formas de realización, la composición comprende no más de aproximadamente el 1,4 % en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas de menos de 10 nm, por ejemplo, no más de aproximadamente el 1,3 % en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas de menos de 10 nm, o no más de aproximadamente el 1,2 % en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas de menos de 10 nm, o no más de aproximadamente el 1,1 % en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas de menos de 10 nm. En ciertas formas de realización, la composición comprende no más de aproximadamente el 14 % en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas de menos de 100 nm, por ejemplo, no más de aproximadamente el 13 % en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas de menos de 100 nm, o no más de aproximadamente el 12 % en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas de menos de 100 nm, o no más de aproximadamente el 11 % en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas de menos de 100 nm, o no más de aproximadamente el 10 % en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas de menos de 100 nm

En ciertas formas de realización, la composición comprende no más de aproximadamente el 1,0 % en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas de menos de 10 nm.

- 5 En ciertas formas de realización, la composición comprende al menos aproximadamente el 0,25 % en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas de menos de 10 nm, por ejemplo, al menos aproximadamente el 0,50 % en peso de fibras de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas de menos de 10 nm, o al menos aproximadamente el 0,75 % en peso de fibras de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas de menos de 10 nm. En ciertas formas de realización, la composición comprende al menos aproximadamente el 2,0 % en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas de menos de 100 nm, por ejemplo, al menos aproximadamente el 5,0 % en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas de menos de 100 nm, o al menos aproximadamente el 7,0 % en peso, o al menos aproximadamente el 10 % en peso, o al menos aproximadamente el 12 % en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas de menos de 100 nm.
- 10
- 15 En ciertas formas de realización, la composición está sustancialmente libre de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas de menos de 10 nm. Por "sustancialmente libre" se entiende que la cantidad de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas de menos de 10 nm es tan pequeña que la cantidad no se puede cuantificar utilizando el método de medición descrito en el presente documento.
- 20 En base al método medido descrito anteriormente, las fibrillas de celulosa pueden tener un diámetro de fibrillas  $d_{50}$  de aproximadamente 100 a 700 nm, basado en el peso total de material celulósico en la composición. En ciertas formas de realización, el diámetro de fibrillas  $d_{50}$  puede ser de aproximadamente 120 a aproximadamente 600 nm, por ejemplo, de aproximadamente 140 a aproximadamente 500 nm, o de aproximadamente 160 a 450 nm, o de aproximadamente 180 a aproximadamente 400 nm, o de aproximadamente 200 a aproximadamente 350 nm, o de aproximadamente 200 a aproximadamente 300 nm, o de aproximadamente 250 a aproximadamente 300 nm.
- 25

**- fuente de celulosa**

La celulosa microfibrilada puede derivarse de cualquier fuente adecuada, como se describe en detalle más adelante en "Proceso de microfibrilación".

30

**- el material particulado inorgánico**

El material particulado inorgánico puede ser, por ejemplo, un carbonato o sulfato de metal alcalinotérreo, tal como carbonato de calcio, carbonato de magnesio, dolomita, yeso, una arcilla kandita hidratada tal como caolín, halloysita o arcilla esférica, una arcilla kandita (calcinada) anhidra, tal como metacaolín o caolín totalmente calcinado, talco, mica, perlita o tierra de diatomeas, o hidróxido de magnesio, o trihidrato de aluminio, o combinaciones de los mismos.

35

40 En ciertas formas de realización, el material particulado inorgánico comprende o es carbonato de calcio. En lo sucesivo, la invención puede tender a analizarse en términos de carbonato cálcico, y en relación con aspectos en los que el carbonato cálcico se procesa y/o trata. La invención no debe interpretarse como limitada a tales formas de realización.

45 El carbonato de calcio particulado usado en la presente invención se puede obtener a partir de una fuente natural mediante trituración. El carbonato cálcico molido (GCC) se obtiene típicamente triturando y luego moliendo una fuente mineral tal como tiza, mármol o piedra caliza, que puede ir seguida de una etapa de clasificación del tamaño de partícula, para obtener un producto que tenga el grado deseado de finura. También se pueden usar otras técnicas tales como blanqueo, flotación y separación magnética para obtener un producto que tenga el grado deseado de finura y/o color. El material sólido particulado se puede triturar de forma autógena, es decir, por atrición entre las partículas del propio material sólido, o, como alternativa, en presencia de un medio de trituración particulado que comprende partículas de un material diferente del carbonato de calcio a triturar. Estos procesos pueden realizarse con o sin la presencia de un dispersante y biocidas, que pueden añadirse en cualquier etapa del proceso.

50

55 El carbonato de calcio precipitado (PCC) se puede usar como la fuente de carbonato de calcio particulado en la presente invención, y se puede producir mediante cualquiera de los métodos conocidos disponibles en la técnica. La Norma TAPPI Serie N° 30, "Paper Coating Pigments", páginas 34-35 describe los tres procesos comerciales principales para preparar carbonato de calcio precipitado que es adecuado para su uso en la preparación de

productos para su uso en la industria del papel, pero también se puede usar en la práctica de la presente invención. En los tres procesos, un material de alimentación de carbonato de calcio, tal como piedra caliza, primero se calcina para producir cal viva, y la cal viva se apaga luego en agua para producir hidróxido de calcio o leche de cal. En el primer proceso, la leche de cal se carbonata directamente con dióxido de carbono gaseoso. Este proceso tiene la  
 5 ventaja de que no se forma ningún subproducto, y es relativamente fácil controlar las propiedades y la pureza del producto de carbonato de calcio. En el segundo proceso, la leche de cal se pone en contacto con la ceniza de sosa para producir, por doble descomposición, un precipitado de carbonato de calcio y una solución de hidróxido de sodio. El hidróxido de sodio puede separarse sustancialmente por completo del carbonato de calcio si este proceso se usa comercialmente. En el tercer proceso comercial principal, la leche de cal se pone en contacto primero con  
 10 cloruro de amonio para dar una solución de cloruro de calcio y gas amoniacado. Después, la solución de cloruro de calcio se pone en contacto con la ceniza de sosa para producir por doble descomposición carbonato de calcio precipitado y una solución de cloruro de sodio. Los cristales se pueden producir en una diversidad de formas y tamaños diferentes, dependiendo del proceso de reacción específico que se use. Las tres formas principales de cristales PCC son aragonita, romboédrica y escalenoédrica, todas las cuales son adecuadas para su uso en la  
 15 presente invención, incluyendo mezclas de las mismas.

La molienda en húmedo de carbonato de calcio implica la formación de una suspensión acuosa de carbonato de calcio que luego puede molerse, opcionalmente en presencia de un agente dispersante adecuado. Se puede hacer referencia, por ejemplo, al documento EP-A-614948 (cuyo contenido se incorpora por referencia en su totalidad)  
 20 para obtener más información sobre la molienda en húmedo de carbonato de calcio.

En algunas circunstancias, pueden incluirse adiciones menores de otros minerales, por ejemplo, también podrían estar presentes uno o más de caolín, caolín calcinado, wollastonita, bauxita, talco o mica.

25 Cuando el material particulado inorgánico se obtiene a partir de fuentes naturales, es posible que algunas impurezas minerales contaminen el material triturado. Por ejemplo, el carbonato de calcio de origen natural puede estar presente junto con otros minerales. Por lo tanto, en algunas formas de realización, el material particulado inorgánico incluye una cantidad de impurezas. En general, sin embargo, el material particulado inorgánico usado en la invención contendrá menos de aproximadamente el 5% en peso, preferiblemente menos de aproximadamente el 1%  
 30 en peso, de otras impurezas minerales.

El material particulado inorgánico puede tener una distribución del tamaño de partícula de tal forma que al menos aproximadamente el 10% en peso, por ejemplo, al menos aproximadamente el 20% en peso, por ejemplo, al menos aproximadamente el 30% en peso, por ejemplo, al menos aproximadamente el 40% en peso, por ejemplo, al menos  
 35 aproximadamente el 50% en peso, por ejemplo, al menos aproximadamente el 60% en peso, por ejemplo, al menos aproximadamente el 70% en peso, por ejemplo, al menos aproximadamente el 80% en peso, por ejemplo, al menos aproximadamente el 90% en peso, por ejemplo, al menos aproximadamente el 95% en peso o, por ejemplo, aproximadamente el 100% de las partículas tengan un e.s.d de menos de 2  $\mu\text{m}$ .

