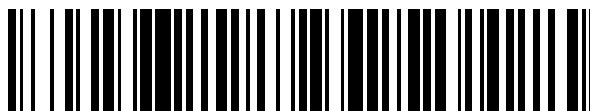


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 514**

51 Int. Cl.:

**C08K 3/26** (2006.01)

**C08L 1/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.10.2016 PCT/IB2016/001573**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.04.2017 WO17064559**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2016 E 16810016 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019 EP 3362508**

54 Título: **Material laminado conformable en 3D**

30 Prioridad:

**14.10.2015 EP 15189863**

**21.04.2016 EP 16166349**

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

**11.02.2020**

73 Titular/es:

**FIBERLEAN TECHNOLOGIES LIMITED (100.0%)**

**Par Moor Centre, Par Moor Road**

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

72 Inventor/es:

**HUNZIKER, PHILIPP;**

**GANE, PATRICK;**

**KRITZINGER, JOHANNES y**

**SCHENKER, MICHEL**

74 Agente/Representante:

**PADIAL MARTÍNEZ, Ana Belén**

**ES 2 741 514 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

## Material laminado conformable en 3D

La presente invención se refiere a un material laminado conformable en 3D, un proceso para la preparación de un artículo conformado en 3D, el uso de un material celulósico y al menos un material de carga inorgánico particulado para la preparación de un material laminado conformable en 3D y para aumentar la capacidad de estiramiento de un material laminado conformable en 3D, el uso de un material laminado conformable en 3D en procesos de conformación en 3D, así como un artículo conformado en 3D que comprende el material laminado conformable en 3D correspondiente.

Los materiales conformables en 3D se usan en una gran variedad de aplicaciones tales como contenedores para envasado, p. ej., envasado médico y cosmético o envasado de alimentos, contenedores para alimentos, p. ej., cajas para golosinas, envase en blíster, bandeja para alimentos y similares. Los materiales similares al papel, es decir, materiales que comprenden un material celulósico, se vuelven cada vez más atractivos para dichas aplicaciones debido a sus diversas ventajas tales como capacidad de reciclaje, biodegradabilidad y renovabilidad. Dichos materiales se describen en varios documentos. Por ejemplo, el documento JP 2003-293282 A se refiere a un sustrato de papel moldeable a una temperatura de procesamiento de <math><60\text{ }^\circ\text{C}</math> sin requerir precalentamiento durante el moldeo por aire comprimido o moldeo al vacío, con el que se puede llevar a cabo con facilidad el tratamiento de eliminación o reciclaje y utilización y que tiene excelentes propiedades ambientalmente. Según los ejemplos de trabajo, se agrega un sistema de poliácridamida a la pulpa para preparar el sustrato de papel. El documento JP 2006-082384 A se refiere a un papel conformable que se usa como sustrato y una capa que recibe tinta que se dispone sobre el papel conformable. La capa que recibe tinta aplicada sobre el papel conformable comprende un agente aglutinante para evitar el agrietamiento. Los agentes aglutinantes especialmente preferidos se describen como un copolímero de poliuretano, un copolímero acrílico, un copolímero de etileno-acetato de vinilo y un copolímero de caucho. El documento CN 104015450 A se refiere a un material de papel que comprende una o más capas, en donde el material de papel se puede extender al menos 5 % en una dirección de la máquina (DM) y se puede extender al menos 5 % en una dirección cruzada (DC). El material de papel es preferiblemente un laminado, en donde los materiales de papel se unen entre sí mediante el uso de un aglutinante, tal como una capa adhesiva con base acuosa, p. ej., pegamento con base acuosa, o PE. La capa de PE o EVOH también se puede usar como una capa de barrera para la humedad o gas. El documento CN 104015987 A se refiere a una pieza de inserción formada mediante una pieza de papel leñoso extensible. La pieza de inserción se usa para el envasado y está en una forma tridimensional y conformada por una pieza de madera. El material de papel es preferiblemente un laminado, en donde los materiales de papel se unen entre sí mediante el uso de un aglutinante, tal como una capa adhesiva con base acuosa o PE. La capa de PE también se puede usar como una capa de barrera para el gas. El documento US 3.372.084 se refiere a un papel absorbente posconformable adaptable para su uso en la preparación de laminados plásticos posconformables que comprenden en combinación: a) una porción de fibra que contiene de 35 a 100 % de fibras finas seleccionadas de fibras vegetales y fibras orgánicas sintéticas, dichas fibras finas se caracterizan por tener un volumen específico de 75 a 175 micrones cúbicos por unidad de longitud y una longitud promedio mayor que 2 mm, b) el resto de dicha porción de fibra se selecciona de pulpas para producir papel, c) de 0,5 a 30 %, sobre la base del peso total de dicha porción de fibra, de un aceptor de ácido seleccionado de óxido de zinc, carbonato de calcio y silicato de calcio, dicho papel es esencialmente neutro, según se mide por el pH de su extracto de agua que varía de 6,8 a 7,6 con el número alcalino del extracto de agua que varía de 0,5 a 3,0. También en la técnica se conocen métodos para conformar artículos conformados en 3D, p. ej., a partir de la publicación internacional WO 2015/063643 A1, los documentos AU 54281/86 B, GB 2 092 941 A, US 7.681.733 B2, US 4.637.811 A, las publicaciones internacionales WO 99/53810 A1, WO 2009/020805 A1, y los documentos DE 10 2012 201 882 A1, US 1 567 162 y EP 2 829 392 A1.

Sin embargo, la mala conformabilidad en 3D de los materiales laminados es un factor limitante para la preparación de artículos conformados en 3D. Esta mala conformabilidad en 3D típicamente se debe a una resistencia limitada del material laminado y mala capacidad de estiramiento, así como la posible separación de las cargas y el material celulósico.

Por lo tanto, existe una necesidad continua en la técnica de un material laminado conformable en 3D que proporcione buena conformabilidad en 3D. En particular, existe la necesidad de un material laminado conformable en 3D que tenga suficiente resistencia y capacidad de estiramiento mejorada, así como que tenga una masa que esté distribuida homogéneamente, de manera que su separación sea complicada.

Por consiguiente, un objetivo de la presente invención es proporcionar un material laminado conformable en 3D que proporcione buena conformabilidad en 3D para artículos conformados en 3D. Un objetivo adicional es proporcionar un material laminado conformable en 3D que tenga suficiente resistencia, es decir, que la resistencia se mantenga o mejore. Otro objetivo es proporcionar un material laminado conformable en 3D que tenga una capacidad de estiramiento que se mantiene o mejora. Incluso un objetivo adicional es proporcionar un material laminado conformable en 3D en el que la masa esté homogéneamente distribuida a lo largo del material laminado y que la separación de los componentes, especialmente de la carga y el material celulósico, sea complicada.

Los objetivos anteriores y otros se resuelven mediante el objeto según se define en la presente memoria en la

reivindicación 1.

En las correspondientes subreivindicaciones se definen realizaciones ventajosas del material laminado conformable en 3D de la invención.

5 Según un aspecto de la presente solicitud, se proporciona un material laminado conformable en 3D. El material laminado conformable en 3D comprende

a) un material celulósico en una cantidad de 5 a 55 %p., sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D, en donde el material celulósico es una mezcla de material celulósico que comprende

i) celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada en una cantidad de  $\geq 55$  %p., sobre la base del peso seco total de la mezcla de material celulósico, y

10 ii) fibras de celulosa en una cantidad de  $\leq 45$  %p., sobre la base del peso seco total de la mezcla de material celulósico, y la suma de la cantidad de celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada y las fibras de celulosa es 100 %p., sobre la base del peso seco total de la mezcla de material celulósico, y

b) al menos un material de carga inorgánico particulado en una cantidad de  $\geq 45$  %p., sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D,

15 en donde la suma de la cantidad del material celulósico y el al menos un material de carga inorgánico particulado es 100,0 %p., sobre la base del peso seco total del material celulósico y el al menos un material de carga inorgánico particulado.

20 Los inventores hallaron sorprendentemente que el material laminado conformable en 3D mencionado anteriormente según la presente invención proporciona una buena conformabilidad en 3D para artículos conformados en 3D. Más precisamente, los inventores hallaron que el material laminado conformable en 3D mencionado anteriormente según la presente invención proporciona suficiente resistencia y capacidad de estiramiento y que la separación de masas es complicada.

Se entenderá que, a los efectos de la presente invención, los siguientes términos tienen los siguientes significados:

25 El término "conformable en 3D" en el significado de la presente invención se refiere a un material laminado que se puede conformar en un artículo conformado en 3D, mediante el uso de procesos de conformación en 3D, de manera que el artículo conserve la forma en 3D.

El término artículo "conformado en 3D" significa que el artículo conserva la forma en 3D en la cual se ha conformado a partir del material laminado conformable en 3D.

30 El término "seco" en relación con el al menos un material de carga inorgánico particulado se entiende que es un material que tiene menos de 0,3 % en peso de agua con respecto al peso del al menos un material de carga inorgánico particulado. El % de agua se determina según el método de medición Coulometric Karl Fischer, en donde el al menos un material de carga inorgánico particulado se calienta hasta 220 °C y se determina el contenido de agua liberado como vapor y aislado usando una corriente de gas nitrógeno (a 100 ml/min) en una unidad Coulometric Karl Fischer.

35 El término "seco" en relación con el material celulósico se entiende que es un material celulósico seco que tiene  $< 0,5$  % en peso de agua con respecto al peso del material celulósico. El "material celulósico seco" se determina al tratar el material celulósico a 103 °C hasta un peso constante peso según DIN 52 183. El término "seco" en relación con el material laminado conformable en 3D se entiende que es un material laminado conformable en 3D que tiene  $< 0,5$  % en peso de agua con respecto al peso del material laminado conformable en 3D. El "material laminado conformable en 3D seco" se determina al tratar el material laminado conformable en 3D a 103 °C hasta un peso constante peso según DIN 52 183.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la preparación de un artículo conformado en 3D. El proceso comprende las etapas de:

a) proporcionar el material laminado conformable en 3D según se define en la presente memoria, y

45 b) conformar el material laminado conformable en 3D en un artículo conformado en 3D, preferiblemente mediante termoconformación, conformación al vacío, conformación con aire comprimido, conformación por embutición profunda, hidroconformación, conformación esférica, conformación a presión o conformación al vacío/con aire comprimido.

Según una realización del proceso, el material laminado conformable en 3D se obtuvo al

50 i) proporciona un material celulósico según se define en la presente memoria,

ii) formar un prelaminado que consiste en el material celulósico de la etapa i), y

iii) secar el prelaminado de la etapa ii) en un material laminado conformable en 3D.

Según otra realización del proceso, el material celulósico de la etapa i) se combina con al menos un material de carga inorgánico particulado según define en la presente memoria para formar una mezcla de material celulósico-carga inorgánica.

Según otra realización del proceso, i) el material celulósico se proporciona en forma de una suspensión acuosa que comprende el material celulósico en un intervalo de 0,2 a 35 %p., más preferiblemente, 0,25 a 20 %p., incluso más preferiblemente, 0,5 a 15 %p., lo más preferiblemente, 1 a 10 %p., sobre la base del peso total de la suspensión acuosa; y/o ii) el al menos un material de carga inorgánico particulado se proporciona en forma de polvo, o en forma de una suspensión acuosa que comprende el material de carga inorgánico particulado en una cantidad de 1 a 80 %p., preferiblemente, de 5 a 78 %p., más preferiblemente, de 10 a 78 %p. y lo más preferiblemente, de 15 a 78 %p., sobre la base del peso total de la suspensión acuosa.

Según una realización del proceso, el material celulósico es una mezcla de material celulósico que comprende celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada que se obtuvo al nanofibrilar y/o microfibrilar una suspensión de fibra de celulosa en ausencia de cargas y/o pigmentos, preferiblemente, la celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada está en forma de una suspensión acuosa que tiene una viscosidad Brookfield en el intervalo de 1 a 2000 mPa·s a 25 °C, más preferiblemente, de 10 a 1200 mPa·s a 25 °C, y lo más preferiblemente, de 100 a 600 mPa·s a 25 °C, con un contenido de celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada de 1 %p., sobre la base del peso total de la suspensión acuosa.

Según otra realización del proceso, el material celulósico es una mezcla de material celulósico que comprende celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada que se obtuvo al nanofibrilar y/o microfibrilar una suspensión de fibra de celulosa en presencia de cargas y/o pigmentos, preferiblemente, la celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada está en forma de una suspensión acuosa que tiene una viscosidad Brookfield en el intervalo de 1 a 2000 mPa·s a 25 °C, más preferiblemente, de 3 a 1200 mPa·s a 25 °C, y lo más preferiblemente, de 10 a 600 mPa·s a 25 °C, con un contenido de celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada de 1 %p., sobre la base del peso total de la suspensión acuosa.

A partir de las solicitudes de patentes europeas EP 2 386 682 A1, EP 2 386 683 A1, EP 2 236 664 A1, EP 2 236 545 A1, EP 2 808 440 A1, EP 2 529 942 A1 y EP 2 805 986 A1, y de J. Rantanen *et al.*, "Forming and dewatering of a microfibrillated cellulose composite paper", *BioResources* 10(2), 2015, páginas 3492-3506, se conocen la celulosa nanofibrilada y microfibrilada y su uso en el papel. Sin embargo, no hay ninguna enseñanza en relación con sus efectos en materiales laminados conformables en 3D.

Según otra realización del proceso, el proceso comprende, además una etapa c) de humectar el material laminado conformable en 3D proporcionado en la etapa a) hasta un contenido de humedad de 2 a 30 %p., sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D, antes y/o durante la etapa de proceso b).

Según un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona el uso de un material celulósico según se define en la presente memoria y al menos un material de carga inorgánico particulado según se define en la presente memoria para la preparación de un material laminado conformable en 3D. Según un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona el uso de un material celulósico según se define en la presente memoria y al menos un material de carga inorgánico particulado, según se define en la presente memoria, para aumentar la capacidad de estiramiento de un material laminado conformable en 3D, en donde el aumento se logra cuando el material laminado conformable en 3D tiene un aumento del estiramiento normalizado por nivel de contenido de humedad en el intervalo de 0,15 a 0,7 % en porcentaje. Según aún un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona el uso de un material laminado conformable en 3D según se define en la presente memoria en procesos de conformación en 3D, preferiblemente en termoconformación, conformación al vacío, conformación con aire comprimido, conformación por embutición profunda, hidroconformación, conformación esférica, conformación a presión o conformación al vacío/con aire comprimido. Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un artículo conformado en 3D, preferiblemente, un contenedor de envasado, contenedor para alimentos, envase en blíster, bandeja para alimentos, que comprende el material laminado conformable en 3D, según se define en la presente memoria.

Según una realización de la presente invención, el material laminado conformable en 3D comprende a) el material celulósico en una cantidad de 15 a 55 %p., sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D, y b) el al menos un material de carga inorgánico particulado en una cantidad de 45 a 85 %p., sobre la base del peso total seco del material laminado conformable en 3D.

