

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No. _____



54. TÍTULO **"GELES DE CELULOSA NANOFIBRILAR"**

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL **C08J 3/00**

71. SOLICITANTE **OMYA DEVELOPMENT AG.**

DOMICILIO **OFTRINGEN, SUIZA**

74. REPRESENTANTE LEGAL **ALICIA LLOREDA RICAURTE**
T.P. 53.215

- 8 NOV 2013

22. BOGOTÁ, D.C. _____

(FORMA P 10)



No. 13-264621-00000-0000

Fecha: 2013-11-08 17:01:42 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 3

**DIRECCIÓN DE NUEVA
CONVERSIÓN, DIVISIÓN Y FUSIÓN**

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-128084-00010-0000

Fecha: 2013-11-08 17:01:41 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 851 DIVISIONAL Folios: 3

1. Identificación del Trámite

- ☐ Conversión ☒ División ☐ Fusión
- ☒ Patente de Invención
☐ Patente de Modelo de Utilidad
☐ Registro de Diseño Industrial
☐ Esquema de Trazado de Circuitos Integrados

2. Datos del Solicitante:

Persona Natural ☐

Persona Jurídica ☒

OMYA DEVELOPMENT AG.

Nombre o Denominación / Nombre o Razón Social Completa

ALICIA LLOREDA RICAURTE

Nombre Representante Legal

Tipo de Empresa

Micro ☐

Pequeña ☐

Mediana ☐

Otra ☒

Documento de Identificación

☒ C.C.

☐ C.E.

☐ NIT

☐ Otro Número

39.690.713

Nacionalidad / País de Constitución	Dirección y Domicilio del Titular	Ciudad
Suiza	Baslerstrasse 42, CH-4665 Oftringen, Suiza.	Oftringen
Dirección Electrónica		Fax
notificacionespatentes@lloredacamacho.com		6069701
		Número Telefónico
		3264270

☒ Autorizo expresamente a la Superintendencia de Industria y Comercio para que todas las comunicaciones sean enviadas a través de la dirección de correo electrónico

3. Datos del Apoderado:

LLOREDA RICAURTE ALICIA

Apellidos y Nombre

C.C. 39.690.713

Documento de Identificación

53.215

Tarjeta Profesional

Dirección y Domicilio		Ciudad
Calle 72 No. 5-83 Piso 5º		Bogotá D.C.
Dirección Electrónica		No. Fax
notificacionespatentes@lloredacamacho.com		6069701
		Número Telefónico
		3264270

En caso de haber presentado poder general para asuntos que se adelanten ante la Delegatura de Propiedad Industrial, sírvase indicar el número de su radicación o protocolo de poder general _____

4. Datos del Trámite

CONVERSIÓN

Expediente

De:

A:

DIVISIÓN

Expediente

11-128.084

De:

11-128.084

A:

11-128.084A

FUSIÓN

Expediente

De:

A:

5. Comprobante de Pago No. 13-0089962

Fecha Septiembre 9, 2013

6. Anexos

- ☒ Comprobante de pago de la tasa para la presentación de la corrección y/o modificación.
- ☐ Poder, si fuere el caso con el que se acredita la representación.
- ☐ Número de documento que ordena la comisión o fusión o división.
- ☐ Documento que contiene la conversión, división o fusión de la solicitud.
- ☐ Copia de la solicitud y sus anexos en formato magnético

7. Firma

ALICIA LLOREDA RICAURTE

Nombre y apellidos

C.C. 39.690.713 de Usaquén

Identificación

Representante
Apoderado

Firma

53.215

Tarjeta Profesional

	PLANILLA DE RADICACIÓN - DIGITALIZACIÓN DIARIA RELACIÓN DE ANEXOS		
Dependencia: 2020	Fecha: <u>13</u> / <u>11</u> / <u>08</u> / AAAA MM DD		Recorrido: 3
Tipo de Radicación: Entrada: ☒ Salida: ☐ Traslado: ☐ Convenio: ☐			
Radicador:			Planilla:

ID	No. Radicación	Consecutivo	Item
1	11-128084-	10	7
2	13-264621-	0	
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			
11			
12			
13			
14			
15			
16			
17			

Item	Unidad de Conservación
1	Bolsa
2	Caja
3	Libro
4	Sobre
5	Tomo
6	Otro
Item	Soporte Documental
☒	CD
8	Disquete
9	DVD
10	Folleto
11	Foto
12	Periódico
13	Plano
14	Publicación Periódica
15	USB
16	Otro

Observaciones: El CD Anexo contiene un total de 7 Archivos. 7 en formato P.D.F, los cuales fueron procesados. Ubicado en el folio 2.