40 En ciertas formas de realización, al menos aproximadamente el 50 % en peso de las partículas tienen un e.s.d. de menos de 2  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, al menos aproximadamente el 55 % en peso de las partículas tienen un e.s.d. de menos de 2  $\mu\text{m}$ , o al menos aproximadamente el 60 % en peso de las partículas tienen un e.s.d. de menos de 2  $\mu\text{m}$ .

A menos que se indique de otro modo, las propiedades de tamaño de partícula a las que se hace referencia en el  
 45 presente documento para los materiales particulados inorgánicos se miden de una manera bien conocida por sedimentación del material particulado en una condición completamente dispersa en un medio acuoso usando una máquina Sedigraph 5100 suministrada por Micromeritics Instruments Corporation, Norcross, Georgia, Estados Unidos (Sitio web: [www.micromeritics.com](http://www.micromeritics.com)), denominada en el presente documento "unidad Micromeritics Sedigraph 5100". Dicha máquina proporciona medidas y un gráfico del porcentaje acumulativo en peso de partículas que tienen  
 50 un tamaño, al que se hace referencia en la técnica como el "diámetro esférico equivalente" (e.s.d), menor que los valores dados de e.s.d. El tamaño de partícula medio  $d_{50}$  es el valor determinado de esta manera de la partícula e.s.d en la que hay un 50% en peso de las partículas que tienen un diámetro esférico equivalente menor que el valor de  $d_{50}$ .

55 Como alternativa, cuando se indica, las propiedades de tamaño de partícula a las que se hace referencia en el presente documento para los materiales particulados inorgánicos se miden por el método convencional bien conocido empleado en la técnica de dispersión de luz láser, usando una máquina Malvern Mastersizer S proporcionada por Malvern Instruments Ltd (o por otros métodos que dan esencialmente el mismo resultado). En la técnica de dispersión de luz láser, el tamaño de las partículas en polvos, suspensiones y emulsiones se puede medir

usando la difracción de un rayo láser, basado en una aplicación de la teoría de Mie. Dicha máquina proporciona medidas y un gráfico del porcentaje acumulativo en volumen de partículas que tienen un tamaño, al que se hace referencia en la técnica como el "diámetro esférico equivalente" (e.s.d), menor que los valores dados de e.s.d. El tamaño de partícula medio  $d_{50}$  es el valor determinado de esta manera de la partícula e.s.d en la que hay un 50% en volumen de las partículas que tienen un diámetro esférico equivalente menor que el valor de  $d_{50}$ .

Por lo tanto, en otra forma de realización, el material particulado inorgánico puede tener una distribución del tamaño de partícula, según se mide por el método convencional bien conocido empleado en la técnica de la dispersión de luz láser, de tal forma que al menos aproximadamente el 10% en volumen, por ejemplo, al menos aproximadamente el 20% en volumen, por ejemplo, al menos aproximadamente el 30% en volumen, por ejemplo, al menos aproximadamente el 40% en volumen, por ejemplo, al menos aproximadamente el 50% en volumen, por ejemplo, al menos aproximadamente el 60% en volumen, por ejemplo, al menos aproximadamente el 70% en volumen, por ejemplo, al menos aproximadamente el 80% en volumen, por ejemplo, al menos aproximadamente el 90% en volumen, por ejemplo, al menos aproximadamente el 95% en volumen, o por ejemplo, aproximadamente el 100% en volumen de las partículas tienen un e.s.d de menos de  $2\mu\text{m}$ .

En ciertas formas de realización, al menos aproximadamente el 50 % en volumen de las partículas tienen una e.s.d. de menos de  $2\mu\text{m}$ , por ejemplo, al menos aproximadamente el 55 % en volumen de las partículas tienen una e.s.d. de menos de  $2\mu\text{m}$ , o al menos aproximadamente el 60 % en volumen de las partículas tienen una e.s.d. de menos de  $2\mu\text{m}$ .

Los detalles del procedimiento que pueden usarse para caracterizar las distribuciones de tamaños de partícula de mezclas de material particulado inorgánico y celulosa microfibrilada usando el método convencional bien conocido empleado en la técnica de la dispersión de luz láser se proporcionan a continuación.

Otro material particulado inorgánico preferido para su uso en el método de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención es la arcilla de caolín. En lo sucesivo, esta sección de la memoria descriptiva puede ser analizada en términos de caolín, y en relación con aspectos en los que el caolín se procesa y/o se trata. La invención no debe interpretarse como limitada a tales formas de realización. Por lo tanto, en algunas formas de realización, el caolín se usa en una forma no procesada.

La arcilla de caolín usada en esta invención puede ser un material procesado derivado de una fuente natural, concretamente mineral de arcilla de caolín natural en bruto. La arcilla de caolín procesada puede contener típicamente al menos aproximadamente el 50% en peso de caolinita. Por ejemplo, la mayoría de las arcillas de caolín procesadas comercialmente contienen más de aproximadamente el 75% en peso de caolinita y pueden contener más de aproximadamente el 90%, en algunos casos más de aproximadamente el 95% en peso de caolinita.

La arcilla de caolín usada en la presente invención se puede preparar a partir del mineral de caolín natural en bruto por uno o más procesos diferentes que son bien conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo, por etapas conocidas de refinado o beneficiado.

Por ejemplo, el mineral de arcilla puede blanquearse con un agente blanqueador reductor, tal como hidrosulfito de sodio. Si se usa hidrosulfito de sodio, el mineral de arcilla blanqueado puede opcionalmente deshidratarse, y opcionalmente lavarse y nuevamente opcionalmente deshidratarse, después de la etapa de blanqueamiento con hidrosulfito de sodio.

El mineral de arcilla se puede tratar para eliminar impurezas, por ejemplo, mediante técnicas de floculación, flotación o separación magnética bien conocidas en la técnica. Como alternativa, el mineral de arcilla utilizado en el primer aspecto de la invención puede no tratarse en forma de un sólido o como una suspensión acuosa.

El proceso para preparar la arcilla de caolín en partículas usada en la presente invención también puede incluir una o más etapas de conminución, por ejemplo, trituración o molienda. La conminución ligera de un caolín grueso se usa para proporcionar una deslaminación adecuada de la misma. La conminución se puede llevar a cabo mediante el uso de perlas o gránulos de un auxiliar de trituración o molienda de plástico (por ejemplo, nylon), arena o cerámica. El caolín grueso puede refinarse para eliminar las impurezas y mejorar las propiedades físicas usando procedimientos bien conocidos. La arcilla de caolín se puede tratar mediante un procedimiento conocido de clasificación del tamaño de partícula, por ejemplo, cribado y centrifugación (o ambos), para obtener partículas que tengan un valor de  $d_{50}$  deseado o una distribución de tamaño de partículas.

Las cantidades relativas de material particulado inorgánico y material celulósico, incluida la celulosa microfibrilada, en la composición pueden variar en una relación de aproximadamente 99,5:0,5 a aproximadamente 0,5:99,5, basado en el peso seco de material particulado inorgánico y material celulósico, por ejemplo, una relación de 5 aproximadamente 99,5:0,5 a aproximadamente 50:50 basado en el peso seco de material particulado inorgánico y material celulósico. Por ejemplo, la relación de la cantidad de material particulado inorgánico y material celulósico puede ser de aproximadamente 99,5:0,5 a aproximadamente 70:30. En ciertas formas de realización, la relación del material particulado inorgánico con respecto al material celulósico es aproximadamente 80:20, por ejemplo, aproximadamente 85:15, o aproximadamente 90:10, o aproximadamente 91:9, o aproximadamente 92:8, o 10 aproximadamente 93:7, o aproximadamente 94:6, o aproximadamente 95:5, o aproximadamente 96:4, o aproximadamente 97:3, o aproximadamente 98:2, o aproximadamente 99:1.

En ciertas formas de realización, la composición del primer aspecto de la presente invención está en forma de una suspensión acuosa, lodo o sedimento.

15 En cierta forma de realización, la composición del primer aspecto de la presente invención puede comprender hasta aproximadamente el 80 % en peso de agua, por ejemplo hasta aproximadamente el 75 % de agua, o hasta aproximadamente el 70 %, o hasta aproximadamente el 65 % en peso de agua, o hasta aproximadamente el 60 % en peso de agua, o hasta aproximadamente el 55 % en peso de agua, o hasta aproximadamente el 50 % en peso de agua, o hasta aproximadamente el 45 % en peso de agua, o hasta aproximadamente el 40 % en peso de agua, o hasta aproximadamente el 35 % en peso de agua, o hasta aproximadamente el 30 % en peso de agua, o hasta aproximadamente el 25 % en peso de agua.