Según otra realización de la presente invención, el material laminado conformable en 3D tiene a) un aumento del estiramiento normalizado por nivel de contenido de humedad en el intervalo de 0,15 a 0,7 % en porcentaje, y/o b) un estiramiento de ruptura de al menos 6 %, preferiblemente, de 6 a 16 %, y lo más preferiblemente, de 7 a 15 % y/o c) un peso de laminado de 50 a 500 g/m<sup>2</sup>, preferiblemente, de 80 a 300 g/m<sup>2</sup>, y lo más preferiblemente, de 80 a 250 g/m<sup>2</sup>.

Según otra realización de la presente invención, la celulosa nanofibrilada y/o la celulosa microfibrilada se obtuvo al nanofibrilar y/o microfibrilar una suspensión de fibra de celulosa en ausencia o presencia de cargas y/o pigmentos, preferiblemente, las fibras de celulosa de la suspensión de fibras de celulosa son las contenidas en pulpas seleccionadas del grupo que consiste en pulpa de madera blanda, tal como pulpa de píceas y pulpa de pino, pulpa de madera dura, tal como pulpa de eucalipto, pulpa de abedul, pulpa de haya, pulpa de arce, pulpa de acacia y otros tipos de pulpas, tales como pulpa de cáñamo, pulpa de algodón, pulpa de bagazo o paja, o material de fibras recicladas y mezclas de estos.

Según una realización de la presente invención, las fibras de celulosa a) se seleccionan del grupo que comprende fibras de madera blanda, tales como fibras de píceas y fibras de pino, fibras de madera dura, tales como fibras de eucalipto, fibras de abedul, fibras de haya, fibras de arce, fibras de acacia y otros tipos de fibras, tales como fibras de cáñamo, fibras de algodón, fibras de bagazo o paja o material de fibras recicladas y mezclas de estos, y/o b) tienen una longitud de fibra promedio ponderada en longitud de 500  $\mu\text{m}$  a 3000  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente, de 600  $\mu\text{m}$  a 2000  $\mu\text{m}$ , y lo más preferiblemente, de 700 a 1000  $\mu\text{m}$ .

Según otra realización de la presente invención, el al menos un material de carga inorgánico particulado es al menos un material que contiene carbonato de calcio particulado, preferiblemente, el al menos un material que contiene carbonato de calcio particulado es dolomita y/o al menos un carbonato de calcio molido (GCC, por sus siglas en inglés), tal como mármol, creta, piedra caliza y/o mezclas de estos, y/o al menos un carbonato de calcio precipitado (PCC, por sus siglas en inglés), tal como una o más de las formas de cristal mineralógicas aragonítica, vaterítica y calcítica, más preferiblemente, el al menos un material de carga inorgánico particulado es al menos un carbonato de calcio precipitado (PCC).

Según otra realización de la presente invención, el al menos un material de carga inorgánico particulado tiene a) una mediana de tamaño de partícula en peso  $d_{50}$  de 0,1 a 20,0  $\mu\text{m}$ , preferiblemente, en el intervalo de 0,3 a 10,0  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente, en el intervalo de 0,4 a 8,0  $\mu\text{m}$ , y lo más preferiblemente, en el intervalo de 0,5 a 4,0  $\mu\text{m}$ , y/o b) un área superficial específica de 0,5 a 200,0  $\text{m}^2/\text{g}$ , más preferiblemente, de 0,5 a 100,0  $\text{m}^2/\text{g}$ , y lo más preferiblemente, de 0,5 a 50,0  $\text{m}^2/\text{g}$  según se mide mediante el método de nitrógeno BET.

Según se estableció anteriormente, el material laminado conformable en 3D de la invención comprende un material celulósico y al menos un material de carga inorgánico particulado establecidos en los puntos a) y b). A continuación, se hace referencia a detalles adicionales de la presente invención y especialmente a los puntos anteriores del material laminado conformable en 3D de la invención.

Según la presente invención, el material laminado conformable en 3D comprende

a) un material celulósico en una cantidad de 5 a 55 %p., sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D, y

b) al menos un material de carga inorgánico particulado en una cantidad de  $\geq 45$  %p., sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D.

Un requisito del presente material laminado conformable en 3D es que la suma de la cantidad del material celulósico y el al menos un material de carga inorgánico particulado sea 100,0 %p., sobre la base del peso seco total del material celulósico y el al menos un material de carga inorgánico particulado.

El material laminado conformable en 3D de la presente invención comprende el material celulósico en una cantidad de 5 a 55 %p., sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D. Preferiblemente, el material laminado conformable en 3D comprende el material celulósico en una cantidad de 15 a 55 %p., sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D. Por ejemplo, el material laminado conformable en 3D comprende el material celulósico en una cantidad de 20 a 45 %p. o de 25 a 35 %p., sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D.

Además, el material laminado conformable en 3D comprende el al menos un material de carga inorgánico particulado en una cantidad de  $\geq 45$  %p., sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D. Preferiblemente, el material laminado conformable en 3D comprende el al menos un material de carga inorgánico particulado en una cantidad de 45 a 85 %p., sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D. Por ejemplo, el material laminado conformable en 3D comprende el al menos un material de carga inorgánico particulado en una cantidad de 55 a 80 %p. o de 65 a 75 %p., sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D.

En una realización, el material laminado conformable en 3D consiste en el material celulósico y el al menos un material de carga inorgánico particulado. Es decir, el material laminado conformable en 3D consiste en

a) un material celulósico en una cantidad de 5 a 55 %p., preferiblemente, de 15 a 55 %p., más preferiblemente, de 20 a 45 %p. o de 25 a 35 %p., sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D, y

b) al menos un material de carga inorgánico particulado en una cantidad de  $\geq 45$  %p., preferiblemente, de 45 a 85

%p., y lo más preferiblemente, de 55 a 80 %p. o de 65 a 75 %p., sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D,

5 en donde la suma de la cantidad del material celulósico y el al menos un material de carga inorgánico particulado es 100,0 %p., sobre la base del peso seco total del material celulósico y el al menos un material de carga inorgánico particulado.

Se apreciará que el material laminado conformable en 3D puede comprender aditivos que se usan típicamente en el campo de la fabricación de papel y especialmente materiales laminados conformables en 3D.

El término "al menos un" aditivo en el significado de la presente invención significa que el aditivo comprende, preferiblemente consiste en, uno o más aditivos.

10 En una realización de la presente invención, el al menos un aditivo comprende, preferiblemente consiste en, uno aditivo. Alternativamente, el al menos un aditivo comprende, preferiblemente consiste en, dos o más aditivos. Por ejemplo, el al menos un aditivo comprende, preferiblemente consiste en, dos o tres aditivos.

15 Por ejemplo, el al menos un aditivo se selecciona del grupo que consiste en un agente de encolado, un potenciador de la resistencia del papel, una carga (que difiere del al menos un material de carga inorgánico particulado), un auxiliar de retención tal como Percol®, un aglutinante, un tensioactivo, un biocida un agente antiestático, un colorante y un agente ignífugo.

20 El al menos un aditivo puede estar presente en el material laminado conformable en 3D en una cantidad que varía de 0,01 a 10 %p., sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D. Por ejemplo, el al menos un aditivo puede estar presente en el material laminado conformable en 3D en una cantidad que varía de 0,02 a 8 %p., preferiblemente de 0,04 a 5 %p., sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D.

Por lo tanto, el material laminado conformable en 3D puede comprender

- a) un material celulósico en una cantidad de 5 a 55 %p., preferiblemente, de 15 a 55 %p., más preferiblemente, de 20 a 45 %p. o de 25 a 35 %p., sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D,
- 25 b) al menos un material de carga inorgánico particulado en una cantidad de  $\geq 45$  %p., preferiblemente, de 45 a 85 %p., y lo más preferiblemente, de 55 a 80 %p. o de 65 a 75 %p., sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D, y
- 30 c) opcionalmente, al menos un aditivo en una cantidad que varía de 0,01 a 10 %p., preferiblemente de 0,02 a 8 %p., y lo más preferiblemente de 0,04 a 5 %p., sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D,

en donde la suma de la cantidad del material celulósico y el al menos un material de carga inorgánico particulado es 100,0 %p., sobre la base del peso seco total del material celulósico y el al menos un material de carga inorgánico particulado.

En una realización, el material laminado conformable en 3D consiste en

- 35 a) un material celulósico en una cantidad de 5 a 55 %p., preferiblemente, de 15 a 55 %p., más preferiblemente, de 20 a 45 %p. o de 25 a 35 %p., sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D,
- b) al menos un material de carga inorgánico particulado en una cantidad de  $\geq 45$  %p., preferiblemente, de 45 a 85 %p., y lo más preferiblemente, de 55 a 80 %p. o de 65 a 75 %p., sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D, y
- 40 c) opcionalmente, al menos un aditivo en una cantidad que varía de 0,01 a 10 %p., preferiblemente de 0,02 a 8 %p., y lo más preferiblemente de 0,04 a 5 %p., sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D,

45 en donde la suma de la cantidad del material celulósico y el al menos un material de carga inorgánico particulado es 100,0 %p., sobre la base del peso seco total del material celulósico y el al menos un material de carga inorgánico particulado.

Por lo tanto, el material laminado conformable en 3D preferiblemente comprende el material celulósico y el al menos un material de carga inorgánico particulado en una cantidad de  $\geq 90$  %p., sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D. Por ejemplo, el material laminado conformable en 3D preferiblemente comprende el material celulósico y el al menos un material de carga inorgánico particulado en una cantidad de 90 a 99,99 %p., sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D. Preferiblemente, el material laminado conformable en 3D preferiblemente comprende el material celulósico y el al menos un material de carga inorgánico particulado en una cantidad de 92 a 99,95 %p. o en una cantidad de 95 a 99,9 %p., sobre la base del

peso seco total del material laminado conformable en 3D. Alternativamente, el material laminado conformable en 3D consiste en el material celulósico y el al menos un material de carga inorgánico particulado.

Una ventaja del material laminado conformable en 3D de la presente invención es que presenta capacidad de estiramiento alta, así como estiramiento de ruptura alto de manera que el material laminado conformable en 3D es especialmente adecuado para preparar artículos conformados en 3D.

El material laminado conformable en 3D presenta especialmente una capacidad de estiramiento alta o mayor. En particular, se aprecia que el material laminado conformable en 3D tiene un aumento del estiramiento normalizado por nivel de contenido de humedad en el intervalo de 0,15 a 0,7 % en porcentaje. Por ejemplo, el material laminado conformable en 3D tiene un aumento del estiramiento normalizado por nivel de contenido de humedad en el intervalo de 0,15 a 0,6 % en porcentaje de humedad del laminado y, preferiblemente, de 0,2 a 0,6 %.

El "aumento de estiramiento normalizado por nivel de contenido de humedad" es una propiedad del material y se determina mediante la siguiente fórmula (I)

$$\frac{d(\textit{estiramiento})}{d(\textit{humedad})} \quad (\text{I})$$

en donde  $d(\textit{humedad})$  define el intervalo de contenido de humedad considerado, es decir, la diferencia entre un nivel de humedad más alto de interés (p. ej., 20 %) y un nivel de humedad más bajo de interés (p. ej., 10 %);

$d(\textit{estiramiento})$  define el intervalo de capacidad de estiramiento en el intervalo de contenido de humedad considerado, es decir, la diferencia entre la capacidad de estiramiento en el nivel de humedad más alto de interés y la capacidad de estiramiento en el nivel de humedad más bajo de interés.

Se aprecia que la capacidad de estiramiento mayor depende del contenido de humedad del material laminado conformable en 3D.

Por ejemplo, el material laminado conformable en 3D tiene una capacidad de estiramiento que varía de 4 a 10 %, preferiblemente, de 5 a 10 %, con un contenido de humedad de 10 % del material laminado conformable en 3D.

Además o alternativamente, el material laminado conformable en 3D tiene una capacidad de estiramiento que varía de 6 a 18 %, preferiblemente, de 7 a 18 %, con un contenido de humedad de 20 % del material laminado conformable en 3D.

La capacidad de estiramiento con un contenido de humedad específico se puede determinar mediante la siguiente fórmula (II)

$$\frac{\textit{Capacidad de estiramiento con } X \% \textit{ de humedad}}{\textit{Capacidad de estiramiento con } 10 \% \textit{ de humedad}} = \frac{d(\textit{estiramiento})}{d(\textit{humedad})} * \textit{"humedad"} \mp \quad (\text{II})$$

en donde la "humedad" se define como ( $X \% \textit{ de humedad} - \% \textit{ de humedad de referencia}$ ) y el % de humedad de referencia se refiere al nivel de humedad más bajo de interés.

Se aprecia que el material laminado conformable en 3D también puede presentar un estiramiento de ruptura alto o mayor. Por ejemplo, el material laminado conformable en 3D tiene un estiramiento de ruptura de al menos 6 %, preferiblemente, de 6 a 16 %, y lo más preferiblemente, 7 a 15 %.

El material laminado conformable en 3D preferiblemente tiene un peso de laminado de 50 a 500 g/m<sup>2</sup>, preferiblemente, de 80 a 300 g/m<sup>2</sup>, y lo más preferiblemente, de 80 a 250 g/m<sup>2</sup>.

Por lo tanto, el material laminado conformable en 3D preferiblemente tiene

- a) un aumento del estiramiento normalizado por nivel de contenido de humedad en el intervalo de 0,15 a 0,7 % en porcentaje, más preferiblemente, de 0,15 a 0,6 % en porcentaje y, lo más preferiblemente, de 0,2 a 0,6 % en porcentaje, y/o
- b) un estiramiento de ruptura de al menos 6 %, preferiblemente, de 6 a 16 %, y lo más preferiblemente, 7 a 15 %, y/o
- c) un peso de laminado de 50 a 500 g/m<sup>2</sup>, más preferiblemente, de 80 a 300 g/m<sup>2</sup>, y lo más preferiblemente, de 80 a 250 g/m<sup>2</sup>.

Por ejemplo, el material laminado conformable en 3D preferiblemente tiene

- a) un aumento del estiramiento normalizado por nivel de contenido de humedad en el intervalo de 0,15 a 0,7 % en

porcentaje, más preferiblemente, de 0,15 a 0,6 % en porcentaje y, lo más preferiblemente, de 0,2 a 0,6 % en porcentaje, y

b) un estiramiento de ruptura de al menos 6 %, preferiblemente, de 6 a 16 %, y lo más preferiblemente, 7 a 15 %, o

5 c) un peso de laminado de 50 a 500 g/m<sup>2</sup>, más preferiblemente, de 80 a 300 g/m<sup>2</sup>, y lo más preferiblemente, de 80 a 250 g/m<sup>2</sup>.