Ce

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-



RECIBO DE CAJA

No. 13 - 0089962

Bogotá D.C., Septiembre 09 de 2013 - 16:31:47

RECIBIDO DE : LLOREDA & CIA. S.A.

NI 830.022.145

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	590199094	09/09/2013	12.637.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	2205 DIVISIONAL SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCIÓN CONT. DERE	450.000.00	450.000.00
				\$450.000.00

SON: **CUATROCIENTOS CINCUENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-128084- -00010-0000

Fecha: 2013-11-08 17:01:41 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 851 DIVISIONAL Folios: 3

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-264621- -00000-0000

Fecha: 2013-11-08 17:01:42 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 3

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C. - Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: Info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Septiembre 9 de 2013 - 16:31:53

 SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) No. de solicitud: (22) Fecha de solicitud: 29-09-11 (30) Prioridad (31) No. Prioridad 09156703.2 61/212,073 (32) Fecha 30/03/09 06/04/09 (33) País EP US (51) Int Cl: C08J 3/00 (71) Solicitante(s): OMYA DEVELOPMENT AG. (72) Inventor(es): GANE, Patrick A.C.; SCHOELKOPF, Joachim; GANTENBEIN, Daniel y SCHENKER, Michel. (74) Apoderado: ALICIA LLOREDA RICAURTE	
(85) Fecha límite inicio fase nacional: 30-10-11 (86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: 30-03-10 No. de solicitud: PCT/EP2010/054233 (87) Publicación internacional Fecha: 14-10-10 No. publicación: WO 2010/115785 A1	
(54) Titulo: “GELES DE CELULOSA NANOFIBRILAR ”	

Resumen - Reivindicación(es):

Reiv. 1.-

1. Un gel de celulosa nanofibrilar obtenido mediante un proceso que comprende las siguientes etapas:
- (a) la provisión de fibras de celulosa;
 - (b) la provisión de por lo menos un relleno o pigmento;
 - (c) la combinación de las fibras de celulosa y uno o más rellenos y/o pigmentos;
 - (d) la fibrilación de las fibras de celulosa en presencia de uno o más de los rellenos y/o pigmentos, hasta que no haya fibras y un gel de fibrillas primarias es formado en medio acuoso, donde la formación del gel es verificada mediante el control de la viscosidad dependiente del índice de corte, en donde la viscosidad de la mezcla disminuye cuando el incremento en etapas del índice de corte es mas fuerte que el incremento de la viscosidad correspondiente a la reducción de al menos parte del rango de índice de corte, a medida que el corte se aproxima a cero,
- caracterizado porque el relleno o pigmento se selecciona del grupo que comprende carbonato de calcio precipitado; carbonato de calcio molido natural; dolomita; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satinado; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos; y sus mezclas.

REIVINDICACIONES

1. Un gel de celulosa nanofibrilar obtenido mediante un proceso que comprende las siguientes etapas:

- 5 (a) la provisión de fibras de celulosa;
- (b) la provisión de por lo menos un relleno o pigmento;
- (c) la combinación de las fibras de celulosa y uno o más rellenos y/o pigmentos;
- (d) la fibrilación de las fibras de celulosa en presencia de uno o más de los
10 rellenos y/o pigmentos, hasta que no haya fibras y un gel de fibrillas
 primarias es formado en medio acuoso, donde la formación del gel es
 verificada mediante el control de la viscosidad dependiente del índice de
 corte, en donde la viscosidad de la mezcla disminuye cuando el incremento
 en etapas del índice de corte es mas fuerte que el incremento de la
 viscosidad correspondiente a la reducción de al menos parte del rango de
15 índice de corte, a medida que el corte se aproxima a cero,

caracterizado porque el relleno o pigmento se selecciona del grupo que
comprende carbonato de calcio precipitado; carbonato de calcio molido natural;
dolomita; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satinado; sepiolita, huntita,
20 diatomita; silicatos; y sus mezclas.