25 En ciertas formas de realización, la composición comprende de aproximadamente el 50 a aproximadamente el 70 % en peso de agua, por ejemplo, de aproximadamente el 55 a aproximadamente el 65 % en peso de agua, o de aproximadamente el 60 a aproximadamente el 70 % en peso de agua, o de aproximadamente el 60 a aproximadamente el 65 % en peso de agua, o de aproximadamente el 65 a aproximadamente el 70 % en peso de agua.

30 En ciertas formas de realización, la composición de la presente invención puede tener una viscosidad Brookfield Brookfield (a 10 rpm) de aproximadamente 500 a 12.000 MPa.s, por ejemplo, de aproximadamente 500 a aproximadamente 10.000 MPa.s, o de aproximadamente 1000 a 10.000 MPa.s, o de aproximadamente 2000 a 10.000 MPa.s, o de aproximadamente 3000 a 10.000 MPa.s, o de aproximadamente 4000 a 10.000 MPa.s, o de aproximadamente 5000 a 10.000 MPa.s, o de aproximadamente 6000 a 10.000 MPa.s, o de aproximadamente 6500 a 10.000 MPa.s, o de aproximadamente 7000 a 10.000 MPa.s, o de aproximadamente 7000 a 9.500 MPa.s o de 35 aproximadamente 8000 a 10.000 MPa.s, o de aproximadamente 8000 a 9500 MPa.s, o de aproximadamente 8000 a 9.000 MPa.s.

40 La viscosidad Brookfield se determina de acuerdo con el siguiente procedimiento. Una muestra de la composición, por ejemplo, el producto del triturador se diluye con suficiente agua para proporcionar un contenido de fibra del 1,5% en peso. Después, la muestra diluida se mezcla bien y se mide su viscosidad usando un viscosímetro Brookfield R.V. (husillo N.º 4) a 10 rpm. La lectura se toma después de 15 segundos para permitir que la muestra se estabilice.

45 La composición puede comprender otros aditivos opcionales incluyendo, pero sin limitación, dispersante, biocida, auxiliares de suspensión, sal o sales y otros aditivos, por ejemplo, almidón o carboximetil celulosa o polímeros, que pueden facilitar la interacción de partículas minerales y fibras.

### **Proceso de microfibrilación**

50 En ciertas formas de realización, la composición que comprende celulosa microfibrilada se puede obtener mediante un proceso que comprende microfibrilar un sustrato fibroso que comprende celulosa en presencia de un medio de trituración.

55 En ciertas formas de realización, la composición comprende celulosa microfibrilada y material particulado inorgánico y la composición puede obtenerse por un proceso que comprende la microfibrilación de un sustrato fibroso que comprende celulosa en presencia de dicho material particulado inorgánico y un medio de trituración.

La entrada total de energía durante el proceso de microfibrilación está entre aproximadamente 500 y 20.000 kWh por tonelada (kWh/t) de fibra seca en el sustrato fibroso que comprende celulosa, por ejemplo, entre

aproximadamente 1000 y 15.000 kWh/t, o entre aproximadamente 1250 y 10.000 kWh/t, o entre aproximadamente 1250 y 7500 kWh/t, o entre aproximadamente 1250 y 5000 kWh/t, o entre aproximadamente 1250 y 4000 kWh/t, o entre aproximadamente 1500 y 3500 kWh/t, o entre aproximadamente 1750 y 3000 kWh/t, o entre aproximadamente 2000 y 2750 kWh/t, o entre aproximadamente 2250 y 2750 kWh/t, o entre aproximadamente 2300 y 2700 kWh/t, o entre aproximadamente 2400 y 2600 kWh/t, o entre aproximadamente 2450 y 2550 de fibra seca en el sustrato fibroso que comprende celulosa.

Por "microfibrilar" se entiende un proceso en el que las microfibrillas de celulosa se liberan o liberan parcialmente como especies individuales o como pequeños agregados en comparación con las fibras de la pulpa pre-microfibrilada. Las fibras de celulosa típicas (es decir, pulpa pre-microfibrilada) adecuadas para su uso en la fabricación de papel incluyen agregados más grandes de cientos o miles de fibrillas de celulosa individuales. Por microfibrilación de la celulosa, se imparten características y propiedades particulares, incluyendo las características y propiedades descritas en el presente documento, a la celulosa microfibrilada y a las composiciones que comprenden la celulosa microfibrilada.

La Publicación de Patente WO2012/006308 también analiza la preparación de composiciones, tales como composiciones de papel que comprenden celulosa microfibrilada y material particulado inorgánico. La presente invención busca mejorar las propiedades de las composiciones que comprenden celulosa microfibrilada.

Ventajosamente, los presentes inventores han encontrado sorprendentemente que puede lograrse un equilibrio entre la entrada de energía total (incluidas las consideraciones de coste y medioambientales) y un producto microfibrilado que tiene propiedades físicas y mecánicas útiles. Es decir, aunque son deseables las investigaciones anteriores que pueden tener composiciones indicadas que tienen un contenido relativamente alto (por ejemplo, al menos el 40% en peso) de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas muy pequeño (por ejemplo, menos de 10 nm), los presentes inventores han encontrado que es posible obtener especies microfibriladas que tienen propiedades útiles pero con cantidades relativamente bajas de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas muy pequeño y sin tener que procesar necesariamente el material de partida de la pulpa en entradas energéticas que son costosos y ambientalmente prohibitivos.

En ciertas formas de realización, la composición que comprende celulosa microfibrilada y material particulado opcionalmente inorgánico comprende no más de aproximadamente el 1,5% en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas de menos de 10 nm y no más de aproximadamente el 15% en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas de menos de 100 nm, y se pueden obtener mediante un proceso como el descrito anteriormente en el que la energía total durante el proceso de microfibrilación está entre aproximadamente 2300 y 2700 kWh/t de fibra seca en el sustrato fibroso que comprende celulosa, por ejemplo, entre aproximadamente 2400 y 2600 kWh/t de fibra seca en el sustrato fibroso que comprende celulosa, o entre aproximadamente 2450 y 2550 kWh/t de fibra seca en el sustrato fibroso que comprende celulosa.

La microfibrilación se lleva a cabo en presencia de un medio de trituración que actúa para promover la microfibrilación de la celulosa pre-microfibrilada. Además, cuando está presente, el material particulado inorgánico puede actuar como un agente de microfibrilación, es decir, el material de partida de celulosa se puede microfibrilar con una entrada de energía relativamente inferior cuando se procesa conjuntamente, por ejemplo, se tritura conjuntamente, en presencia de un material particulado inorgánico.

El sustrato fibroso que comprende celulosa puede derivarse de cualquier fuente adecuada, tal como madera, hierbas (por ejemplo, caña de azúcar, bambú) o trapos (por ejemplo, desechos textiles, algodón, cáñamo o lino). El sustrato fibroso que comprende celulosa puede estar en forma de una pulpa (es decir, una suspensión de fibras de celulosa en agua), que se puede preparar mediante cualquier tratamiento químico o mecánico adecuado, o combinación de los mismos. Por ejemplo, la pulpa puede ser una pulpa química, o una pulpa quimiotermomecánica, o una pulpa mecánica, o una pulpa reciclada, o un desecho de papel, o una corriente de desperdicios de papel, o desperdicios de una fábrica de papel, o una combinación de los mismos. La pulpa de celulosa puede ser batida (por ejemplo en una batidora Valley) y/o refinada de otro modo (por ejemplo, procesamiento en un refinador cónico o de placas) a cualquier drenabilidad predeterminada, indicada en la técnica como drenabilidad estándar canadiense (CSF) en  $\text{cm}^3$ . CSF se refiere a un valor para la drenabilidad o tasa de drenaje de la pulpa medido por la tasa en que se puede drenar una suspensión de pulpa. Por ejemplo, la pulpa de celulosa puede tener una drenabilidad estándar canadiense de aproximadamente  $10 \text{ cm}^3$  o más antes de microfibrilarse. La pulpa de celulosa puede tener una CSF de aproximadamente  $700 \text{ cm}^3$  o menos, por ejemplo, igual o inferior a aproximadamente  $650 \text{ cm}^3$ , o igual o inferior a aproximadamente  $600 \text{ cm}^3$ , o igual o inferior a aproximadamente  $550 \text{ cm}^3$ , o igual o inferior a aproximadamente  $500 \text{ cm}^3$ , o igual o inferior a aproximadamente  $450 \text{ cm}^3$ , o igual o inferior a aproximadamente  $400 \text{ cm}^3$ , o igual o inferior a



aproximadamente 350 cm<sup>3</sup>, o igual o inferior a aproximadamente 300 cm<sup>3</sup>, o igual o inferior a aproximadamente 250 cm<sup>3</sup>, o igual o inferior a aproximadamente 200 cm<sup>3</sup>, o igual o inferior a aproximadamente 150 cm<sup>3</sup>, o igual o inferior a aproximadamente 100 cm<sup>3</sup>, o igual o inferior a aproximadamente 50 cm<sup>3</sup>. La pulpa de celulosa puede entonces deshidratarse por métodos bien conocidos en la técnica, por ejemplo, la pulpa puede filtrarse a través de un tamiz para obtener una lámina húmeda que comprende al menos aproximadamente el 10% de sólidos, por ejemplo, al menos aproximadamente el 15% de sólidos, o al menos aproximadamente el 20% de sólidos, o al menos aproximadamente el 30% de sólidos, o al menos aproximadamente el 40% de sólidos. La pulpa se puede utilizar en un estado no refinado, es decir sin ser batido o deshidratado, o refinado de otro modo.