Por ejemplo, el material laminado conformable en 3D preferiblemente tiene

a) un aumento del estiramiento normalizado por nivel de contenido de humedad en el intervalo de 0,15 a 0,7 % en porcentaje, más preferiblemente, de 0,15 a 0,6 % en porcentaje o, lo más preferiblemente, de 0,2 a 0,6 % en porcentaje, o

10 b) un estiramiento de ruptura de al menos 6 %, preferiblemente, de 6 a 16 %, y lo más preferiblemente, 7 a 15 %, y

c) un peso de laminado de 50 a 500 g/m<sup>2</sup>, más preferiblemente, de 80 a 300 g/m<sup>2</sup>, y lo más preferiblemente, de 80 a 250 g/m<sup>2</sup>.

En una realización, el material laminado conformable en 3D tiene

15 a) un aumento del estiramiento normalizado por nivel de contenido de humedad en el intervalo de 0,15 a 0,7 % en porcentaje, más preferiblemente, de 0,15 a 0,6 % en porcentaje o, lo más preferiblemente, de 0,2 a 0,6 % en porcentaje, o

b) un estiramiento de ruptura de al menos 6 %, preferiblemente, de 6 a 16 %, y lo más preferiblemente, 7 a 15 %, o

c) un peso de laminado de 50 a 500 g/m<sup>2</sup>, más preferiblemente, de 80 a 300 g/m<sup>2</sup>, y lo más preferiblemente, de 80 a 250 g/m<sup>2</sup>.

20 Preferiblemente, el material laminado conformable en 3D tiene

a) un aumento del estiramiento normalizado por nivel de contenido de humedad en el intervalo de 0,15 a 0,7 % en porcentaje, más preferiblemente, de 0,15 a 0,6 % en porcentaje y, lo más preferiblemente, de 0,2 a 0,6 % en porcentaje, y

b) un estiramiento de ruptura de al menos 6 %, preferiblemente, de 6 a 16 %, y lo más preferiblemente, 7 a 15 %, y

25 c) un peso de laminado de 50 a 500 g/m<sup>2</sup>, más preferiblemente, de 80 a 300 g/m<sup>2</sup>, y lo más preferiblemente, de 80 a 250 g/m<sup>2</sup>.

A continuación, se describen los componentes del material laminado conformable en 3D en mayor detalle.

El material celulósico es una mezcla de material celulósico que comprende

30 i) celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada en una cantidad de  $\geq 55$  %p., sobre la base del peso seco total de la mezcla de material celulósico, y

ii) fibras de celulosa en una cantidad de  $\leq 45$  %p., sobre la base del peso seco total de la mezcla de material celulósico.

35 Un requisito de la mezcla de material celulósico es que la suma de la cantidad de celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada y las fibras de celulosa sea 100 %p., sobre la base del peso seco total de la mezcla de material celulósico.

El uso de una celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada tiene la ventaja de que la separación del al menos un material de carga inorgánico particulado y los aditivos opcionales se complica de tal manera que se obtiene una masa en la que los componentes individuales están distribuidos homogéneamente.

En una realización, la mezcla de material celulósico comprende

40 i) celulosa nanofibrilada o celulosa microfibrilada, preferiblemente celulosa microfibrilada, en una cantidad de  $\geq 55$  %p., sobre la base del peso seco total de la mezcla de material celulósico, y

ii) fibras de celulosa en una cantidad de  $\leq 45$  %p., sobre la base del peso seco total de la mezcla de material celulósico,

45 y la suma de la cantidad de celulosa nanofibrilada o celulosa microfibrilada y las fibras de celulosa es 100 %p., sobre la base del peso seco total de la mezcla de material celulósico.



Alternativamente, la mezcla de material celulósico comprende

i) celulosa nanofibrilada y celulosa microfibrilada en una cantidad de  $\geq 55$  %p., sobre la base del peso seco total de la mezcla de material celulósico, y

5 ii) fibras de celulosa en una cantidad de  $\leq 45$  %p., sobre la base del peso seco total de la mezcla de material celulósico,

y la suma de la cantidad de celulosa nanofibrilada y celulosa microfibrilada y las fibras de celulosa es 100 %p., sobre la base del peso seco total de la mezcla de material celulósico.

10 Por lo tanto, la mezcla de material celulósico preferiblemente comprende la celulosa nanofibrilada o celulosa microfibrilada, preferiblemente celulosa microfibrilada, en una cantidad de  $\leq 55$  %p., sobre la base del peso seco total de la mezcla de material celulósico. Por ejemplo, la mezcla de material celulósico comprende la celulosa nanofibrilada o celulosa microfibrilada, preferiblemente celulosa microfibrilada, en una cantidad de 55 a 99 %p., sobre la base del peso seco total de la mezcla de material celulósico. Preferiblemente, la mezcla de material celulósico comprende la celulosa nanofibrilada o celulosa microfibrilada, preferiblemente celulosa microfibrilada, en una cantidad de 60 a 95 %p., sobre la base del peso seco total de la mezcla de material celulósico.

15 Además, la mezcla de material celulósico comprende las fibras de celulosa en una cantidad de  $\leq 45$  %p., sobre la base del peso seco total de la mezcla de material celulósico. Por ejemplo, la mezcla de material celulósico comprende las fibras de celulosa en una cantidad de 1 a 45 %p., sobre la base del peso seco total de la mezcla de material celulósico. Preferiblemente, la mezcla de material celulósico comprende las fibras de celulosa en una cantidad de 5 a 40 %p., sobre la base del peso seco total de la mezcla de material celulósico.

20 En una realización, la relación en peso entre la celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada y las fibras de celulosa en la mezcla de material celulósico sobre el peso seco es de 90:10 a 50:50, más preferiblemente, de 90:10 a 60:40, incluso más preferiblemente, de 90:10 a 70:30 y lo más de 90:10 a 80:20, p. ej., aproximadamente 90:10 o aproximadamente 85:15.

25 Los términos "celulosa nanofibrilada" y "celulosa microfibrilada" se refieren a la definición reconocida comúnmente, p. ej., según se definen en H. Sixta (Ed.), Handbook of Pulp, Wiley-VCH.

30 La pulpa de celulosa como materia prima se procesa de la madera o tallos de plantas tales como cáñamo, lino y manila. Las fibras de la pulpa están compuestas principalmente por celulosa y otros componentes orgánicos (hemicelulosa y lignina). Las macromoléculas de celulosa (compuestas por 1-4 moléculas glicosídicas enlazadas por R-D-Glucosa) se enlazan entre sí mediante enlaces de hidrógeno para formar la llamada nanofibrilla (también llamada fibrilla o micela primaria) que tiene dominios cristalinos y amorfos. Varias nanofibrillas (aproximadamente 55) forman la llamada microfibrilla. Aproximadamente 250 de estas microfibrillas forman una fibrilla.

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

35 Cuando las fibras se refinan mediante energía aplicada, se convierten en fibriladas dado que las paredes de las celdas se rompen y rasgan en tiras acopladas, 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 se puede continuar hasta que ya no queden fibras y solo permanezcan las nanofibrillas.

40 Si el proceso avanza y se rompen estas fibrillas en fibrillas cada vez más pequeñas, eventualmente se convertirán en fragmentos de celulosa. La descomposición en nanofibrillas puede denominarse "nanofibrilación", donde puede haber una transición fluida entre los dos regímenes.

El término "celulosa nanofibrilada" en el contexto de la presente invención significa fibras que están al menos parcialmente descompuestas en nanofibrillas (también denominadas fibrillas primarias).

45 El término "celulosa microfibrilada" en el contexto de la presente invención significa fibras que están al menos parcialmente descompuestas en microfibrillas. La celulosa microfibrilada preferiblemente tiene una viscosidad Brookfield en el intervalo de 1 a 2000 mPa·s a 25 °C, más preferiblemente, de 10 a 1200 mPa·s a 25 °C, y lo más preferiblemente, de 100 a 600 mPa·s a 25 °C, con un contenido de celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada de 1 %p., sobre la base del peso total de la suspensión acuosa.

50 En este sentido, fibrilar en el contexto de la presente invención significa cualquier proceso que descompone predominantemente las fibras y fibrillas a lo largo de su eje largo y resulta en la disminución del diámetro de las fibras y fibrillas, respectivamente. Las celulosas nanofibriladas y microfibriladas y su preparación se conocen en la técnica. Por ejemplo, las celulosas nanofibriladas y microfibriladas y su preparación se describen en EP 2 386 682 A1, EP 2 386 683 A1, EP 2 236 664 A1, EP 2 236 545 A1, EP 2 808 440 A1 y EP 2 805 986 A1 que se incorporan, por lo tanto, en la presente memoria referencias, así como en Franklin W. Herrick, *et al.* "Microfibrillated Cellulose:

Morphology and Accessibility", Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium 37, 797-813 (1983) y Hubbe *et al.* "Cellulosic nanocomposites, review" BioResources, 3(3), 929-890 (2008).

Preferiblemente, la celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada se obtuvo al nanofibrilar y/o microfibrilar una suspensión de fibra de celulosa en ausencia o presencia de cargas y/o pigmentos.

5 En una realización, la celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada se obtuvo al nanofibrilar y/o microfibrilar una suspensión de fibra de celulosa en ausencia de cargas y/o pigmentos. Por lo tanto, la celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada está libre de cargas y/o pigmentos. Por consiguiente, el material laminado conformable en 3D está libre de cargas y/o pigmentos que difieren del al menos un material de carga inorgánico particulado en esta realización.

10 La celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada que se obtuvo al nanofibrilar y/o microfibrilar una suspensión de fibra de celulosa en ausencia de cargas y/o pigmentos está, preferiblemente, en forma de una suspensión acuosa. Preferiblemente, la suspensión acuosa tiene una viscosidad Brookfield en el intervalo de 1 a 2000 mPa·s a 25 °C, más preferiblemente, de 10 a 1200 mPa·s a 25 °C, y lo más preferiblemente, de 100 a 600 mPa·s a 25 °C, con un contenido de celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada de 1 %p., sobre la base del peso total de la suspensión acuosa.

15 En una realización alternativa, la celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada se obtuvo al nanofibrilar y/o microfibrilar una suspensión de fibra de celulosa en presencia de cargas y/o pigmentos.

20 Las cargas y/o pigmentos se seleccionan preferiblemente del grupo que comprende carbonato de calcio precipitado (PCC); carbonato de calcio molido natural (GCC); dolomita; talco; bentonita; arcilla; magnesita; satén blanco; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos; y mezclas de estos. El carbonato de calcio precipitado, que puede tener estructura de cristal vaterítica, calcítica o aragonítica, y/o el carbonato de calcio molido natural, que se puede seleccionar de mármol, piedra caliza y/o creta, se prefieren especialmente.

En una realización preferida, el uso de carbonato de calcio molido natural (GCC) tal como mármol, piedra caliza y/o creta como carga y/o pigmento puede ser ventajoso.

25 Se aprecia que el material laminado conformable en 3D puede comprender, por lo tanto, además del al menos un material de carga inorgánico particulado cargas y/o pigmentos adicionales. El al menos un material de carga inorgánico particulado y las cargas y/o pigmentos adicionales pueden ser iguales o diferentes. Preferiblemente, el al menos un material de carga inorgánico particulado y las cargas y/o pigmentos adicionales son diferentes.

30 En una realización, la relación en peso entre la celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada y las cargas y/o pigmentos sobre el peso seco es de 1:10 a 10:1, más preferiblemente, 1:6 a 6:1, típicamente, 1:4 a 4:1, especialmente, 1:3 a 3:1, y lo más preferiblemente 1:2 a 2:1, p. ej., 1:1.

35 La celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada preferiblemente comprende las cargas y/o pigmentos en cantidades que varían de 5 a 90 %p., preferiblemente de 20 a 80 %p., más preferiblemente, de 30 a 70 %p. y lo más preferiblemente, de 35 a 65 %p., sobre la base del peso seco total de la celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada.

40 Por lo tanto, el material celulósico del material laminado conformable en 3D preferiblemente comprende las cargas y/o pigmentos en cantidades que varían de 2 a 85 %p., preferiblemente de 2 a 70 %p., más preferiblemente, de 3 a 50 %p. y lo más preferiblemente, de 5 a 40 %p., sobre la base del peso seco total del material celulósico. Se aprecia que las cargas y/o pigmentos derivan de nanofibrilar y/o microfibrilar una suspensión de fibra de celulosa en presencia de cargas y/o pigmentos.

45 La celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada que se obtuvo al nanofibrilar y/o microfibrilar una suspensión de fibra de celulosa en presencia de cargas y/o pigmentos está, preferiblemente, en forma de una suspensión acuosa. Preferiblemente, la suspensión acuosa tiene una viscosidad Brookfield en el intervalo de 1 a 2000 mPa·s a 25 °C, más preferiblemente, de 3 a 1200 mPa·s a 25 °C, y lo más preferiblemente, de 10 a 600 mPa·s a 25 °C, con un contenido de celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada de 1 %p., sobre la base del peso total de la suspensión acuosa.

En una realización preferida, las partículas de carga y/o pigmento tienen una mediana de tamaño de partícula de 0,03 a 15 µm, preferiblemente, 0,1 a 10 µm, más preferiblemente 0,2 a 5 µm y, lo más preferiblemente, 0,2 a 4 µm, p. ej., 1,6 µm o 3,2 µm.

50 Se aprecia que las fibras de celulosa de la suspensión de fibras de celulosa de la cual se obtuvo la celulosa nanofibrilada y/o la celulosa microfibrilada están preferiblemente contenidas en pulpas seleccionadas del grupo que comprende pulpa de madera blanda, tal como pulpa de píceas y pulpa de pino, pulpa de madera dura, tal como pulpa de eucalipto, pulpa de abedul, pulpa de haya, pulpa de arce, pulpa de acacia y otros tipos de pulpas, tales como pulpa de cáñamo, pulpa de algodón, pulpa de bagazo o paja, o material de fibras recicladas y mezclas de estos.

La celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada se obtuvo preferiblemente al nanofibrilar y/o microfibrilar una suspensión de fibra de celulosa en presencia de cargas y/o pigmentos.

La mezcla de material celulósico comprende, además, fibras de celulosa.

5 Las fibras de celulosa presentes en la mezcla de material celulósico se seleccionan preferiblemente del grupo que comprende fibras de madera blanda, tales como fibras de píceas y fibras de pino, fibras de madera dura, tales como fibras de eucalipto, fibras de abedul, fibras de haya, fibras de arce, fibras de acacia y otros tipos de fibras, tales como fibras de cáñamo, fibras de algodón, fibras de bagazo o paja o material de fibras recicladas y mezclas de estos.

10 Se aprecia que las fibras de celulosa presentes en la mezcla de material celulósico pueden surgir de fibras iguales o diferentes de las cuales se obtuvo la celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada. Preferiblemente, las fibras de celulosa presentes en la mezcla de material celulósico surgen de fibras diferentes de las cuales se obtuvo la celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada.

En una realización, las fibras de celulosa presentes en la mezcla de material celulósico son fibras de eucalipto.

15 Se aprecia que las fibras de celulosa de la suspensión de fibras de celulosa de la cual se obtuvo la celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada y las fibras de celulosa pueden ser iguales o diferentes. Preferiblemente, las fibras de celulosa de la suspensión de fibras de celulosa de la cual se obtuvo la celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada y las fibras de celulosa son diferentes.

20 Preferiblemente, las fibras de celulosa presentes en la mezcla de material celulósico tienen una longitud de fibra promedio ponderada en longitud de 500  $\mu\text{m}$  a 3000  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente, de 600  $\mu\text{m}$  a 2000  $\mu\text{m}$ , y lo más preferiblemente, de 700 a 1000  $\mu\text{m}$ .

Otro componente esencial del presente material laminado conformable en 3D es al menos un material de carga inorgánico particulado.

25 El término "al menos un" material de carga inorgánico particulado en el significado de la presente invención significa que el material de carga inorgánico particulado comprende, preferiblemente consiste en, uno o más materiales de carga inorgánicos particulados.

30 En una realización de la presente invención, el al menos un material de carga inorgánico particulado comprende, preferiblemente consiste en, un material de carga inorgánico particulado. Alternativamente, el al menos un material de carga inorgánico particulado comprende, preferiblemente consiste en, dos o más materiales de carga inorgánicos particulados. Por ejemplo, el al menos un material de carga inorgánico particulado comprende, preferiblemente consiste en, dos o tres materiales de carga inorgánicos particulados.

Preferiblemente, el al menos un material de carga inorgánico particulado comprende, más preferiblemente consiste en, un particulado.

El término al menos un material de carga inorgánico "particulado" en el significado de la presente invención se refiere a un compuesto sólido que comprende, preferiblemente consiste en, el material de carga inorgánico.

35 El al menos un material de carga inorgánico particulado puede ser un material de carga inorgánico natural, sintético o combinado tal como carbonato de metal alcalinotérreo (p. ej., carbonato de calcio o dolomita), sulfato metálico (p. ej., barita o yeso), silicato metálico, óxido metálico (p. ej., óxido de titanía o hierro), caolín, caolín calcinado, talco o mica o cualquier mezcla o combinación de estos.

40 Se obtienen resultados especialmente buenos en relación con la capacidad de estiramiento y el estiramiento de ruptura en el caso de que el al menos un material de carga inorgánico particulado sea al menos un material que contiene carbonato de calcio particulado.

El término "material que contiene carbonato de calcio" se refiere a un material que comprende al menos 50,0 %p. de carbonato de calcio, sobre la base del peso seco total del material que contiene carbonato de calcio.

45 Según una realización de la presente invención, el al menos un material que contiene carbonato de calcio particulado se selecciona de dolomita, al menos un carbonato de calcio molido (GCC), al menos un carbonato de calcio precipitado (PCC) y mezclas de estos.

50 "Dolomita" en el significado de la presente invención es un mineral de calcio-magnesio carbonático que tiene la composición química  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  (" $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ "). El mineral dolomita contiene al menos 30,0 %p. de  $\text{MgCO}_3$ , sobre la base del peso total de la dolomita, preferiblemente, más de 35,0 %p., más de 40,0 %p., típicamente de 45,0 a 46,0 %p. de  $\text{MgCO}_3$ .

"Carbonato de calcio molido" (GCC) en el significado de la presente invención es un carbonato de calcio obtenido de fuentes naturales tales como piedra caliza, mármol o creta y procesado a través de un tratamiento húmedo y/o seco

tal como molienda, tamizaje y/o fraccionamiento, por ejemplo, mediante un separador ciclónico o clasificador.

Según una realización, el GCC se obtiene mediante molienda en seco. Según otra realización de la presente invención, el GCC se obtiene mediante molienda en húmedo y posterior secado.

5 En general, la etapa de molienda se puede llevar a cabo con cualquier dispositivo de molienda convencional, por ejemplo, en condiciones tales que el refinamiento resulte predominantemente de los impactos con un cuerpo secundario, es decir, en uno o más de: un molino de bolas, un molino de varilla, un molino vibratorio, un triturador de rodillos, un molino de impacto centrífugo, un molino de perlas vertical, un molino de fricción, un molino de espigas, un molino de martillos, un pulverizador, un desmenuzador, un desaglomerador, un cortador u otro equipo conocido para el experto. En caso de que el material que contiene carbonato de calcio comprenda un material que contiene  
10 carbonato de calcio molido en húmedo, la etapa de molienda puede llevarse a cabo en condiciones tales que se produzca una molienda autógena y/o molienda con bolas horizontal y/u otros de estos procesos conocidos para el experto. El material que contiene carbonato de calcio molido procesado en húmedo obtenido de esta manera se puede lavar o deshidratar mediante procesos conocidos, p. ej., mediante floculación, filtración o evaporación forzada antes del secado. La etapa posterior de secado se puede llevar a cabo en una etapa única tal como secado por  
15 pulverización, o en al menos dos etapas. También es común que dicho material de carbonato de calcio sufra una etapa de preparación (tal como una etapa de flotación, blanqueamiento o separación magnética) para eliminar impurezas.

En una realización, el GCC se selecciona del grupo que comprende mármol, creta, piedra caliza y mezclas de estos.

20 "Carbonato de calcio precipitado" (PCC) en el significado de la presente invención es un material sintetizado, generalmente obtenido mediante precipitación después de una reacción de dióxido de carbono y cal en un entorno acuoso o mediante precipitación de una fuente iónica de calcio y carbonato en agua. El PCC puede ser de una o más de las formas de cristal mineralógicas aragonítica, vaterítica y calcítica. Preferiblemente, el PCC es de una de las formas de cristal mineralógicas aragonítica, vaterítica y calcítica.

25 La aragonita está comúnmente en forma acicular, mientras que la vaterita pertenece al sistema de cristales hexagonales. La calcita puede formar formas escalenohédricas, prismáticas, esféricas y rombohédricas. El PCC se puede producir de diferentes maneras, p. ej., mediante precipitación con dióxido de carbono, el proceso de cal sodada o el proceso de Solvay en el que el PCC es un subproducto de la producción de amoníaco. La suspensión de PCC obtenida se puede deshidratar y secar mecánicamente.

30 Se prefiere que el al menos un material de carga inorgánico particulado sea un material que contiene carbonato de calcio particulado que es al menos un carbonato de calcio precipitado (PCC), preferiblemente al menos un carbonato de calcio precipitado (PCC) de la forma de cristal mineralógica aragonítica, vaterítica o calcítica.

35 Además del carbonato de calcio, el al menos un material que contiene carbonato de calcio particulado puede comprender óxidos metálicos adicionales tales como dióxido de titanio y/o trióxido de aluminio, hidróxidos metálicos tales como trihidróxido de aluminio, sales metálicas tales como sulfatos, silicatos tales como talco y/o arcilla caolín y/o mica, carbonatos tales como carbonato de magnesio y/o yeso, satén blanco y mezclas de estos.

Según una realización de la presente invención, la cantidad de carbonato de calcio el al menos un material que contiene carbonato de calcio particulado es de  $\geq 50,0$  %p., preferiblemente de  $90,0$  %p., más preferiblemente, de  $\geq 95,0$  %p. y, lo más preferiblemente, de  $\geq 97,0$  %p., sobre la base del peso seco total del material que contiene carbonato de calcio.

40 Se prefiere que el al menos un material de carga inorgánico particulado, preferiblemente el al menos un material que contiene carbonato de calcio particulado, tenga al menos una mediana de tamaño de partícula en peso  $d_{50}$  de  $0,1$  a  $20,0$   $\mu\text{m}$ , preferiblemente, en el intervalo de  $0,3$  a  $10,0$   $\mu\text{m}$ , más preferiblemente, en el intervalo de  $0,4$  a  $8,0$   $\mu\text{m}$ , y lo más preferiblemente, en el intervalo de  $0,5$  a  $4,0$   $\mu\text{m}$ , p. ej.  $2,7$   $\mu\text{m}$ , según se mide mediante el método de sedimentación.

45 A lo largo del presente documento, el "tamaño de partícula" de un material de carga que comprende carbonato de calcio u otros materiales particulados se describe por su distribución de tamaño de partícula. El valor  $d_x$  representa el diámetro relativo con respecto al cual el  $x$  % en peso de las partículas tienen diámetros menores que  $d_x$ . Esto significa que el valor  $d_{20}$  es el tamaño de partícula en el que  $20$  %p. de todas las partículas son más pequeñas y el valor  $d_{98}$  es el tamaño de partícula en el que  $98$  %p. de todas las partículas son más pequeñas. El valor  $d_{98}$  también  
50 de denomina "corte superior". El valor  $d_{50}$  es, por lo tanto, la mediana del tamaño de partícula en peso, es decir, el  $50$  %p. de todos los granos son más pequeños que este tamaño de partícula. A los efectos de la presente invención, el tamaño de partícula se especifica como la mediana del tamaño de partícula en peso  $d_{50}$  a menos que se indique de cualquier otra manera. Para determinar el valor de la mediana de tamaño de partícula en peso  $d_{50}$  o el valor del corte superior del tamaño de partícula  $d_{98}$  se puede usar un dispositivo Sedigraph™ 5100 o 5120 de la compañía  
55 Micromeritics, EE. UU. El método y el instrumento son conocidos para el experto y se usan comúnmente para determinar el tamaño de grano de cargas y pigmentos. La medición se lleva a cabo en una disolución acuosa de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  al  $0,1$  %p. Las muestras se dispersan usando un agitador de velocidad alta y supersónicos.

- 5 El al menos un material de carga inorgánico particulado, preferiblemente el al menos un material que contiene carbonato de calcio particulado puede tener un corte superior, por ejemplo, menor que 40,0  $\mu\text{m}$ . Preferiblemente, el al menos un material de carga inorgánico particulado, preferiblemente el al menos un material que contiene carbonato de calcio particulado tiene un corte superior menor que 30,0  $\mu\text{m}$  y, más preferiblemente, menor que 20,0  $\mu\text{m}$ .
- Además o alternativamente, el al menos un material de carga inorgánico particulado, preferiblemente, el al menos un material que contiene carbonato de calcio particulado tiene un área superficial específica de 0,5 a 200,0  $\text{m}^2/\text{g}$ , más preferiblemente, de 0,5 a 100,0  $\text{m}^2/\text{g}$ , y lo más preferiblemente, de 0,5 a 50,0  $\text{m}^2/\text{g}$  según se mide mediante el método de nitrógeno BET.
- 10 El término "área superficial específica" (en  $\text{m}^2/\text{g}$ ) del al menos un material que contiene carbonato de calcio particulado en el significado de la presente invención se determina mediante el uso del método BET, que es conocido para el experto en la técnica (ISO 9277:1995).
- Se aprecia que el material laminado conformable en 3D está preferiblemente libre de capas/laminados que comprenden materiales poliméricos que son adecuados para mejorar la capacidad de estiramiento y el estiramiento de ruptura del material laminado. Por lo tanto, el material laminado conformable en 3D está preferiblemente libre de materiales poliméricos (sintéticos) tales como PE, PP, EVOH y similares.
- 15 Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la preparación de un artículo conformado en 3D. El proceso comprende las etapas de:
- a) proporcionar el material laminado conformable en 3D según se define en la presente memoria, y
- 20 b) conformar el material laminado conformable en 3D en un artículo conformado en 3D.
- En relación con la definición del material laminado conformable en 3D y las realizaciones preferidas de este, se hace referencia a las declaraciones que se proporcionaron anteriormente para describir los detalles técnicos del material laminado conformable en 3D de la presente invención.
- La conformación del material laminado conformable en 3D en un artículo conformado en 3D se puede llevar a cabo mediante todas las técnicas y líneas de proceso conocidas para el experto en la técnica para conformar artículos conformados en 3D. Sin embargo, se aprecia que los procesos de conformación a presión según DIN 8583 típicamente no son adecuados para conformar el material laminado conformable en 3D en un artículo conformado en 3D.
- 25 Los artículos conformados en 3D preferiblemente se conforman en un proceso de conformación por compresión de deformación según DIN 8584 o un proceso de conformación por tracción según DIN 8585.
- La conformación del material laminado conformable en 3D en un artículo conformado en 3D preferiblemente se lleva a cabo mediante termoconformación, conformación al vacío, conformación con aire comprimido, conformación por embutición profunda, hidroconformación, conformación esférica, conformación a presión o conformación al vacío/con aire comprimido. Estas técnicas son conocidas para el experto en la técnica para conformar artículos conformados en 3D.
- 35 Se prefiere que el material laminado conformable en 3D que toma la forma de un artículo conformado en 3D tenga un contenido de humedad específico para facilitar el proceso de conformación en la etapa b). En particular, se prefiere que el material laminado conformable en 3D proporcionado en la etapa a) tenga un contenido de humedad de  $\geq 2\%$ , sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D. Sin embargo, si el contenido de humedad supera un valor específico, la calidad del artículo conformado en 3D resultante típicamente se deteriora. Por lo tanto, se prefiere que el material laminado conformable en 3D proporcionado en la etapa a) tenga un contenido de humedad de  $\leq 30\%$ , sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D.
- 40 Por lo tanto, el material laminado conformable en 3D proporcionado en la etapa a) preferiblemente tiene un contenido de humedad en el intervalo de 2 a 30 %, sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D. Por ejemplo, el material laminado conformable en 3D proporcionado en la etapa a) preferiblemente tiene un contenido de humedad en el intervalo de 6 a 25 %p. o de 10 a 20 %p., sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D.
- 45 En el caso de que el contenido de humedad del material laminado conformable en 3D proporcionado en la etapa a) sea  $\leq 2\%$  o  $\geq 30\%$ , sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D, el material laminado conformable en 3D, por lo tanto, debe humectarse.
- 50 En una realización, el proceso, por lo tanto, comprende, además, una etapa c) de humectar el material laminado conformable en 3D proporcionado en la etapa a) hasta un contenido de humedad de 2 a 30 %, sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D. Preferiblemente, la etapa c) se lleva a cabo de manera que el material laminado conformable en 3D se humecte hasta un contenido de humedad en el intervalo de 6 a 25

%p. o de 10 a 20 %p., sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D.

Se aprecia que el contenido de humedad después de la humectación se determina según la práctica común, es decir, el contenido de humedad preferiblemente no se determina inmediatamente después de la humectación. Preferiblemente, el contenido de humedad después de la humectación se determina tan pronto como se alcanza un equilibrio de humedad en el material laminado conformable en 3D. Los métodos para obtener y determinar dicho equilibrio de humedad son conocidos para el experto en la técnica.

Por ejemplo, el contenido de humedad se determina al menos 30 min después de la humectación del material laminado conformable en 3D. Preferiblemente, el contenido de humedad se determina 30 min a 24 h, p. ej., 1 h a 24 h después de humectar el material laminado conformable en 3D.

La etapa de humectación c) preferiblemente se lleva a cabo antes y/o durante la etapa del proceso b). En una realización, la etapa de humectación c) se lleva a cabo antes y durante la etapa del proceso b). Alternativamente, la etapa de humectación c) se lleva a cabo antes o durante la etapa del proceso b). Por ejemplo, la etapa de humectación c) se lleva a cabo antes de la etapa del proceso b).