10 El sustrato fibroso que comprende celulosa se puede añadir a un recipiente de trituración en un estado seco. Por ejemplo, se puede añadir un desecho papel seco directamente al recipiente de trituración. El entorno acuoso en el recipiente de trituración facilitará la formación de una pulpa.

La etapa de microfibrilación se puede llevar a cabo en cualquier aparato adecuado, incluyendo, pero sin limitación, un refinador. En una forma de realización, la etapa de microfibrilación se realiza en un recipiente de trituración en condiciones de trituración en húmedo. En otra forma de realización, la etapa de microfibrilación se lleva a cabo en un homogeneizador.

• **molienda en húmedo**

20 La molienda es un proceso de trituración por atrición en presencia de un medio de trituración particulado. Por medio de trituración se entiende un medio distinto del material particulado inorgánico que se tritura conjuntamente con el sustrato fibroso que comprende celulosa. Se entenderá que el medio de trituración se elimina después de la finalización de la trituración.

25 En ciertas formas de realización, el proceso de microfibrilación, por ejemplo, trituración, se lleva a cabo en ausencia de material particulado inorgánico triturable.

El medio de trituración particulado puede ser de un material natural o sintético. El medio de trituración puede comprender, por ejemplo, bolas, perlas o gránulos de cualquier material duro mineral, cerámico o metálico. Dichos materiales pueden incluir, por ejemplo, alúmina, zirconia, silicato de zirconio, silicato de aluminio, mullita o el material rico en mullita que se produce calcinando arcilla caolinítica a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 1300 °C a aproximadamente 1800 °C.

35 En cierta forma de realización, el medio de trituración particulado comprende partículas que tienen un diámetro promedio en el intervalo de aproximadamente 0,1 mm a aproximadamente 6,0 mm y, más preferiblemente, en el intervalo de aproximadamente 0,2 mm a aproximadamente 4,0 mm. El medio (o medios) de trituración puede estar presente en una cantidad de hasta aproximadamente el 70% en volumen de la carga. Los medios de trituración pueden estar presentes en una cantidad de al menos aproximadamente el 10% en volumen de la carga, por ejemplo, al menos aproximadamente el 20 % en volumen de la carga, o al menos aproximadamente el 30% en volumen de la carga, o al menos aproximadamente el 40 % en volumen de la carga, o al menos aproximadamente el 50% en volumen de la carga, o al menos aproximadamente el 60 % en volumen de la carga. En ciertas formas de realización, el medio de trituración está presente en una cantidad de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 70 % en volumen de la carga, por ejemplo, de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 60 % en volumen de la carga, por ejemplo, de aproximadamente el 45 a aproximadamente el 55 % en volumen de la carga.

Por "carga" se entiende la composición que es la alimentación suministrada al recipiente del triturador. La carga incluye agua, medios de trituración, sustrato fibroso que comprende celulosa y material particulado inorgánico, y cualquier otro aditivo opcional como se describe en el presente documento.

50 En ciertas formas de realización, el medio de trituración es un medio que comprende partículas que tienen un diámetro promedio en el intervalo de aproximadamente 0,5 mm a aproximadamente 6 mm, por ejemplo, de aproximadamente 1 mm a aproximadamente 6 mm, o aproximadamente 1 mm, o aproximadamente 2 mm, o aproximadamente 3 mm, o aproximadamente 4 mm, o aproximadamente 5 mm.

55 Los medios de trituración pueden tener una gravedad específica de al menos aproximadamente 2,5, por ejemplo, al menos aproximadamente 3, o al menos aproximadamente 3,5, o al menos aproximadamente 4,0, o al menos aproximadamente 4,5, o al menos aproximadamente 5,0, o al menos aproximadamente 5,5, o al menos aproximadamente 6,0.

En ciertas formas de realización, los medios de trituración comprenden partículas que tienen un diámetro promedio en el intervalo de aproximadamente 1 mm a aproximadamente 6 mm y tienen una gravedad específica de al menos aproximadamente 2,5.

5

En ciertas formas de realización, los medios de trituración comprenden partículas que tienen un diámetro promedio de aproximadamente 3 mm.

En una forma de realización, el tamaño medio de partícula ( $d_{50}$ ) del material particulado inorgánico se reduce durante el proceso de co-trituración. Por ejemplo, el  $d_{50}$  del material particulado inorgánico puede reducirse en al menos aproximadamente el 10% (según se mide por el método convencional bien conocido empleado en la técnica de dispersión de luz láser, usando una máquina Malvern Mastersizer S), por ejemplo, el  $d_{50}$  del material particulado inorgánico puede reducirse en al menos aproximadamente el 20%, o reducirse en al menos aproximadamente el 30%, o reducirse en al menos aproximadamente el 50%, o reducirse en al menos aproximadamente el 60%, o reducirse en al menos aproximadamente el 70%, o reducirse en al menos aproximadamente el 80%, o reducirse en al menos aproximadamente el 90%. Por ejemplo, un material particulado inorgánico que tiene un  $d_{50}$  de 2,5  $\mu\text{m}$  antes de la co-trituración y un  $d_{50}$  de 1,5  $\mu\text{m}$  después de la co-trituración se tendrá que someter una reducción del 40% en el tamaño de partícula. En ciertas formas de realización, el tamaño medio de partícula del material particulado inorgánico no se reduce significativamente durante el proceso de co-trituración. Por "no se reduce significativamente" se entiende que el  $d_{50}$  del material particulado inorgánico se reduce en menos de aproximadamente el 10%, por ejemplo, el  $d_{50}$  del material particulado inorgánico se reduce en menos de aproximadamente el 5% durante el proceso de co-trituración.

La trituración puede realizarse en un molino vertical o un molino horizontal.

25

En ciertas formas de realización, la trituración se realiza en un recipiente de trituración, tal como un molino de tambor (por ejemplo, de varillas, de bolas y autógeno), un molino agitado (por ejemplo, SAM o IsaMill), un molino de torre, un molino de medios agitados (SMD), o un recipiente de molienda que comprende placas de molienda paralelas giratorias entre las cuales se alimenta la alimentación a moler.

30

En una forma de realización, el recipiente de trituración es un molino vertical, por ejemplo, un molino agitado, o un molino de medios agitados, o un molino de torre.

El molino vertical puede comprender un tamiz por encima de una o más zonas de molienda. En una forma de realización, un tamiz está situado adyacente a una zona inactiva y/o un clasificador. El tamiz puede dimensionarse para separar los medios de trituración de la suspensión acuosa de producto que comprende celulosa microfibrilada y material particulado inorgánico y para mejorar la sedimentación de los medios de trituración.

En otra forma de realización, la trituración se realiza en una trituradora apantallada, por ejemplo, un molino de medios agitados. La trituradora apantallada puede comprender uno o más tamices dimensionados para separar la suspensión acuosa de producto que comprende celulosa microfibrilada y material particulado inorgánico.