La humectación del material laminado conformable en 3D se puede llevar a cabo mediante todos los métodos e instrumentos conocidos para el experto en la técnica para humectar materiales. Por ejemplo, la humectación del material laminado conformable en 3D se puede llevar a cabo por pulverización

Se prefiere que el material laminado conformable en 3D se haya obtenido al

i) proporciona un material celulósico, según se define en la presente memoria,

ii) formar un prelamado que consiste en el material celulósico de la etapa i), y

iii) secar el prelamado de la etapa ii) en un material laminado conformable en 3D.

Si el material laminado conformable en 3D comprende aditivos, el material celulósico se combina con los aditivos en la etapa i).

En una realización, el material celulósico se combina con al menos un material de carga inorgánico particulado, según define en la presente memoria, para formar una mezcla de material celulósico-carga inorgánica. Se aprecia que esta realización preferiblemente se aplica cuando el material celulósico no comprende carga y/o pigmentos. Si el material laminado conformable en 3D comprende aditivos, el material celulósico se combina con el al menos un material de carga inorgánico particulado y los aditivos en la etapa i) para formar una mezcla de material celulósico-carga inorgánica.

En relación con la definición del material celulósico, el al menos un material de carga inorgánico particulado, los aditivos y las realizaciones preferidas de estos, se hace referencia a las declaraciones que se proporcionaron anteriormente para describir los detalles técnicos del material laminado conformable en 3D de la presente invención.

El material celulósico se proporciona preferiblemente en forma de una suspensión acuosa. Por ejemplo, una suspensión acuosa que comprende el material celulósico en un intervalo de 0,2 a 35 %p., más preferiblemente, 0,25 a 20 %p., incluso más preferiblemente, 0,5 a 15 %p., lo más preferiblemente, 1 a 10 %p., sobre la base del peso total de la suspensión acuosa.

En una realización, el material celulósico es una celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada que se obtuvo al nanofibrilar y/o microfibrilar una suspensión de fibra de celulosa en ausencia o presencia de cargas y/o pigmentos.

Si el material celulósico es una celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada que se obtuvo al nanofibrilar y/o microfibrilar una suspensión de fibra de celulosa en presencia de cargas y/o pigmentos, las cargas y/o pigmentos y el al menos un material de carga inorgánico particulado pueden ser iguales. Es decir, las cargas y/o pigmentos adicionales son el al menos un material de carga inorgánico particulado. En esta realización, el material laminado, por lo tanto, preferiblemente, no se combina adicionalmente con el al menos un material de carga inorgánico particulado.

En otra realización preferida, el material celulósico es una celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada que se obtuvo al nanofibrilar y/o microfibrilar una suspensión de fibra de celulosa en ausencia o presencia de cargas y/o pigmentos y el material celulósico se combina adicionalmente con el al menos un material de carga inorgánico particulado.

En cualquier caso, el material celulósico proporcionado comprende cargas y/o pigmentos y/o el material celulósico se combina con el al menos un material de carga inorgánico particulado de manera que el material laminado conformable en 3D comprenda el al menos un material de carga inorgánico particulado en una cantidad de  $\geq 45$  %p., sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D.

Si el material celulósico se combina con el al menos un material de carga inorgánico particulado, el al menos un

material de carga inorgánico particulado se proporciona en forma de polvo, es decir, en forma seca, o en forma de una suspensión acuosa.

5 Si el al menos un material de carga inorgánico particulado se proporciona en forma de una suspensión acuosa, la suspensión acuosa comprende el material de carga inorgánico particulado preferiblemente en una cantidad de 1 a 80 %p., preferiblemente, de 5 a 78 %p., incluso más preferiblemente, de 10 a 78 %p. y lo más preferiblemente, de 15 a 78 %p., sobre la base del peso total de la suspensión acuosa.

En una realización, el material celulósico se proporciona en forma de una suspensión acuosa y el al menos un material de carga inorgánico particulado se proporciona en forma de una suspensión acuosa.

10 Alternativamente, el material celulósico se proporciona en forma de una suspensión acuosa y el al menos un material de carga inorgánico particulado se proporciona en forma de polvo.

Una "lechada" o "suspensión" acuosa en el significado de la presente invención comprende sólidos insolubles y agua y normalmente puede contener grandes cantidades de sólidos y, por lo tanto, puede ser más viscosa y tener generalmente una densidad más alta que el líquido con el que se forma.

15 El término lechada o suspensión "acuosa" se refiere a un sistema, en donde la fase líquida comprende, consiste preferiblemente en, agua. Sin embargo, dicho término no excluye que la fase líquida de la suspensión o lechada acuosa comprenda cantidades menores de al menos un disolvente orgánico miscible con agua seleccionado del grupo que comprende metanol, etanol, acetona, acetonitrilo, tetrahidrofurano y mezclas de estos. Si la lechada o suspensión acuosa comprende al menos un disolvente orgánico miscible con agua, la fase líquida de la lechada acuosa comprende el al menos un disolvente orgánico miscible con agua en una cantidad de 0,1 a 40,0 %p.,  
20 preferiblemente, de 0,1 a 30,0 %p., más preferiblemente, de 0,1 a 20,0 %p. y, lo más preferiblemente, de 0,1 a 10,0 %p., sobre la base del peso total de la fase líquida de la lechada o suspensión acuosa. Por ejemplo, la fase líquida de la lechada o suspensión acuosa consiste en agua. Si la fase líquida de la lechada o suspensión acuosa consiste en agua, el agua que se va a usar puede ser cualquier agua disponible tal como agua del grifo y/o agua desionizada.

25 El material celulósico se combina con el al menos un material de carga inorgánico particulado y los aditivos opcionales en cualquier orden. Preferiblemente, el al menos un material de carga inorgánico particulado y los aditivos opcionales se agregan al material celulósico.

El material celulósico es una mezcla de material celulósico que comprende celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada.

30 Preferiblemente, el material celulósico es una mezcla de material celulósico que comprende celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada que se obtuvo al nanofibrilar y/o microfibrilar una suspensión de fibra de celulosa en ausencia o presencia de cargas y/o pigmentos.

35 En el que caso de que la celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada se haya obtenido al nanofibrilar y/o microfibrilar una suspensión de fibra de celulosa en ausencia de cargas y/o pigmentos, la celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada está preferiblemente en forma de una suspensión acuosa que tiene una viscosidad Brookfield en el intervalo de 1 a 2000 mPa·s a 25 °C, más preferiblemente, de 10 a 1200 mPa·s a 25 °C, y lo más preferiblemente, de 100 a 600 mPa·s a 25 °C, con un contenido de celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada de 1 %p., sobre la base del peso total de la suspensión acuosa.

40 En el que caso de que la celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada se haya obtenido al nanofibrilar y/o microfibrilar una suspensión de fibra de celulosa en presencia de cargas y/o pigmentos, la celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada está preferiblemente en forma de una suspensión acuosa que tiene una viscosidad Brookfield en el intervalo de 1 a 2000 mPa·s a 25 °C, más preferiblemente, de 3 a 1200 mPa·s a 25 °C, y lo más preferiblemente, de 10 a 600 mPa·s a 25 °C, con un contenido de celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada de 1 %p., sobre la base del peso total de la suspensión acuosa.

45 La suspensión acuosa de la celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada preferiblemente comprende la celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada en una cantidad de 0,2 a 35 %p., más preferiblemente, 0,25 a 20 %p., incluso más preferiblemente, 0,5 a 15 %p., lo más preferiblemente, 1 a 10 %p., sobre la base del peso total de la suspensión acuosa.

50 Los procesos para preparar celulosas nanofibriladas y microfibriladas son conocidos para el experto en la técnica. Por ejemplo, los procesos para preparar celulosas nanofibriladas y microfibriladas se describen en EP 2 386 682 A1, EP 2 386 683 A1, EP 2 236 664 A1, EP 2 236 545 A1, EP 2 808 440 A1 y EP 2 805 986 A1, que se incorporan, por lo tanto, a la presente memoria por referencia, así como en Franklin W. Herrick, et al. "Microfibrillated Cellulose: Morphology and Accessibility", Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium 37, 797-813 (1983) y Hubbe *et al.* "Cellulosic nanocomposites, review" BioResources, 3(3), 929-890 (2008).

55 Se aprecia que el término "mezcla de material celulósico-carga inorgánica" se refiere a una mezcla del material celulósico, el al menos un material de carga inorgánico particulado y los aditivos opcionales. Preferiblemente, la

mezcla de material celulósico-carga inorgánica es una mezcla homogénea del material celulósico, el al menos un material de carga inorgánico particulado y los aditivos opcionales.

5 La mezcla de material celulósico-carga inorgánica es preferiblemente una suspensión acuosa que comprende el material celulósico, el al menos un material de carga inorgánico particulado y los aditivos opcionales. En una realización, la suspensión acuosa de la mezcla de material celulósico-carga inorgánica tiene un contenido de sólidos en el intervalo de 0,3 a 35 %p., más preferiblemente, 0,5 a 30 %p., incluso más preferiblemente, 0,7 a 25 %p., lo más preferiblemente, 0,9 a 20 %p., sobre la base del peso total de la suspensión acuosa.

Según la etapa ii) del proceso, se forma un prelaminado que consiste en la mezcla de material celulósico-carga inorgánica de la etapa i).

10 La etapa de conformación ii) se puede llevar a cabo mediante todas las técnicas y métodos conocidos para el experto en la técnica para conformar un prelaminado de mezcla de material celulósico-carga inorgánica. La etapa de conformación ii) se puede llevar a cabo con cualquier máquina de conformación convencional, por ejemplo, en condiciones tales que se obtenga un prelaminado continuo o discontinuo de la mezcla de material celulósico-carga inorgánica u otro equipo de este tipo conocido por el experto. Por ejemplo, la conformación se puede llevar a cabo  
15 en una máquina para producir papel como se describe en J. Rantanen, et al., Forming and dewatering of a microfibrillated cellulose composite paper. BioRes. 10(2), 2015, 3492-3506.

El prelaminado de mezcla de material celulósico-carga inorgánica se puede someter a una etapa de reducción del contenido de agua del prelaminado. Dicha etapa de reducción del contenido de agua se puede llevar a cabo durante o después, preferiblemente después, de la etapa del proceso ii). Dicha etapa de reducción del contenido de agua se puede llevar a cabo mediante todas las técnicas y métodos conocidos para el experto en la técnica para reducir el contenido de agua de un prelaminado. La etapa de reducción del contenido de agua se puede llevar a cabo con cualquier método convencional, p. ej., mediante presión, presión al vacío en húmedo, fuerza de gravedad o fuerza de succión de manera tal que se obtenga un prelaminado que tiene un contenido de agua que está reducido en comparación con el contenido de agua antes de la etapa de reducción del contenido de agua u otro equipo de este tipo conocido para el experto.  
25

A menos que se especifique de cualquier otra manera, el término "reducir el contenido de agua" se refiere a un proceso según el cual solo se elimina una porción del agua del prelaminado de manera tal que se obtiene un prelaminado preseco. Además, un prelaminado "preseco" se puede definir adicionalmente por su contenido de humedad total que, a menos que especifique de cualquier otra manera, es mayor o igual que 5 %p., preferiblemente, mayor o igual que 8 %p., más preferiblemente, mayor o igual que 10 %p., y lo más preferiblemente, de 20 a 60 %p., sobre la base del peso total del prelaminado.  
30

Por lo tanto, el proceso comprende preferiblemente, además, una etapa iv1) de deshidratación del prelaminado de la etapa ii).

35 En una realización, la deshidratación de la etapa iv1) se lleva a cabo a presión, preferiblemente, a presión en el intervalo de 10 a 150 kPa, más preferiblemente, a una presión en el intervalo de 20 a 100 kPa y, lo más preferiblemente, a una presión en el intervalo de 30 a 80 kPa.

Alternativamente, el proceso comprende, además, una etapa iv2) de compresión en húmedo del prelaminado de la etapa ii).

40 En una realización, el prelaminado obtenido en la etapa iv1) se somete adicionalmente a una etapa de compresión en húmedo para reducir adicionalmente el contenido de agua. En este caso, el proceso comprende, además, una etapa iv2) de compresión en húmedo del prelaminado de la etapa iv1).

La etapa de compresión en húmedo iv2) se lleva a cabo a presión en el intervalo de 100 a 700 kPa, preferiblemente, a presión en el intervalo de 200 a 600 kPa y, lo más preferiblemente, a presión en el intervalo de 300 a 500 kPa. Además o alternativamente, la etapa de compresión en húmedo iv2) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 10 a 80 °C, preferiblemente, a una temperatura en el intervalo de 15 a 75 °C y, más preferiblemente, a una temperatura en el intervalo de 20 a 70 °C.  
45

Preferiblemente, la etapa iv2) de compresión en húmedo del prelaminado de la etapa ii) o de la etapa iv1) se lleva a cabo a una presión en el intervalo de 100 a 700 kPa, preferiblemente, a una presión en el intervalo de 200 a 600 kPa y, lo más preferiblemente, a una presión en el intervalo de 300 a 500 kPa, y a una temperatura en el intervalo de 10 a 80 °C, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 15 a 75 °C y, más preferiblemente, a una temperatura en el intervalo de 20 a 70 °C.  
50

Según la etapa iii), el prelaminado de la etapa ii) o de la etapa iv1) o de la etapa iv2) se seca para producir in material laminado conformable en 3D.

55 El término "secado" se refiere a un proceso según el cual se elimina al menos una porción del agua del prelaminado de manera tal que se obtiene un material laminado conformable en 3D. Además, un material laminado conformable



en 3D "seco" se puede definir adicionalmente por su contenido de humedad total que, a menos que especifique de cualquier otra manera, es menor o igual que 30 %p., preferiblemente, menor o igual que 25 %p., más preferiblemente, menor o igual que 20 %p., y lo más preferiblemente, menor o igual que 15 %p., sobre la base del peso total del material seco.

- 5 Dicha etapa de secado se puede llevar a cabo mediante todas las técnicas y métodos conocidos para el experto en la técnica para secar un prelamado. La etapa de secado se puede llevar a cabo con cualquier método convencional, p. ej., mediante presión, fuerza de gravedad o fuerza de succión de manera tal que se obtenga un prelamado que tiene un contenido de agua que está reducido en comparación con el contenido de agua antes del secado u otro equipo de este tipo conocido para el experto.
- 10 En una realización, la etapa iii) se lleva a cabo mediante secado en prensa. Por ejemplo, mediante secado en prensa a una presión en el intervalo de 50 a 150 kPa, preferiblemente, a una presión en el intervalo de 60 a 120 kPa y, lo más preferiblemente, a una presión en el intervalo de 80 a 100 kPa y/o a una temperatura en el intervalo de 80 a 180 °C, preferiblemente, a una temperatura en el intervalo de 90 a 160 °C y, más preferiblemente, a una temperatura en el intervalo de 100 a 150 °C.
- 15 En una realización, la etapa iii) se lleva a cabo mediante secado en prensa a una presión en el intervalo de 50 a 150 kPa, preferiblemente, a una presión en el intervalo de 60 a 120 kPa y, lo más preferiblemente, a una presión en el intervalo de 80 a 100 kPa y/o a una temperatura en el intervalo de 80 a 180 °C, preferiblemente, a una temperatura en el intervalo de 90 a 160 °C y, más preferiblemente, a una temperatura en el intervalo de 100 a 150 °C.

20 En virtud de los muy buenos resultados del material laminado conformable en 3D, según se definió anteriormente, un aspecto adicional de la presente invención se refiere al uso de un material celulósico según se define en la presente memoria y al menos un material de carga inorgánico particulado según se define en la presente memoria para la preparación de un material laminado conformable en 3D.

25 Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de un material celulósico según se define en la presente memoria y al menos un material de carga inorgánico particulado, según se define en la presente memoria, para aumentar la capacidad de estiramiento de un material laminado conformable en 3D, en donde el aumento se logra cuando el material laminado conformable en 3D tiene un aumento del estiramiento normalizado por nivel de contenido de humedad en el intervalo de 0,15 a 0,7 % en porcentaje. El aumento de estiramiento normalizado por nivel de contenido de humedad se determina preferiblemente según la fórmula (I) definida anteriormente.

30 En una realización, el aumento se logra cuando el material laminado conformable en 3D tiene un aumento del estiramiento normalizado por nivel de contenido de humedad en el intervalo de 0,15 a 0,6 % en porcentaje y, lo más preferiblemente, de 0,2 a 0,6 % en porcentaje. El aumento de estiramiento normalizado por nivel de contenido de humedad se determina preferiblemente según la fórmula (I) señalada anteriormente.

35 En una realización, el material laminado conformable en 3D tiene una capacidad de estiramiento que varía de 4 a 10 %, preferiblemente, de 5 a 10 %, con un contenido de humedad de 10 % del material laminado conformable en 3D. Además o alternativamente, el material laminado conformable en 3D tiene una capacidad de estiramiento que varía de 6 a 18 %, preferiblemente, de 7 a 18 %, con un contenido de humedad de 20 % del material laminado conformable en 3D. La capacidad de estiramiento se determina preferiblemente según la fórmula (II) señalada anteriormente.

40 Aún un aspecto adicional de la presente invención se refiere al uso de un material laminado conformable en 3D según se define en la presente memoria en procesos de conformación en 3D. Preferiblemente, la presente invención se refiere al uso de un material laminado conformable en 3D según se define en la presente memoria en termoconformación, conformación al vacío, conformación con aire comprimido, conformación por embutición profunda, hidroconformación, conformación esférica, conformación a presión o conformación al vacío/con aire comprimido.

45 Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un artículo conformado en 3D, preferiblemente, un contenedor de envasado, contenedor para alimentos, envase en blíster, bandeja para alimentos, que comprende el material laminado conformable en 3D, según se define en la presente memoria.

50 En relación con la definición del material celulósico, el al menos un material de carga inorgánico particulado, el material laminado conformable en 3D y las realizaciones preferidas de estos, se hace referencia a las declaraciones que se proporcionaron anteriormente para describir los detalles técnicos del material laminado conformable en 3D de la presente invención.

#### Descripción de las figuras

La Figura 1 muestra celulosa microfibrilada preparada en presencia de las partículas GCC.

La Figura 2 muestra celulosa microfibrilada preparada en ausencia de cargas y/o pigmentos.

La Figura 3 se refiere a un diagrama que muestra la relación entre el estiramiento y la humedad.

Los siguientes ejemplos pueden ilustrar adicionalmente la invención, pero no se pretende que restrinjan la invención a las realizaciones ejemplificadas. Los ejemplos a continuación muestran el material laminado conformable en 3D y sus excelentes propiedades mecánicas tales como capacidad de estiramiento y estiramiento de ruptura según la presente invención:

5

### Ejemplos

#### Métodos de medición

Los siguientes métodos de medición se usan para evaluar los parámetros proporcionados en los ejemplos y reivindicaciones.

10 Contenido de sólidos de las suspensiones acuosas como muestras que contienen lechadas de celulosa y pigmento

El contenido de sólidos de la suspensión (también conocido como "peso seco") se determinó mediante el uso de un Moisture Analyzer MJ33 de la compañía Mettler-Toledo, Suiza, con la siguiente configuración: temperatura de secado de 160 °C, apagado automático si la masa no se carga más de 1 mg durante un período de 30 s, secado estándar de 5 a 20 g de suspensión.

15 Contenido de humedad

Contenido de humedad (%p.)= 100 (%p.) – contenido de sólidos (%p.)

#### Tamaño de partícula de las partículas minerales

20 La mediana del tamaño de partícula en peso,  $d_{50}$ , según se usa en la presente memoria, así como el corte superior,  $d_{98}$ , se determinan en función de las mediciones hechas mediante el uso de un instrumento Sedigraph™ 5120 de Micromeritics Instrument Corporation. El método y los instrumentos son conocidos para el experto y se usan comúnmente para determinar el tamaño de grano de cargas y pigmentos. La medición se llevó a cabo en una disolución acuosa que comprende  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  al 0,1 %p. Las muestras se dispersaron usando un agitador de velocidad alta y supersónicos. Para la medición de las muestras dispersadas no se agregaron agentes de dispersión adicionales.

25 Medición de la longitud de la fibra

Se determinó una longitud de fibra promedio ponderada en longitud con un Kajaani FS 200 (Kajaani Electronics Ltd, ahora Valmet, Finlandia). El método y el instrumento son conocidos para el experto y se usan comúnmente para determinar los parámetros de morfología de fibra. La medición se llevó a cabo con un contenido de sólidos de aprox. 0,010 %p.

30 Instrumento de prueba de drenabilidad (Schopper Riegler)

Se midió el grado Schopper-Riegler (°SR) según Zellcheming Merkblatt V/7/61 y la norma ISO 5267/1.

#### Viscosidad Brookfield

35 La viscosidad Brookfield de las suspensiones acuosas se midió una hora después de la producción y después de un minuto de agitación a  $25\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$  a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield tipo RVT equipado con un vástago de disco adecuado, por ejemplo, un vástago 1 a 6.

#### Microscopía de luz para distinguir entre los tipos de MFC

Se tomaron micrografías con un microscopio de luz usando luz transmitida y un método de campo brillante.

Dispositivo para formación de película: Laminados de laboratorio de "tipo escandinavo"

40 Se usó un aparato según se describe en SCAN-CM64:00 "preparation of laboratory sheets for physical testing" con algunas modificaciones (J. Rantanen *et al.*, "Forming and dewatering of a microfibrillated cellulose composite paper", BioResources 10(2), 2015, páginas 3492-3506).

Dispositivo para formación de película: Laminados de laboratorio de "tipo Rapid Käthen"

45 Se usó un aparato según se describe en ISO 5269/2 "Preparation of laboratory sheets for physical testing - Part 2: Rapid Käthen method" con algunas modificaciones, véase la sección de métodos "MFC filler composite films produced with "Rapid Käthen Type" laboratory sheet former" para obtener más detalles.

Instrumento de prueba para deformación

Se usó un L&W Tensile Strength Tester (Lorentzen & Wettre, Suecia) para la determinación del estiramiento de ruptura según los procedimientos descritos en ISO 1924-2.

Equipo y procedimiento de conformación en 3D

- 5 Se usó un Laboratory Platen Press Type P 300 (Dr. Collins, Alemania) para la conformación. La presión, la temperatura y el tiempo de compresión se ajustaron en consecuencia.

- 10 Se usaron dos moldes de aluminio. Una primera forma con dimensiones externas de 16 cm x 16 cm x 2,5 cm y una parte de molde femenina que representa un segmento circular con un diámetro de 10 cm y una profundidad de 1 cm que representa niveles de estiramiento lineal de aprox. 3 %. Una segunda forma con dimensiones externas de 16 cm x 16 cm x 3,5 cm y una parte de molde femenina que representa un segmento circular con un diámetro de 10 cm y una profundidad de 2 cm que representa niveles de estiramiento lineal de aprox. 10 %.

Se hicieron placas de caucho flexibles con las dimensiones 20 cm x 20 cm x 1 cm a partir de EPDM (caucho de monómero de etileno propileno dieno)

1. Material

- 15 Compuesto de celulosa microfibrilada (MFC) y carga

Se obtuvo un compuesto de celulosa microfibrilada (MFC) y carga al tratar 40 %p. enzimáticamente (Buckman Maximyze 2535) y mecánicamente (refinador de disco, hasta una drenabilidad de  $\geq 60$  °SR) de pulpa disuelta pretratada con carga GCC al 60 %p. (Hydrocarb® 60) con un contenido de sólidos de 55 % en un extrusor de tornillo doble corrotativo. La calidad de la microfibrilación se caracteriza con la imagen microscópica de la Figura 1.

- 20 Celulosa microfibrilada (MFC) sin carga

Se usó una celulosa microfibrilada (MFC) según se caracterizó con la imagen microscópica de la Figura 2. Estaba disponible como una suspensión con 3,8 %p. de contenido de sólidos.

Pulpa de madera dura

- 25 Pulpa de eucalipto del mercado secada una vez con una longitud de fibra promedio ponderada en longitud de 0,81 mm.

Pulpa de madera blanda

Pulpa de madera blanda (pino) secada una vez con una longitud de fibra promedio ponderada en longitud de 2,39 mm.

GCC, Hydrocarb® 60 (comercializado por Omya International AG, Suiza)

- 30 Se usó una lechada de pigmento de carbonato de calcio molido dispersado (GCC) con 78 %p. de contenido de sólidos y una mediana de tamaño de partícula en peso  $d_{50}$  de 1,6  $\mu\text{m}$ .

PCC, Syncarb® F0474 (comercializado por Omya International AG, Suiza)

Se usó una lechada de pigmento de carbonato de calcio precipitado no dispersado (PCC) con 15 %p. de contenido de sólidos y una mediana de tamaño de partícula en peso  $J_{50}$  de 2,7  $\mu\text{m}$ .

- 35 Percol® 1540, BASF (Alemania)

2. Métodos

Preparación de muestras microscópicas de celulosa microfibrilada (MFC) producidas en presencia de carga

- 40 Se colocó una pequeña muestra (0,1 g) de compuesto de MFC-carga húmedo (aprox. 55 %p.) (descrito en la sección de materiales) en un vaso de precipitados de vidrio y se agregaron 500 ml de agua desionizada. Se usó una licuadora de cocina para auxiliar en la separación de las fibras y las partículas de carbonato de calcio. A continuación, se agregaron 2 ml de ácido clorhídrico al 10 %p. para disolver el carbonato de calcio, después la mezcla resultante se mezcló con la licuadora de cocina durante 2 minutos. Se colocaron unas pocas gotas de esta suspensión en un portaobjetos para microscopio de vidrio y se secaron en un horno a 120 °C.

Preparación de muestras para microscopía de MFC

- 45 Se colocó aproximadamente 1 g de celulosa microfibrilada (MFC) sin carga, según se describió anteriormente en la sección de materiales (contenido de sólidos de 3,8 %p.), en un vaso de precipitados de vidrio y se agregaron 500 ml

## ES 2 741 514 T3

de agua desionizada. Se usó una licuadora de cocina durante 2 minutos para separar el material de fibra. Se colocaron unas pocas gotas de esta suspensión en un portaobjetos para microscopio de vidrio y se secaron en un horno a 120 °C.

Preparación de pulpa de madera dura

- 5 La pulpa de eucalipto secada una vez se desintegró según ISO 5263-1 y se diluyó hasta un contenido de sólidos de 1,5 %p. No se aplicó refinación.

Preparación de pulpa de madera dura refinada

- 10 La pulpa de eucalipto secada una vez se desintegró según ISO 5263-1 y se diluyó hasta un contenido de sólidos de 3 %p. Se usó un refinador de disco de laboratorio (Escher Wyss, ahora Voith, Alemania) para preparar la pulpa de eucalipto con una drenabilidad de 30 °SR.

Preparación de pulpa de madera blanda

La pulpa de madera blanda secada una vez se desintegró según ISO 5263-1 y se diluyó hasta un contenido de sólidos de 1,5 %p. No se aplicó refinación.

Preparación de pulpa de madera blanda refinada

- 15 La pulpa de madera blanda secada una vez se desintegró según ISO 5263-1 y se diluyó hasta un contenido de sólidos de 1,5 %p. Se usó un refinador de disco de laboratorio (Escher Wyss, ahora Voith, Alemania) para preparar la pulpa de madera blanda con una drenabilidad de 25 °SR.

Preparar la capa base para la conformación de una película sin MFC

- 20 Según las formulaciones sobre la base del peso seco, se prepararon pulpa de madera dura o pulpa de madera dura o pulpa de madera blanda o pulpa de madera blanda refinada, eventualmente partículas de GCC y/o PCC, así como agua desionizada para obtener un contenido de sólidos final de 1 %p. en condiciones de alto cizallamiento (Pendraulik, LD 50 Labordissolver, Pendraulik, Alemania) con un tiempo de mezcla de 15 minutos.

Preparación de suspensión líquida del compuesto de MFC y carga

- 25 Se agregó agua desionizada al compuesto con un contenido de sólidos de 55 %p. en una cantidad para obtener 10 %p. de contenido de sólidos. Se aplicó mezcla de alto cizallamiento (Pendraulik, LD 50 Labordissolver, Pendraulik, Alemania) durante 15 minutos para dispersar el compuesto, con dilución adicional con agua desionizada hasta un nivel de contenido de sólidos deseado (5 %p., 4 %p., 2,5 %p., 1 %p.) nuevamente con una etapa de mezcla de alto cizallamiento de 15 minutos (Pendraulik, 2000 rpm).

Preparación de capa base para la conformación de una película con compuesto de MFC y carga

- 30 Según las formulaciones sobre la base del peso seco, se prepararon mezclas de suspensión de compuesto de MFC y carga con 1 %p. de contenido de sólidos, pulpa de madera dura o pulpa de madera blanda y agua desionizada para obtener un contenido de sólidos final de 1 %p. en condiciones de alto cizallamiento (Pendraulik, LD 50 Labordissolver, Pendraulik, Alemania) con un tiempo de mezcla de 15 minutos.

Preparación de suspensión de MFC sin carga

- 35 Se agregó agua desionizada a la suspensión de MFC para obtener niveles de contenido de sólidos deseado (2 %p., 1 %p.), se aplicó mezcla de alto cizallamiento (Pendraulik, LD 50 Labordissolver, Pendraulik, Alemania) durante 15 minutos para garantizar la mezcla adecuada.

Preparación de capa base para la conformación de una película de MFC sin carga

- 40 Según las formulaciones sobre la base del peso seco, se prepararon mezclas que contenían MFC, PCC y/o GCC, pulpa de eucalipto o pulpa de madera blanda, así como agua desionizada para obtener un contenido de sólidos final de 1 %p. en condiciones de alto cizallamiento (Pendraulik, LD 50 Labordissolver, Pendraulik, Alemania) con un tiempo de mezcla de 15 minutos.