En ciertas formas de realización, el sustrato fibroso que comprende celulosa y el material particulado inorgánico están presentes en el entorno acuoso con un contenido inicial de sólidos de al menos aproximadamente el 4% en peso, de los cuales al menos aproximadamente el 2% en peso es sustrato fibroso que comprende celulosa. El contenido inicial de sólidos puede ser al menos aproximadamente del 10% en peso, o al menos aproximadamente del 20% en peso, o al menos aproximadamente del 30% en peso, o al menos aproximadamente al menos del 40% en peso. Al menos aproximadamente el 5% en peso del contenido inicial de sólidos puede ser sustrato fibroso que comprende celulosa, por ejemplo, al menos aproximadamente el 10%, o al menos aproximadamente el 15%, o al menos aproximadamente el 20% en peso del contenido inicial de sólidos puede ser sustrato fibroso que comprende celulosa. Generalmente, las cantidades relativas de sustrato fibroso que comprende celulosa y material particulado inorgánico se seleccionan para obtener una composición que comprende celulosa microfibrilada y partículas inorgánicas de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

El proceso de trituración puede incluir una etapa de pre-trituración en la que el particulado inorgánico grueso se tritura en un recipiente de triturador hasta una distribución de tamaño de partícula predeterminada, después de lo cual el material fibroso que comprende celulosa se combina con el material particulado inorgánico pre-triturado y la trituración se continúa en el mismo o diferente recipiente de trituración hasta que se ha obtenido el nivel deseado de microfibrilación.

Dado que la suspensión del material a triturar puede ser de una viscosidad relativamente alta, se puede añadir un agente dispersante adecuado a la suspensión antes o durante la trituración. El agente dispersante puede ser, por ejemplo, un fosfato condensado soluble en agua, ácido polisilícico o una sal del mismo, o un polielectrolito, por ejemplo una sal soluble en agua de un poli(ácido acrílico) o de un poli(ácido metacrílico) que tiene un peso molecular promedio en número no superior a 80.000. La cantidad de agente dispersante utilizada generalmente estará en el intervalo del 0,1 al 2,0 % en peso, basándose en el peso del material sólido particulado inorgánico seco. La suspensión puede ser adecuadamente triturada a una temperatura en el intervalo de 4 °C a 100 °C.

10 Otros aditivos que se pueden incluir durante la etapa de microfibrilación incluyen: carboximetil celulosa, carboximetil celulosa anfótera, agentes oxidantes, 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo (TEMPO), derivados de TEMPO, y enzimas degradantes de la madera.

En ciertas formas de realización, el producto del proceso de co-trituración se trata para eliminar al menos una porción o sustancialmente toda el agua para formar un producto parcialmente seco o esencialmente completamente seco. Por ejemplo, al menos aproximadamente el 10 % en volumen, por ejemplo, al menos aproximadamente el 20% en volumen, o al menos aproximadamente el 30% en volumen, o al menos aproximadamente el 40% en volumen, o al menos aproximadamente el 50% en volumen, o al menos aproximadamente el 60% en volumen, o al menos aproximadamente el 70% en volumen, o al menos aproximadamente el 80 % en volumen, o al menos aproximadamente el 90% en volumen, o al menos aproximadamente el 100% en volumen de agua en el producto del proceso de co-trituración puede eliminarse. Se puede usar cualquier técnica adecuada para eliminar agua del producto, incluyendo, por ejemplo, mediante drenaje por gravedad o asistido por vacío, con o sin presión, o por evaporación, o por filtración, o mediante una combinación de estas técnicas. El producto parcialmente seco o esencialmente completamente seco comprenderá celulosa microfibrilada y material particulado inorgánico y cualquier otro aditivo opcional que pueda haberse añadido antes del secado. El producto parcialmente seco o esencialmente completamente seco puede almacenarse o envasarse para la venta. El producto parcialmente seco o esencialmente completamente seco se puede rehidratar e incorporar opcionalmente en composiciones de fabricación de papel y otros productos de papel, como se describe en el presente documento.

### 30 **Productos de papel y procesos para elaborar los mismos**

La composición del primer aspecto de la presente invención que comprende celulosa microfibrilada y material particulado inorgánico se puede incorporar en composiciones para la fabricación de papel, que a su vez se pueden usar para preparar productos de papel. El término producto de papel, como se usa en relación con la presente invención, debe entenderse que significa todas las formas de papel, incluida el cartón tal como, por ejemplo, cartón con revestimiento blanco y cartón de revestimiento, cartón, cartulina, cartón revestido, y similares. Existen numerosos tipos de papel, revestidos o no revestidos, que se pueden fabricar de acuerdo con la presente invención, incluyendo papel adecuado para libros, revistas, periódicos y similares, y papel de oficina. El papel puede ser calandrado o supercalandrado según corresponda; por ejemplo, puede prepararse papel de revista súper calandrado para rotograbado e impresión offset de acuerdo con los presentes métodos. El papel adecuado para el revestimiento de peso ligero (LWC), el revestimiento de peso medio (MWC) o la pigmentación finalizada a máquina (MFP) también se puede fabricar de acuerdo con los presentes métodos. El papel y cartón revestidos que tienen propiedades de barrera adecuadas para el envasado de alimentos y similares también se pueden preparar de acuerdo con los presentes métodos.

En un proceso típico de fabricación de papel, se prepara una pulpa que contiene celulosa mediante cualquier tratamiento químico o mecánico adecuado, o combinación de los mismos, que se conocen bien en la técnica. La pulpa puede derivarse de cualquier fuente adecuada, tal como madera, hierbas (por ejemplo, caña de azúcar, bambú) o trapos (por ejemplo, desechos textiles, algodón, cáñamo o lino). La pulpa puede blanquearse de acuerdo con procesos que son bien conocidos por los expertos en la técnica y los procesos adecuados para su uso en la presente invención serán fácilmente evidentes. La pulpa de celulosa blanqueada se puede batir, refinar, o ambos, hasta una drenabilidad predeterminado (indicada en la técnica como drenabilidad estándar canadiense (CSF) en cm<sup>3</sup>). A continuación, se prepara una solución madre de papel adecuada a partir de la pulpa blanqueada y batida.

La composición de fabricación de papel de la presente invención comprende típicamente, además de la composición que comprende celulosa microfibrilada y material particulado inorgánico, una solución madre de papel y otros aditivos convencionales conocidos en la técnica. La composición de fabricación de papel de la presente invención puede comprender hasta aproximadamente el 50% en peso de material particulado inorgánico derivado de la composición que comprende celulosa microfibrilada y material particulado inorgánico en base al contenido seco total

de la composición de fabricación de papel. Por ejemplo, la composición de fabricación de papel puede comprender al menos aproximadamente el 2% en peso, o al menos aproximadamente el 5% en peso, o al menos aproximadamente el 10% en peso, o al menos aproximadamente el 15% en peso, o al menos aproximadamente el 20% en peso, o al menos aproximadamente el 25% en peso, o al menos aproximadamente el 30% en peso, o al menos aproximadamente el 35% en peso, o al menos aproximadamente el 40% en peso, o al menos aproximadamente el 45% en peso, o al menos aproximadamente el 50% en peso, o al menos aproximadamente el 60% en peso, o al menos aproximadamente el 70% en peso, o al menos aproximadamente el 80% en peso, o al menos aproximadamente el 90 % en peso de material particulado inorgánico derivado de la composición que comprende celulosa microfibrilada y material particulado inorgánico, basado en el contenido seco total de la composición de fabricación de papel. La composición de fabricación de papel también puede contener un sistema auxiliar de retención no iónico, catiónico o aniónico o de retención de micropartículas en una cantidad en el intervalo de aproximadamente el 0,1 al 2% en peso, basado en el peso seco de la suspensión acuosa que comprende celulosa microfibrilada y material particulado inorgánico. También puede contener un agente de encolado que puede ser, por ejemplo, un dímero de alquilceteno de cadena larga, una emulsión de cera o un derivado de ácido succínico.

15 La composición también puede contener colorante y/o un agente abrillantador óptico. La composición también puede comprender auxiliares de resistencia en seco y en húmedo tales como, por ejemplo, almidón o copolímeros de epíclorhidrina.

Los productos de papel de acuerdo con la presente invención pueden prepararse mediante un proceso que comprende: (i) obtener o preparar un sustrato fibroso que comprende celulosa en forma de una pulpa adecuada para fabricar un producto de papel; (ii) preparar una composición de fabricación de papel a partir de la pulpa en la etapa (i), comprendiendo la composición de esta invención celulosa microfibrilada y material particulado inorgánico, y otros aditivos opcionales (tales como, por ejemplo, un auxiliar de retención, y otros aditivos tales como los descritos anteriormente); y (iii) formar un producto de papel a partir de dicha composición de fabricación de papel. Como se ha indicado anteriormente, la etapa de formación de una pulpa puede tener lugar en el recipiente de trituración mediante la adición del sustrato fibroso que comprende celulosa en estado seco, por ejemplo, en forma de un desecho o residuo de papel seco, directamente al recipiente de trituración. El entorno acuoso en el recipiente de trituración facilitará la formación de una pulpa.