Películas del material compuesto de MFC y carga producidas con el conformador de laminado de laboratorio de "tipo escandinavo"

- 45 Se usó un conformador de laminado de laboratorio de "tipo escandinavo" modificado para producir películas. Una cantidad acorde de la capa base preparada para obtener un peso de película de normalmente 200 g/m<sup>2</sup> se cargó en la sección superior que se conectó estrechamente con una membrana como parte superior de una sección inferior. La sección superior se cerró con una campana y se aplicó una sobrepresión de 0,5 bar para acelerar la deshidratación a través de la membrana. No se usaron agitación ni dilución adicionales. Después de la conformación, los laminados se prepararon según se sabe en la técnica entre dos papeles secantes y después se prensaron durante 260
- 50

segundos a 420 kPa. Se usó una etapa de prensa caliente adicional con cuatro laminados colocados entre dos papeles secantes y una temperatura de 130 °C, así como una presión de 95 kPa para secar los laminados. Para la prueba física, los laminados se colocaron en una habitación acondicionada para la aplicación de un procedimiento de humectación.

- 5 Películas del material compuesto de MFC y carga producidas con el conformador de laminado de laboratorio de "tipo Rapid Káthen"

Se usó un procedimiento de conformación de laminado según ISO 5269/2 "Preparation of laboratory sheets for physical testing - Part 2: Rapid Káthen method" con las siguientes modificaciones: se usó un alambre con un ancho de malla de 50 µm. No se agregó agua para la dilución. No se usó aire para la mezcla. 5 segundos después de la carga, se abrió la válvula de deshidratación y se aplicó vacío durante 25 segundos. Los laminados se presaron con Sheet Press (PTI, Austria) y después de secaron entre papeles secantes at 115 °C durante 8 minutos.

10

Rehumectación de laminados para ensayos de conformación

Sobre la base del contenido de humedad presente (100 - contenido de sólidos en %p.), se pulverizó una cantidad deseada de agua desionizada para obtener un contenido de humedad de 6,25 %p., 8 %p., 10 %p., 15 %p. o 20 %p. en las películas de material compuesto de MFC y carga mediante el uso de un envase de aerosol. Las películas de material compuesto de MFC y carga con la misma composición y el mismo nivel de humedad se almacenaron durante 24 horas en una bolsa de plástico cerrada para garantizar una distribución homogénea de la humedad.

15

Conformación en 3D

Para la conformación en 3D se debe preparar una pila, desde la parte inferior hasta la superior: en primer lugar está la parte inferior de la prensa de platos, después sigue el molde de aluminio con el molde orientado hacia arriba, el laminado/película/material que se va a conformar, una pila de placas de caucho (3-4 para la forma de 1 cm de profundidad, 5-6 para la forma de 2 cm de profundidad) y finalmente la parte superior de la prensa de platos. En la prensa usada, la parte inferior era móvil y se podía calentar hasta una temperatura deseada. Antes de iniciar los ensayos de conformación, el molde correspondiente se colocó en la prensa caliente para obtener la temperatura deseada. La presión, la dinámica del proceso (velocidad y tiempo) y la temperatura se deben ajustar en consecuencia.

20

25

### 3. Experimentos

#### a) Viscosidades de suspensiones de MFC

Tabla 1

Muestra	Contenido de sólidos de la suspensión [%p.]	Vástago para medición Brookfield	Viscosidad Brookfield (a 100 rpm y 25 °C)
Suspensión de compuesto de carga y MFC	10	N.º 4	730 mPas
Suspensión de compuesto de carga y MFC	5	N.º 2	50,0 mPas
Suspensión de compuesto de carga y MFC	2,5	N1 1	19,5 mPas
MFC sin carga	3,8		No medible
MFC sin carga	2	N.º 6	1800 mPas
MFC sin carga	1	N.º 4	470 mPas

#### b) Propiedades del material laminado de material compuesto de MFC y carga a diferentes niveles de humedad

Las propiedades de los materiales laminados obtenidos se muestran también en la Figura 3.

Tabla 2

Formulación	Estiramiento de ruptura, 10 % m.c. <sup>[1]</sup>	Estiramiento de ruptura, 20 % m.c. <sup>[1]</sup>	Aumento de estiramiento normalizado por nivel de humedad [% en porcentaje]
Madera dura, 200 g/m <sup>2</sup>	2,1 %	2,5 %	0,04
Madera dura (refinada), 200 g/m <sup>2</sup> (A)	3,0 %	4,2 %	0,12
Madera blanda (refinada), 200 g/m <sup>2</sup> (B)	4,4 %	5,6 %	0,12
Madera blanda (refinada) al 80 % p + GCC al 20 %p., 200 g/m <sup>2</sup> (C)	3,6 %	4,1 %	0,05
Madera blanda (refinada) al 80 % p + PCC al 20 %p., 200 g/m <sup>2</sup> (D)	3,3 %	4,7 %	0,14
Madera blanda (refinada) al 60 % p + PCC al 40 %p., 200 g/m <sup>2</sup> (E)	3,3 %	4,6 %	0,13
Madera blanda (refinada) al 80 % p + PCC al 20 %p., 100 g/m <sup>2</sup> (F)	3,3 %	4,6 %	0,13
Madera dura al 5 % p, MFC al 30 %p., PCC al 65 %p., 200 g/m <sup>2</sup>	7,3 %	12,3 %	0,5
Madera dura al 5 % p, MFC al 45 %p., PCC al 50 %p., 200 g/m <sup>2</sup>	7,1 %	10,2 %	0,31
Madera dura al 20 % p, MFC al 30 %p., PCC al 50 %p., 200 g/m <sup>2</sup> (I)	4,9 %	7,5 %	0,26
<sup>[1]</sup> m.c.: contenido de humedad			

c) Experimentos de conformación en 3D

(1) Parámetros de conformación en 3D

Laminados de laboratorio de "tipo escandinavo". La presión más baja en la conformación es beneficiosa.

Tabla 3

Formulación	Parámetros de conformación en 3D	Profundidad de moldeo	Resultado
Compuesto de MFC-carga al 90 % p, madera dura al 10 %p., 200 g/m <sup>2</sup> , 8 % m.c. <sup>[1]</sup>	10 bar, 10 s, 70 °C	1 cm	agrietado
Compuesto de MFC-carga al 90 % p, madera dura al 10 %p., 200 g/m <sup>2</sup> , 8 % m.c. <sup>[1]</sup>	10 bar, 7 s, 120 °C	1 cm	agrietado
Compuesto de MFC-carga al 90 % p, madera dura al 10 %p., 200 g/m <sup>2</sup> , 8 % m.c. <sup>[1]</sup>	3,8 bar, 20 s, 70 °C	1 cm	bueno
Compuesto de MFC-carga al 90 % p, madera dura al 10 %p., 200 g/m <sup>2</sup> , 8 % m.c. <sup>[1]</sup>	3,8 bar, 10 s, 120 °C	1 cm	bueno
<sup>[1]</sup> m.c.: contenido de humedad			

(2) Muestras de referencia

Laminados de laboratorio de "tipo Rapid Käthen".

## ES 2 741 514 T3

Tabla 4

Formulación	Parámetros de conformación en 3D	Profundidad de moldeo	Resultado
Madera dura refinada, Percol® 1540 al 0,05 %p. sobre la base del peso seco total del material celulósico, 200 g/m <sup>2</sup> , 8 % m.c. <sup>[1]</sup>	3,8 bar, 10 s, 120 °C	1 cm	agrietado
Madera dura refinada al 80 %p., GCC al 20 %p., Percol® 1540 al 0,05 %p. sobre la base del peso seco total del material celulósico y el material de carga inorgánica, 200 g/m <sup>2</sup> , 8 % m.c. <sup>[1]</sup>	3,8 bar, 10 s, 120 °C	1 cm	agrietado
Madera blanda refinada, Percol® 1540 al 0,05 %p. sobre la base del peso seco total del material celulósico, 200 g/m <sup>2</sup> , 8 % m.c. <sup>[1]</sup>	3,8 bar, 10 s, 120 °C	1 cm	bueno
Madera blanda refinada al 80 %p., GCC al 20 %p., Percol® 1540 al 0,05 %p. sobre la base del peso seco total del material celulósico y el material de carga inorgánica, 200 g/m <sup>2</sup> , 8 % m.c. <sup>[1]</sup>	3,8 bar, 10 s, 120 °C	1 cm	agrietado
<sup>[1]</sup> m.c.: contenido de humedad			

(3) Serie de compuestos 1, condiciones básicas

Laminados de laboratorio de "tipo escandinavo"

Tabla 5

Formulación	Parámetros de conformación en 3D	Profundidad de moldeo	Resultado
Madera dura, 200 g/m <sup>2</sup> , 8 % m.c. <sup>[1]</sup>	3,8 bar, 10 s, 120 °C	1 cm	agrietado
Madera dura al 5 % p, MFC al 30 %p., PCC al 65 %p., 200 g/m <sup>2</sup> , 8 % m.c. <sup>[1]</sup>	3,8 bar, 10 s, 120 °C	1 cm	bueno
Madera dura al 5 % p, MFC al 45 %p., PCC al 50 %p., 200 g/m <sup>2</sup> , 8 % m.c. <sup>[1]</sup>	3,8 bar, 10 s, 120 °C	1 cm	o.k., comienzo del agrietamiento
Madera dura al 20 % p, MFC al 30 %p., PCC al 50 %p., 200 g/m <sup>2</sup> , 8 % m.c. <sup>[1]</sup>	3,8 bar, 10 s, 120 °C	1 cm	bueno
<sup>[1]</sup> m.c.: contenido de humedad			

(4) Serie de compuestos 2, condiciones forzadas y contenido de humedad al 15 %p.

Laminados de laboratorio de "tipo escandinavo"

Tabla 6

Formulación	Parámetros de conformación en 3D	Profundidad de moldeo	Resultado
Madera dura, 200 g/m <sup>2</sup> , 15 % m.c. <sup>[1]</sup>	3,8 bar, 10 s, 120 °C	2 cm	agrietado
Madera dura al 5 % p, MFC al 30 %p., PCC al 65 %p., 200 g/m <sup>2</sup> , 15 % m.c. <sup>[1]</sup>	3,8 bar, 10 s, 120 °C	2 cm	o.k., no conformado completamente
<sup>[1]</sup> m.c.: contenido de humedad			

(5) Serie de compuestos 3, condiciones forzadas y contenido de humedad al 20 %p.

Laminados de laboratorio de "tipo escandinavo"

## ES 2 741 514 T3

Tabla 7

Formulación	Parámetros de conformación en 3D	Profundidad de moldeo	Resultado
Madera dura, 200 g/m <sup>2</sup> , 20 % m.c. <sup>[1]</sup>	3,8 bar, 10 s, 120 °C	2 cm	agrietado
Madera dura al 5 % p, MFC al 30 %p., PCC al 65 %p., 200 g/m <sup>2</sup> , 20 % m.c. <sup>[1]</sup>	3,8 bar, 10 s, 120 °C	2 cm	o.k., no conformado completamente
<sup>[1]</sup> m.c.: contenido de humedad			

(6) Serie de compuestos 4, condiciones forzadas, diferentes composiciones con contenido de humedad al 10 %p.

Laminados de laboratorio de "tipo escandinavo"

Tabla 8

Formulación	Parámetros de conformación en 3D	Profundidad de moldeo	Resultado
Madera dura al 5 % p, MFC al 30 %p., PCC al 65 %p., 200 g/m <sup>2</sup> , 10 % m.c. <sup>[1]</sup>	6,0 bar, 10 s, 120 °C	2 cm	agrietado
Madera dura al 5 % p, MFC al 45 %p., PCC al 50 %p., 200 g/m <sup>2</sup> , 10 % m.c. <sup>[1]</sup>	6,0 bar, 10 s, 120 °C	2 cm	agrietado
Madera dura al 20 % p, MFC al 30 %p., PCC al 50 %p., 200 g/m <sup>2</sup> , 10 % m.c. <sup>[1]</sup>	6,0 bar, 10 s, 120 °C	2 cm	agrietado
<sup>[1]</sup> m.c.: contenido de humedad			

(7) Serie de compuestos 5, condiciones forzadas, diferentes composiciones con contenido de humedad al 20 %p.

Laminados de laboratorio de "tipo escandinavo"

Tabla 9

Formulación	Parámetros de conformación en 3D	Profundidad de moldeo	Resultado
Madera dura al 5 % p, MFC al 30 %p., PCC al 65 %p., 200 g/m <sup>2</sup> , 20 % m.c. <sup>[1]</sup>	6,0 bar, 10 s, 120 °C	2 cm	bueno
Madera dura al 5 % p, MFC al 45 %p., PCC al 50 %p., 200 g/m <sup>2</sup> , 20 % m.c. <sup>[1]</sup>	6,0 bar, 10 s, 120 °C	2 cm	agrietado
Madera dura al 20 % p, MFC al 30 %p., PCC al 50 %p., 200 g/m <sup>2</sup> , 20 % m.c. <sup>[1]</sup>	6,0 bar, 10 s, 120 °C	2 cm	o.k., no conformado completamente
<sup>[1]</sup> m.c.: contenido de humedad			



**REIVINDICACIONES**

1. Un material laminado conformable en 3D que comprende
- a) un material celulósico en una cantidad de 5 a 55 %p., sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D, en donde el material celulósico es una mezcla de material celulósico que comprende
- 5 i) celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada en una cantidad de  $\geq 55$  %p., sobre la base del peso seco total de la mezcla de material celulósico, y
- ii) fibras de celulosa en una cantidad de  $\leq 45$  %p., sobre la base del peso seco total de la mezcla de material celulósico,
- y la suma de la cantidad de celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada y las fibras de celulosa es 100 %p.,
- 10 sobre la base del peso seco total de la mezcla de material celulósico, y
- b) al menos un material de carga inorgánico particulado en una cantidad de  $\geq 45$  %p., sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D,
- en donde la suma de la cantidad del material celulósico y el al menos un material de carga inorgánico particulado es
- 15 100,0 %p., sobre la base del peso seco total del material celulósico y el al menos un material de carga inorgánico particulado.
2. El material laminado conformable en 3D según la reivindicación 1, en donde el material laminado conformable en 3D comprende
- a) el material celulósico en una cantidad de 15 a 55 %p., sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D, y
- 20 b) el al menos un material de carga inorgánico particulado en una cantidad de 45 a 85 %p., sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D.
3. El material laminado conformable en 3D según la reivindicación 1 o 2, en donde el material laminado conformable en 3D tiene:
- a) un aumento del estiramiento normalizado por nivel de contenido de humedad en el intervalo de 0,15 a 0,7 % en
- 25 porcentaje, y/o
- b) un estiramiento de ruptura de al menos 6 %, preferiblemente, de 6 a 16 %, y lo más preferiblemente, 7 a 15 %, y/o
- c) un peso de laminado de 50 a 500 g/m<sup>2</sup>, preferiblemente, de 80 a 300 g/m<sup>2</sup>, y lo más preferiblemente, de 80 a 250 g/m<sup>2</sup>.
4. El material laminado conformable en 3D según la reivindicación 1, en donde la celulosa nanofibrilada y/o la
- 30 celulosa microfibrilada se obtuvo al nanofibrilar y/o microfibrilar una suspensión de fibra de celulosa en ausencia o presencia de cargas y/o pigmentos, preferiblemente, las fibras de celulosa de la suspensión de fibras de celulosa son las contenidas en pulpas seleccionadas del grupo que comprende pulpa de madera blanda, tal como pulpa de picea y pulpa de pino, pulpa de madera dura, tal como pulpa de eucalipto, pulpa de abedul, pulpa de haya, pulpa de arce, pulpa de acacia y otros tipos de pulpas, tales como pulpa de cáñamo, pulpa de algodón, pulpa de bagazo o
- 35 paja, o material de fibras recicladas y mezclas de estos.
5. El material laminado conformable en 3D según la reivindicación 1 o 4, en donde las fibras de celulosa
- a) se seleccionan del grupo que comprende fibras de madera blanda, tales como fibras de picea y fibras de pino, fibras de madera dura, tales como fibras de eucalipto, fibras de abedul, fibras de haya, fibras de arce, fibras de acacia y otros tipos de fibras, tales como fibras de cáñamo, fibras de algodón, fibras de bagazo o paja o material de
- 40 fibras recicladas y mezclas de estos, y/o
- b) tienen una longitud de fibra promedio ponderada en longitud de 500  $\mu$ m a 3000  $\mu$ m, más preferiblemente, de 600  $\mu$ m a 2000  $\mu$ m, y lo más preferiblemente, de 700 a 1000  $\mu$ m.
6. El material laminado conformable en 3D según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el al menos un material de carga inorgánico particulado es al menos un material que contiene carbonato de calcio particulado,
- 45 preferiblemente, el al menos un material que contiene carbonato de calcio particulado es dolomita y/o al menos un carbonato de calcio molido (GCC), tal como mármol, creta, piedra caliza y/o mezclas de estos, y/o al menos un carbonato de calcio precipitado (PCC), tal como una o más de las formas de cristal mineralógicas aragonítica, vaterítica y calcítica, más preferiblemente, el al menos un material de carga inorgánico particulado es al menos un carbonato de calcio precipitado (PCC).
- 50 7. El material laminado conformable en 3D según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el al menos

- un material de carga inorgánico particulado tiene a) una mediana de tamaño de partícula en peso  $d_{50}$  de 0,1 a 20,0  $\mu\text{m}$ , preferiblemente, en el intervalo de 0,3 a 10,0  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente, en el intervalo de 0,4 a 8,0  $\mu\text{m}$ , y lo más preferiblemente, en el intervalo de 0,5 a 4,0  $\mu\text{m}$ , y/o b) un área superficial específica de 0,5 a 200,0  $\text{m}^2/\text{g}$ , más preferiblemente, de 0,5 a 100,0  $\text{m}^2/\text{g}$ , y lo más preferiblemente, de 0,5 a 50,0  $\text{m}^2/\text{g}$  según se mide mediante el método de nitrógeno BET.
- 5
8. Un proceso para la preparación de un artículo conformado en 3D, el proceso comprende las etapas de
- a) proporcionar el material laminado conformable en 3D según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, y
- b) conformar el material laminado conformable en 3D en un artículo conformado en 3D,
- 10 preferiblemente mediante termoconformación, conformación al vacío, conformación con aire comprimido, conformación por embutición profunda, hidroconformación, conformación esférica, conformación a presión o conformación al vacío/con aire comprimido.
9. El proceso según la reivindicación 8, en donde el material laminado conformable en 3D se obtuvo al
- i) proporcionar un material celulósico, según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 4 o 5,
- 15 ii) formar un prelaminado que consiste en el material celulósico de la etapa i), y
- iii) secar el prelaminado de la etapa ii) en un material laminado conformable en 3D.
10. El proceso según la reivindicación 9, en donde el material celulósico de la etapa i) se combina con al menos un material de carga inorgánico particulado según define en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 6 o 7 para formar una mezcla de material celulósico-carga inorgánica.
- 20 11. El proceso según la reivindicación 9 o 10, en donde
- i) el material celulósico se proporciona en forma de una suspensión acuosa que comprende el material celulósico en un intervalo de 0,2 a 35 %p., más preferiblemente, 0,25 a 20 %p., incluso más preferiblemente, 0,5 a 15 %p., lo más preferiblemente, 1 a 10 %p., sobre la base del peso total de la suspensión acuosa; y/o
- 25 ii) el al menos un material de carga inorgánico particulado se proporciona en forma de polvo o en forma de una suspensión acuosa que comprende el material de carga inorgánico particulado en una cantidad de 1 a 80 %p., preferiblemente, de 5 a 78 %p., más preferiblemente, de 10 a 78 %p. y lo más preferiblemente, de 15 a 78 %p., sobre la base del peso total de la suspensión acuosa.
12. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en donde el material celulósico es una mezcla de material celulósico que comprende celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada que se obtuvo al nanofibrillar y/o microfibrillar una suspensión de fibra de celulosa en ausencia o presencia de cargas y/o pigmentos,
- 30 preferiblemente, la celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada está en forma de una suspensión acuosa que tiene una viscosidad Brookfield en el intervalo de 1 a 2000  $\text{mPa}\cdot\text{s}$  a 25 °C, más preferiblemente, de 10 a 1200  $\text{mPa}\cdot\text{s}$  a 25 °C, y lo más preferiblemente, de 100 a 600  $\text{mPa}\cdot\text{s}$  a 25 °C, con un contenido de celulosa nanofibrilada y/o celulosa microfibrilada de 1 %p., sobre la base del peso total de la suspensión acuosa.
- 35 13. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, en donde el proceso comprende, además, una etapa c) de humectar el material laminado conformable en 3D proporcionado en la etapa a) hasta un contenido de humedad de 2 a 30 %p., sobre la base del peso seco total del material laminado conformable en 3D, antes y/o durante la etapa de proceso b).
- 40 14. Uso de un material celulósico según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12 y al menos un material de carga inorgánico particulado según se define en las reivindicaciones 10 o 11 para la preparación de un material laminado conformable en 3D, para aumentar la capacidad de estiramiento de un material laminado conformable en 3D, en donde el aumento se logra cuando el material laminado conformable en 3D tiene un aumento del estiramiento normalizado por nivel de contenido de humedad en el intervalo de 0,15 a 0,7 % en porcentaje.
- 45 15. Uso de un material laminado conformable en 3D según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en el proceso de conformación en 3D, preferiblemente en termoconformación, conformación al vacío, conformación con aire comprimido, conformación por embutición profunda, hidroconformación, conformación esférica, conformación a presión o conformación al vacío/con aire comprimido.
16. Un artículo conformado en 3D, preferiblemente, un contenedor de envasado, contenedor para alimentos, envase en blíster, bandeja para alimentos, que comprende el material laminado conformable en 3D según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 50

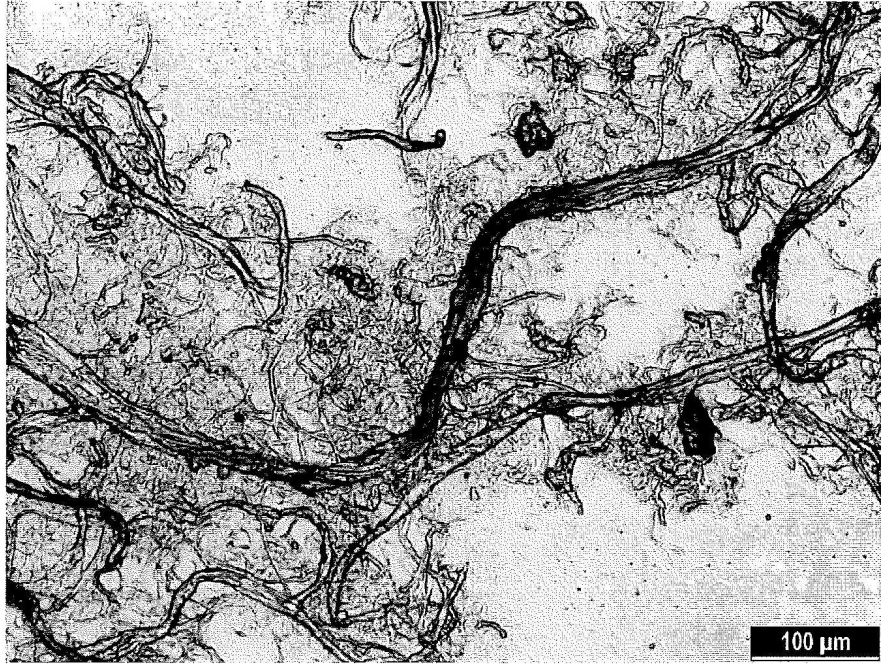


Fig. 1

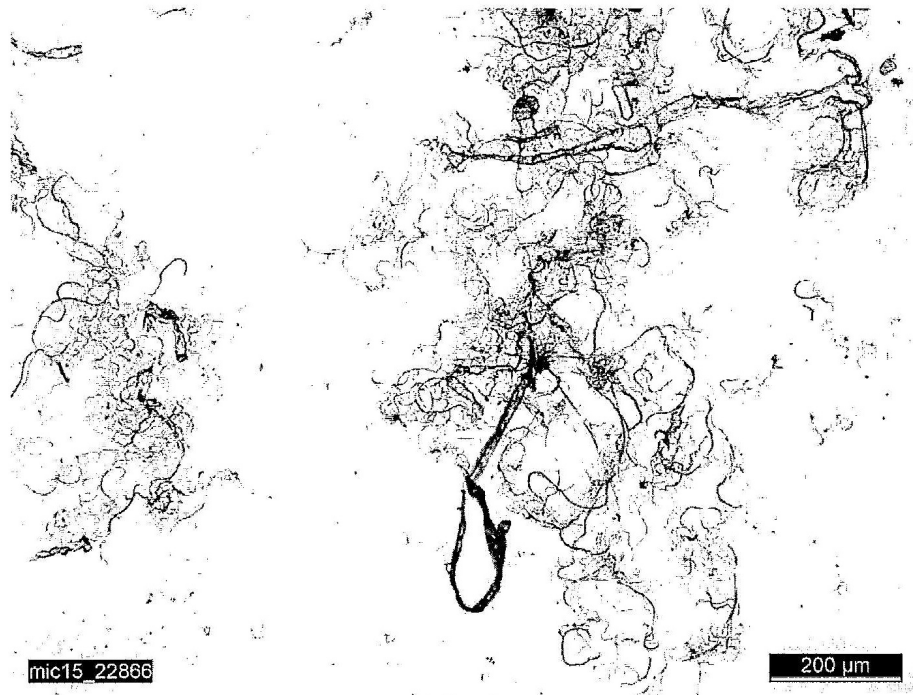


Fig. 2

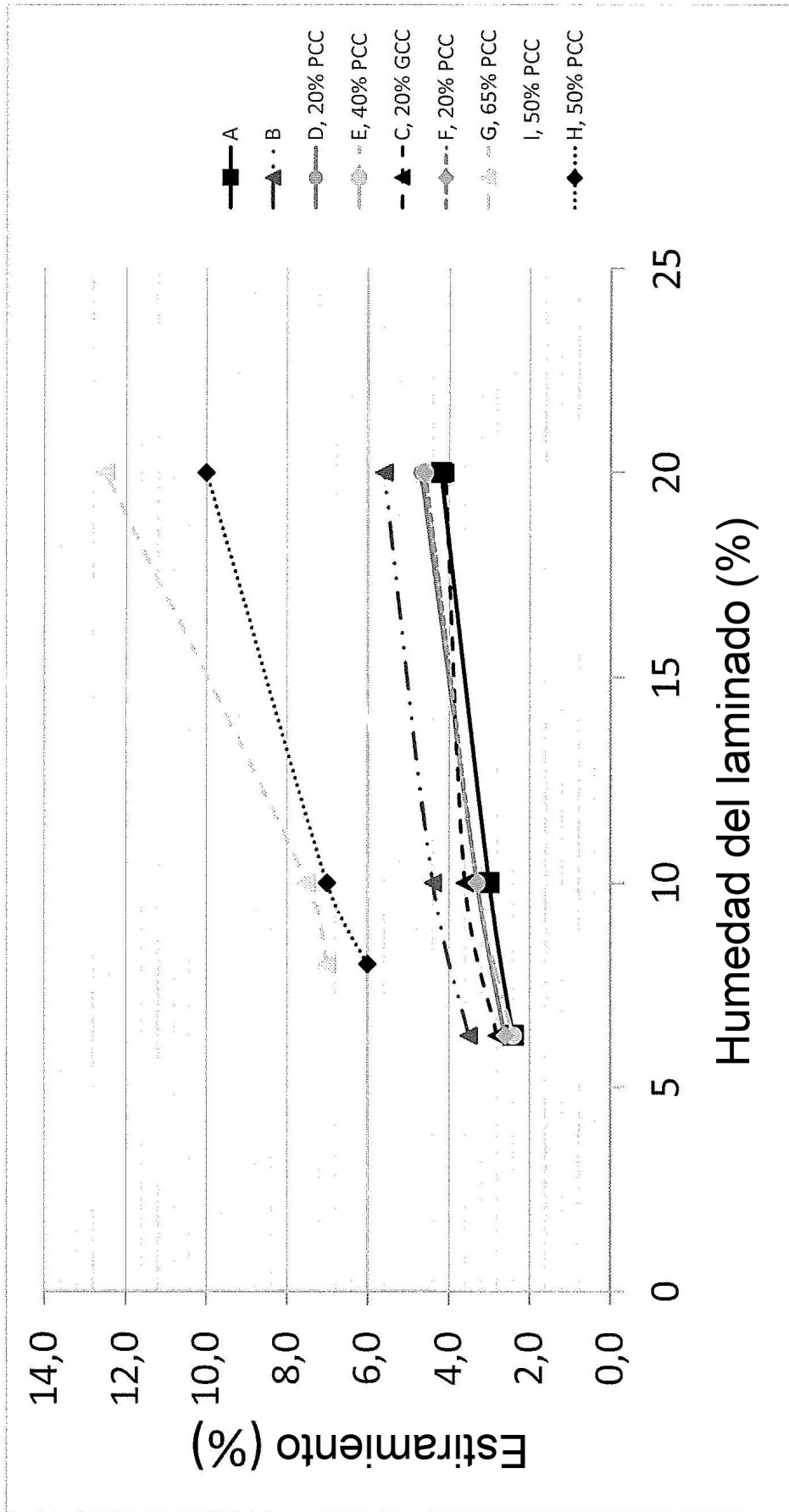


Fig. 3