En una forma de realización, se puede añadir un componente de relleno adicional (es decir, un componente de relleno distinto del material particulado inorgánico que se tritura conjuntamente con el sustrato fibroso que comprende celulosa) a la composición de fabricación de papel preparada en la etapa (ii). Los componentes de relleno ejemplares son PCC, GCC, caolín o mezclas de los mismos. Los productos de papel hechos de dichas composiciones de fabricación de papel pueden presentar una mayor resistencia en comparación con los productos de papel que comprenden solo material particulado inorgánico. Los productos de papel hechos de tales composiciones de fabricación de papel pueden presentar una mayor resistencia en comparación con un producto de papel en el que se preparan el material particulado inorgánico y un sustrato fibroso que comprende celulosa (por ejemplo, molidos) por separado y se mezclan para formar una composición de fabricación de papel. Igualmente, los productos de papel preparados a partir de una composición de fabricación de papel de acuerdo con la presente invención pueden presentar una resistencia que es comparable a los productos de papel que comprenden menos material particulado inorgánico. En otras palabras, los productos de papel pueden prepararse a partir de una composición de fabricación de papel de acuerdo con la presente invención con cargas de relleno más altas sin pérdida de resistencia.

Las etapas en la formación de un producto de papel final a partir de una composición de fabricación de papel son convencionales y bien conocidas en la técnica y generalmente comprenden la formación de hojas de papel que tienen un peso base específico, dependiendo del tipo de papel que se está fabricando.

Se ha encontrado sorprendentemente que los productos de papel preparados usando la composición de la presente invención presentan propiedades físicas y mecánicas mejoradas mientras que al mismo tiempo permiten que el material particulado inorgánico se incorpore a niveles de carga relativamente altos. Por lo tanto, los papeles mejorados pueden prepararse a un coste relativamente menor. Por ejemplo, se ha encontrado que los productos preparados a partir de composiciones de fabricación de papel que comprenden la composición del primer aspecto de la presente invención presentan resistencia al estallido y resistencia a la tracción mejoradas.

55

#### **Composición de revestimiento de papel y proceso de revestimiento**

La composición del primer aspecto de la presente invención se puede usar como una composición de revestimiento sin la adición de aditivos adicionales. Sin embargo, opcionalmente, se puede añadir una pequeña cantidad de

espesante tal como carboximetilcelulosa o espesantes acrílicos hinchables con álcali, o espesantes asociados.

La composición de revestimiento de acuerdo con la presente invención puede contener uno o más componentes opcionales adicionales, si se desea. Dichos componentes adicionales, cuando están presentes, se seleccionan 5 adecuadamente de aditivos conocidos para composiciones de revestimiento de papel. Algunos de estos aditivos opcionales pueden proporcionar más de una función en la composición de revestimiento. Ejemplos de clases conocidas de aditivos opcionales son los siguientes:

- 10 (a) uno o más pigmentos adicionales: las composiciones descritas en el presente documento se pueden usar como pigmentos únicos en las composiciones de revestimiento de papel, o se pueden usar en combinación con otro o con otros pigmentos conocidos, tales como, por ejemplo, sulfato de calcio, blanco satinado, y el llamado "pigmento plástico". Cuando se usa una mezcla de pigmentos, el contenido total de sólidos de pigmento está presente preferiblemente en la composición en una cantidad de al menos 15 aproximadamente el 75% en peso del peso total de los componentes secos de la composición de revestimiento;
- (b) uno o más agentes de unión o de unión conjunta: por ejemplo, látex, que puede, opcionalmente, estar carboxilado, incluyendo: un látex de caucho de estireno-butadieno; un látex de polímero acrílico; un látex de acetato de polivinilo; o un látex de copolímero acrílico de estireno, derivados de almidón, carboximetilcelulosa sódica, alcohol polivinílico y proteínas;
- 20 (c) uno o más reticuladores: por ejemplo, en niveles de hasta aproximadamente el 5% en peso; por ejemplo, glioxales, resinas de melamina formaldehído, carbonatos de amonio y circonio; uno o más aditivos de mejora de selección seca o húmeda: por ejemplo, en niveles de hasta aproximadamente el 2% en peso, por ejemplo, resina de melamina, emulsiones de polietileno, formaldehído de urea, formaldehído de melamina, poliamida, estearato de calcio, anhídrido estireno maleico y otros; uno o más aditivos para de mejora de la 25 fricción en seco o en húmedo y de resistencia a la abrasión: por ejemplo, en niveles de hasta aproximadamente el 2% en peso, por ejemplo, resinas a base de glioxal, polietilenos oxidados, resinas de melamina, formaldehído de urea, formaldehído de melamina, cera de polietileno, estearato de calcio y otros; uno o más aditivos de resistencia al agua: por ejemplo, en niveles de hasta aproximadamente el 2% en peso, por ejemplo, polietilenos oxidados, resina de cetona, látex aniónico, poliuretano, SMA, glioxal, resina 30 de melamina, formaldehído de urea, formaldehído de melamina, poliamida, glioxales, estearatos y otros materiales comercialmente disponibles para esta función;
- (d) uno o más auxiliares de retención de agua: por ejemplo, en niveles de hasta aproximadamente el 2% en peso, por ejemplo, carboximetilcelulosa sódica, hidroxietilcelulosa, PVOH (alcohol polivinílico), almidones, proteínas, poliacrilatos, gomas, alginatos, poliacrilamida bentonita y otros productos disponibles 35 comercialmente vendidos para tales aplicaciones;
- (e) uno o más modificadores de la viscosidad y/o espesantes: por ejemplo, en niveles de hasta aproximadamente el 2% en peso; por ejemplo, espesantes asociativos acrílicos, poliacrilatos, copolímeros en emulsión, dicianamida, trioles, éter de polioxietileno, urea, aceite de ricino sulfatado, polivinilpirrolidona, CMC (carboximetilcelulosas, por ejemplo, carboximetilcelulosa sódica), alginato sódico, goma xantana, 40 silicato sódico, copolímeros de ácido acrílico, HMC (hidroximetilcelulosas), HEC (hidroxietilcelulosas) y otros;
- (f) uno o más auxiliares de lubricación/calandrado: por ejemplo, en niveles de hasta aproximadamente el 2% en peso, por ejemplo, estearato de calcio, estearato de amonio, estearato de cinc, emulsiones de cera, ceras, dímero de alquilceteno, glicoles; uno o más aditivos de retención de tinta brillante: por ejemplo, en 45 niveles de hasta aproximadamente el 2% en peso, por ejemplo, polietilenos oxidados, emulsiones de polietileno, ceras, caseína, goma guar, CMC, HMC, estearato de calcio, estearato de amonio, alginato de sodio y otros;
- (g) uno o más dispersantes: el dispersante es un aditivo químico capaz, cuando está presente en una 50 cantidad suficiente, de actuar sobre las partículas del material particulado inorgánico para prevenir o restringir efectivamente la floculación o aglomeración de las partículas en un grado deseado, de acuerdo con los requisitos normales de procesamiento. El dispersante puede estar presente en niveles de hasta aproximadamente el 1% en peso, e incluye, por ejemplo, polielectrolitos tales como poliacrilatos y copolímeros que contienen especies de poliacrilato, especialmente sales de poliacrilato (por ejemplo, sodio y aluminio opcionalmente con una sal metálica del grupo II), hexametáfosfatos sódicos, poliol no iónico, 55 ácido polifosfórico, fosfato de sodio condensado, tensioactivos no iónicos, alcanolamina y otros reactivos comúnmente utilizados para esta función. El dispersante puede seleccionarse, por ejemplo, de los materiales dispersantes convencionales comúnmente usados en el procesamiento y trituración de materiales en partículas inorgánicas. Dichos dispersantes serán bien reconocidos por los expertos en esta técnica. Generalmente son sales solubles en agua capaces de suministrar especies aniónicas que en sus

- cantidades eficaces pueden adsorber la superficie de las partículas inorgánicas y, por lo tanto, inhibir la agregación de las partículas. Las sales no solvatadas incluyen adecuadamente cationes de metales alcalinos tales como sodio. En algunos casos, la solución puede facilitarse haciendo que la suspensión acuosa sea ligeramente alcalina. Los ejemplos de dispersantes adecuados incluyen: fosfatos condensados solubles en agua, por ejemplo, sales de polimetáfosfato [forma general de las sales de sodio:  $(\text{NaPO}_3)_x$ ] tal como metafosfato de tetrasodio o el llamado "hexametáfosfato de sodio" (sal de Graham); sales solubles en agua de ácidos polisilícicos; polielectrolitos; sales de homopolímeros o copolímeros de ácido acrílico o ácido metacrílico, o sales de polímeros de otros derivados del ácido acrílico, que tienen adecuadamente una masa molecular promedio en peso de menos de aproximadamente 20.000. Son especialmente preferidos hexametáfosfato de sodio y poliacrilato de sodio, teniendo este último adecuadamente un peso molecular promedio en peso en el intervalo de aproximadamente 1.500 a aproximadamente 10.000;
- 5 (h) uno o más antiespumantes: por ejemplo, en niveles de hasta aproximadamente el 1% en peso, por ejemplo, mezclas de tensioactivos, tributilfosfato, ésteres de polioxietileno grasos más alcoholes grasos, jabones de ácidos grasos, emulsiones de silicona y otras composiciones que contienen silicona, ceras y
- 10 particulados inorgánicos en aceite mineral, mezclas de hidrocarburos emulsionados y otros compuestos vendidos comercialmente para llevar a cabo esta función;
- 15 (i) uno o más agentes de blanqueo óptico (OBA) y agentes blanqueadores fluorescentes (FWA): por ejemplo, en niveles de hasta aproximadamente el 1% en peso, por ejemplo, derivados de estilbena;
- (j) uno o más colorantes: por ejemplo, en niveles de hasta aproximadamente el 0,5% en peso;
- 20 (k) uno o más biocidas/agentes de control del deterioro: por ejemplo, en niveles de hasta aproximadamente el 1% en peso, por ejemplo, biocidas oxidantes tales como gas de cloro, gas de dióxido de cloro, hipoclorito de sodio, hipobromito de sodio, hidrógeno, peróxido, óxido peracético, bromuro de amonio/hipoclorito de sodio, o biocidas no oxidantes tales como GLUT (Glutaraldehído, CAS N.º 90045-36-6), ISO (CIT/MIT) (Isotiazolinona, CAS N.º 55956-84-9 y 96118-96-6), ISO (BIT/MIT) (Isotiazolinona), ISO (BIT) (Isotiazolinona, CAS N.º 2634-33-5), DBNPA, BNPD (Bronopol), NaOPP, CARBAMATO, TIONA (Dazomet), EDDM - dimetanol (O-formal), HT - Triazina (N-formal), THPS - tetraquis (O-formal), TMAD - diurea (N-formal), metaborato, dodecilbeneno sulfonato de sodio, tiocianato, organoazufre, benzoato de sodio y otros compuestos vendidos comercialmente para esta función, por ejemplo, la gama de polímeros biocidas vendidos por Nalco;
- 25 (l) uno o más auxiliares de nivelación y allanamiento: por ejemplo, en niveles de hasta aproximadamente el 2% en peso, por ejemplo, poliol no iónico, emulsiones de polietileno, ácido graso, ésteres y derivados de alcohol, alcohol/óxido de etileno, estearato de calcio y otros compuestos vendidos comercialmente para esta función;
- 30 (m) uno o más aditivos de resistencia a grasa y aceite: por ejemplo, en niveles de hasta aproximadamente el 2% en peso, por ejemplo, polietilenos oxidados, látex, SMA (anhídrido de estireno maleico), poliamida, ceras, alginato, proteína, CMC, y HMC.
- 35

Cualquiera de los aditivos anteriores y tipos de aditivos se pueden usar solos o en mezcla entre sí y con otros aditivos, si se desea.

40

Para todos los aditivos anteriores, los porcentajes en peso indicados se basan en el peso seco del material particulado inorgánico (100%) presente en la composición. Cuando el aditivo está presente en una cantidad mínima, la cantidad mínima puede ser de aproximadamente el 0,01% en peso, basándose en el peso seco del pigmento.

45 El proceso de revestimiento se lleva a cabo utilizando técnicas estándar que se conocen bien por los expertos. El proceso de revestimiento también puede implicar calandrado o supercalandrado del producto revestido.

Los métodos de revestimiento de papel y otros materiales laminares, y aparatos para realizar los métodos, están ampliamente publicados y se conocen bien. Dichos métodos y aparatos conocidos se pueden usar convenientemente para preparar papel revestido. Por ejemplo, hay una revisión de tales métodos publicada en Pulp and Paper International, mayo de 1994, página 18 et seq. Las hojas pueden estar revestidas en la máquina formadora de hojas, es decir, "en la máquina" o "fuera de la máquina" en una revestidora o máquina revestidora. El uso de composiciones de alto contenido de sólidos es deseable en el método de revestimiento porque deja menos agua para evaporarse posteriormente. Sin embargo, como es bien sabido en la técnica, el nivel de sólidos no debería ser tan alto como para que se presenten problemas de alta viscosidad y nivelación. Los métodos de revestimiento se pueden realizar usando un aparato que comprende (i) una aplicación para aplicar la composición de revestimiento al material a revestir y (ii) un dispositivo de medición para asegurar que se aplica un nivel correcto de composición de revestimiento. Cuando se aplica un exceso de composición de revestimiento al aplicador, el dispositivo dosificador se encuentra aguas abajo del mismo. Como alternativa, la cantidad correcta de composición

50

55

de revestimiento puede aplicarse al aplicador mediante el dispositivo de medición, por ejemplo, como una prensa de película. En los puntos de aplicación y medición del revestimiento, el soporte de la banda de papel varía desde un rodillo de refuerzo, por ejemplo, a través de uno o dos aplicadores, hasta ninguno (es decir, solo tensión). El tiempo que el revestimiento está en contacto con el papel antes de eliminar el exceso es el tiempo de permanencia, que puede ser corto, largo o variable.

El revestimiento generalmente se añade mediante un cabezal de revestimiento en una estación de revestimiento. De acuerdo con la calidad deseada, las calidades de papel son sin revestimiento, con revestimiento simple, con revestimiento doble e incluso con revestimiento triple. Cuando se proporciona más de una capa, el revestimiento inicial (prerrevestimiento) puede tener una formulación más barata y un pigmento opcionalmente más grueso en la composición de revestimiento. Un revestidor que está aplicando revestimiento en cada lado del papel tendrá dos o cuatro cabezales de revestimiento, dependiendo del número de capas de revestimiento aplicadas en cada lado. La mayoría de los cabezales de revestimiento cubren solo un lado a la vez, pero algunos revestidores de rodillos (por ejemplo, prensas de película, rollos de puerta y prensas de encolado) cubren ambos lados en una sola pasada.

Los ejemplos de revestidores conocidos que pueden emplearse incluyen, sin limitación, revestidores de cuchillas de aire, revestidores de cuchillas, revestidores de varillas, revestidores de barras, revestidores de múltiples cabezales, revestidores de rodillo, revestidores de rodillo o cuchillas, revestidores de fundición, revestidores de laboratorio, revestidores de fotograbado, revestidores dobles, sistemas de aplicación de líquidos, revestidores de rodillo invertido, revestidores de cortina, revestidores de pulverización y revestidores de extrusión.

Se puede añadir agua a los sólidos que comprenden la composición de revestimiento para dar una concentración de sólidos que es preferiblemente de tal forma que, cuando la composición se reviste con una lámina hasta un peso de revestimiento objetivo deseado, la composición tiene una reología que es adecuada para permitir que la composición se revestir con una presión (es decir, una presión de cuchilla) de entre 1 y 1,5 bar.

El calandrado es un proceso bien conocido en el que se mejora la lisura y el brillo del papel y se reduce el volumen haciendo pasar una hoja de papel revestida entre los puntos de presión o rodillos de la calandra una o más veces. Habitualmente, se emplean rodillos revestidos de elastómero para proporcionar el prensado de composiciones de alto contenido de sólidos. Se puede aplicar una temperatura elevada. Se pueden aplicar uno o más (por ejemplo, hasta aproximadamente 12, o a veces más) pases a través de los puntos de presión.

### Ejemplos

Se preparó una serie de composiciones mediante pulpa de microfibrilación en un triturador a escala de laboratorio en presencia de material particulado inorgánico y medios de molienda.

#### **- triturador de laboratorio**

El triturador era un molino vertical que comprendía un recipiente de trituración cilíndrico que tenía un diámetro interno de 14,5 cm y un eje impulsor vertical que tenía una sección transversal circular y un diámetro de 1,8 cm. El eje estaba equipado con 4 impulsores posicionados en un diseño X. Los impulsores tenían una sección transversal cilíndrica y un diámetro de 1,8 cm. Los impulsores tienen una longitud de 6,5 cm, medidos desde el centro del eje vertical hasta la punta del impulsor.

#### **- preparación de muestra**

Se añadieron agua, carbonato de calcio molido (con un 60% en peso <2 um por sedigraph y un 67% de sólidos), y pulpa kraft blanda blanqueada del norte (Botnia RM90 de MetsaBotnia, empapada y filtrada para proporcionar una almohadilla con aproximadamente el 25% de sólidos) al triturador de tal manera que la carga final comprendía carbonato de calcio molido (41,3 g), agua (522 g) y pulpa (10.3 g), basándose en el peso seco de material particulado inorgánico y fibra en la pulpa. La molienda se realizó a 1000 rpm y una concentración de volumen de medio del 50% utilizando medios de molienda de mullita de 3 mm. Las muestras se prepararon con entradas de energía en el intervalo de 500 - 20 000 kWh/t de fibra. Al final de cada molienda, el producto se separó del medio mediante el uso de un tamiz de 2 mm.

#### **- Preparación del folio y resistencia al estallido**

Después de la separación de los medios de molienda, la composición que comprende pulpa microfibrilada y material

particulado inorgánico se probó como relleno en folios de papel. Se usó un lote de pulpa química blanqueada que comprendía 70 partes de eucalipto y 30 partes de pulpa blanda blanqueada del norte, que se batió con una batidora Valley para obtener un CSF de 520 cm<sup>3</sup>. Después de la desintegración y la dilución hasta una solución madre espesa al 2 %, la fibra se diluyó al 0,3% en peso de consistencia para la fabricación de hojas. La suspensión de relleno se añadió junto con un auxiliar de retención (Ciba, Percol 292, 0,02% en peso en suministro). Los folios se fabricaron con un peso base de 80 g<sup>2</sup> usando un molde de hoja británico según métodos estándar, por ejemplo, TAPPI T205 o SCAN C 26:76 (M 5:76). Las hojas se prepararon a aproximadamente 15 y 25 partes de carga en partículas inorgánicas y el valor de estallido al 20% de la carga en partículas inorgánicas se interpoló a partir de estos datos. La ráfaga al 20% cargado se expresó como un porcentaje del valor no cargado. La resistencia al estallido para cada folio se midió utilizando un comprobador de estallidos Messmer Büchnel según SCAN P 24.

Se hizo un folio de control de la misma manera, salvo que se añadieron 20 partes del carbonato de calcio molido (que tenía el 60% en peso <2 um por sedigraph) en lugar de la suspensión de relleno.

15 - **viscosidad**

Se diluyeron muestras de producto del triturador con agua suficiente para dar un contenido de fibra del 1,5% en peso. Las muestras diluidas se mezclaron bien y se midió su viscosidad usando un viscosímetro Brookfield R.V. (husillo N.º 4) a 10 rpm. Para cada muestra, la lectura se tomó después de 15 segundos para permitir que se estabilizara.

- **contenido de agua de sedimento**

Se colocaron muestras de producto del triturador en tubos de vidrio (13 mm de diámetro interno, 13 ml de volumen) y se centrifugaron durante 30 minutos a 4000 rpm en una centrífuga MSE Centaur 2 (aproximadamente 2500 G). Después de la centrifugación, las muestras se separaron en una fase de sobrenadante transparente y un sedimento consolidado. Luego se drenó la fase sobrenadante y se midió el contenido de agua del sedimento.

- **diámetro de fibrillas**

El diámetro de fibrillas y el diámetro de fibrillas d<sub>50</sub> se midieron de acuerdo con el método descrito anteriormente.

Los resultados se resumen en la Tabla 1 a continuación.

35

**Tabla 1.**

Muestra n.º	Entrada de energía específica (kWh/t)	Estallido (% sin rellenar al 20 % en peso de carga de relleno)	Viscosidad al 1,5 % de fibra Brookfield 10 rpm (mPas)	Contenido en agua del sedimento (% en peso del total)	Diámetro de fibrillas		
					d <sub>50</sub> (nm)	% en peso < 100 nm	% en peso < 10 nm
1	1250	71	8000	66,2	600	8	1
2	2500	81	8500	67,2	280	14	1
3	20000	60	800	57,7	130	28	3,3

El folio de control tenía una resistencia al estallido de 38.



**REIVINDICACIONES**

1. Una composición que comprende celulosa microfibrilada y material particulado opcionalmente inorgánico, en la que dicha composición comprende: (i) no más del 2,0% en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas inferior a 10 nm, basado en el peso total del material celulósico en la composición, y (ii) no más del 20% en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas de menos de 100 nm, basado en el peso total de material celulósico en la composición.
2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende material particulado inorgánico.
3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que dicha composición comprende: (i) no más del 1,5% en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrilla de menos de 10 nm, y (ii) no más del 15 % en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrilla inferior a 100 nm.
4. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que dicha composición no comprende más del 1,0% en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas de menos de 10 nm.
5. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que tiene un diámetro de fibrilla  $d_{50}$  de 140 nm a 700 nm, basado en el peso total de material celulósico en la composición.
6. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que el material particulado inorgánico es un carbonato o sulfato de metal alcalinotérreo, tal como carbonato de calcio, carbonato de magnesio, dolomita, yeso, una arcilla kandita hidratada tal como caolín, halloysita o arcilla esférica, una arcilla kandita (calcinada) anhidra, tal como metacaolín o caolín totalmente calcinado, talco, mica, perlita o tierra de diatomeas, o combinaciones de los mismos.
7. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que el material particulado inorgánico es un carbonato de metal alcalinotérreo, por ejemplo, carbonato de calcio, opcionalmente en el que al menos 50% en peso del carbonato de calcio tiene un e.s.d inferior a 2  $\mu\text{m}$ .
8. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior que tiene una viscosidad Brookfield (a 10 rpm y un contenido de fibra del 1,5% en peso) de 7000 a 10.000 MPa.s.
9. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha composición se puede obtener mediante un proceso que comprende microfibrilar un sustrato fibroso que comprende celulosa en presencia de un medio de molienda, y opcionalmente en presencia de un material particulado inorgánico, y en donde la energía ingresa durante el proceso de microfibrilación es entre 500 y 10.000 kWh por tonelada de sustrato fibroso que comprende celulosa (kWh/t), por ejemplo, entre 1250 y 10.000 kWh/t o, por ejemplo, entre 1750 y 4000 kWh/t.
10. Una composición de acuerdo con la reivindicación 9, en la que dicho proceso de microfibrilación comprende moler el sustrato fibroso en presencia del material particulado inorgánico y el medio de molienda.
11. Una composición de acuerdo con la reivindicación 10, en la que dicha molienda se realiza en un molino vertical.
12. Una composición para fabricar papel que comprende la composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior.
13. Un producto de papel, en el que el producto de papel (i) comprende la composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, o (ii) se obtiene a partir de la composición de fabricación de papel de acuerdo con la reivindicación 12.
14. Un proceso para hacer una composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende microfibrilar un sustrato fibroso que comprende celulosa en presencia de un medio de molienda, y opcionalmente en presencia de un material particulado inorgánico, en el que la entrada de energía durante el proceso de microfibrilación está entre 500 y 10.000 kWh por tonelada de sustrato fibroso que comprende celulosa (kWh/t), por ejemplo, entre 1250 y 10.000 kWh/t o, por ejemplo, entre 1750 y 4000 kWh/t, para obtener una composición que comprende celulosa microfibrilada y material particulado opcionalmente inorgánico, en el que dicha composición

comprende: (i) no más del 2,0% en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas inferior a 10 nm, basado en el peso total del material celulósico en la composición, y/o (ii) no más del 20% en peso de fibrillas de celulosa que tienen un diámetro de fibrillas de menos de 100 nm, basado en el peso total de material celulósico en la composición.

5

15. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en el que dicho proceso de microfibrilación comprende moler el sustrato fibroso en presencia del material particulado inorgánico y el medio de molienda, opcionalmente en el que dicha molienda se realiza en un molino vertical.