2. El gel de celulosa nanofibrilar de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado
porque la eficiencia del gel de celulosa nanofibrilar con respecto al consumo de
energía total a fin de lograr una cierta viscosidad Brookfield es superior a la
25 eficiencia de un correspondiente gel de celulosa nanofibrilar que ha sido fibrilado
en ausencia de rellenos y/o pigmentos, o de un correspondiente gel que no
contiene rellenos y/o pigmentos.

3. Compuestos de materiales, plásticos, pinturas, caucho, hormigón, cerámica,
30 adhesivos, alimentos o aplicaciones de curación de heridas caracterizados porque
comprenden el gel de celulosa nanofibrilar de acuerdo con cualquiera de las
reivindicaciones 1 ó 2.

Fig. 1

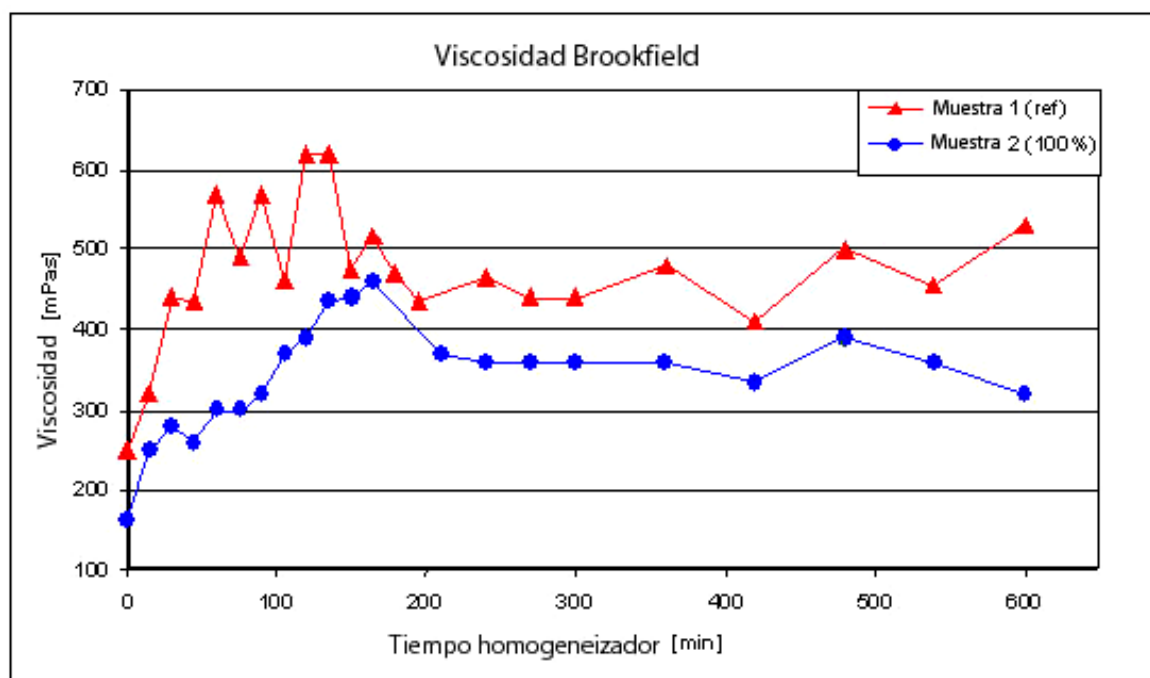


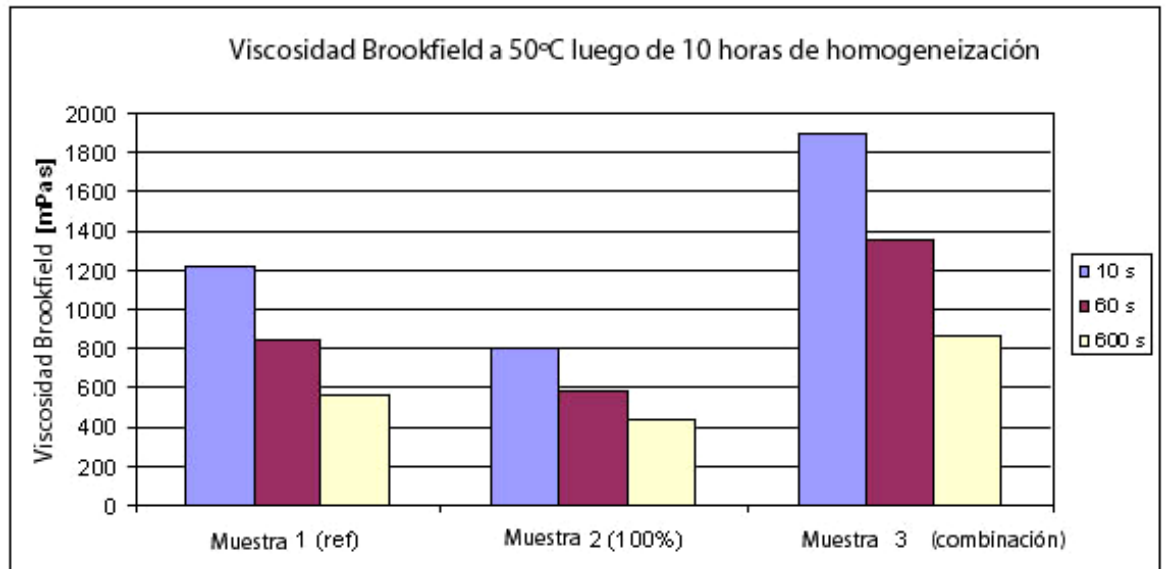
Fig. 2

Fig. 3

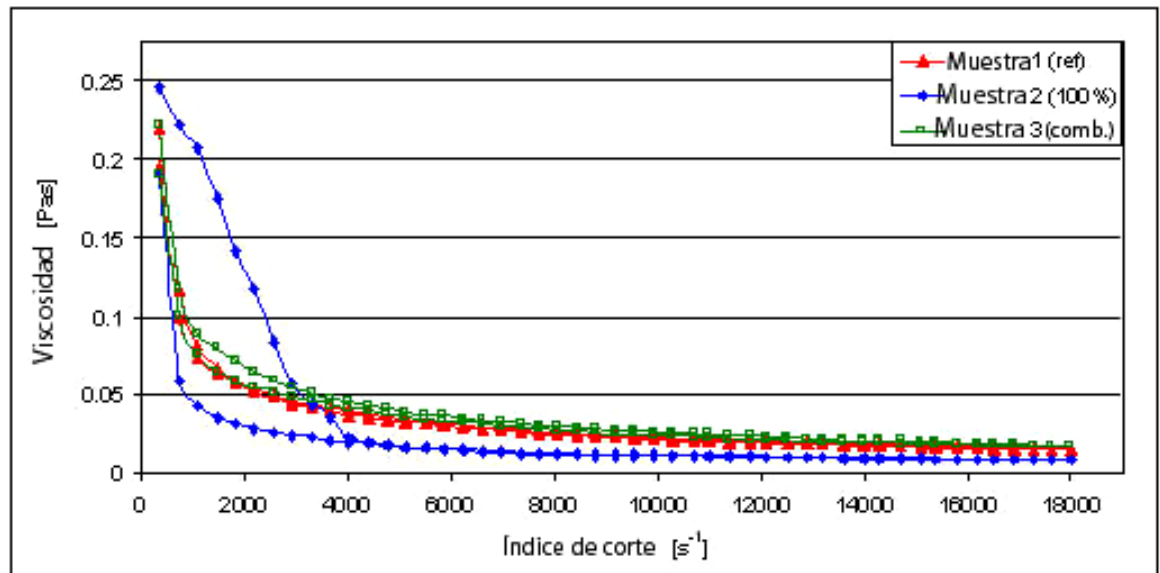


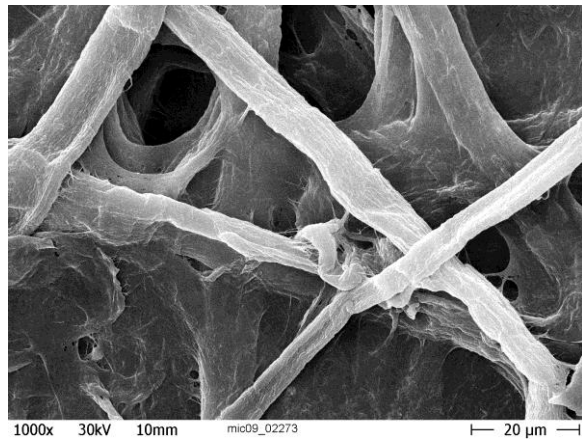
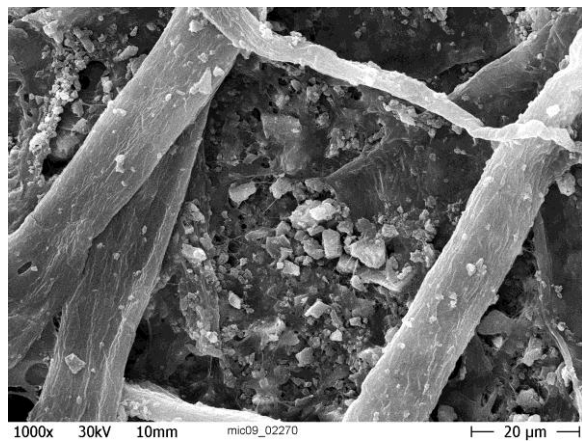
Fig. 4a**Fig. 4b**

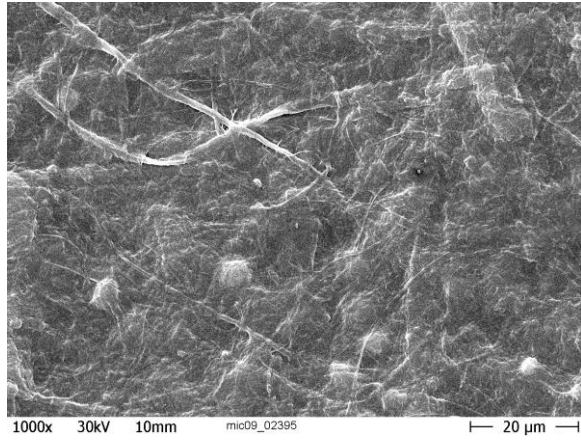
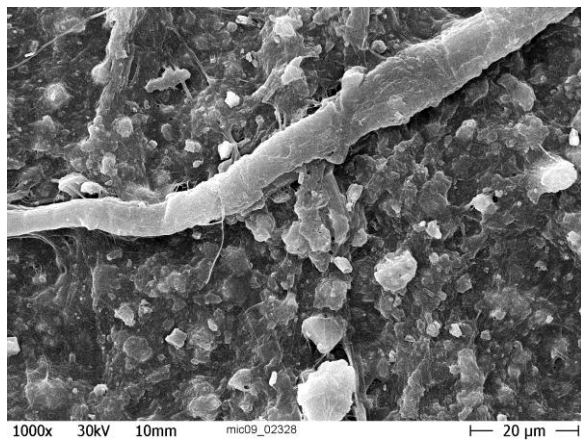
Fig. 5a**Fig. 5b**

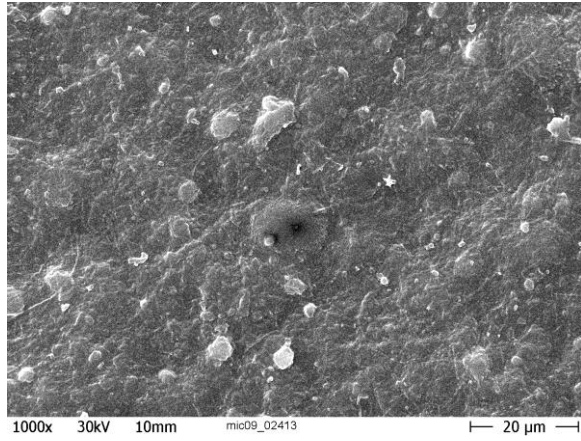
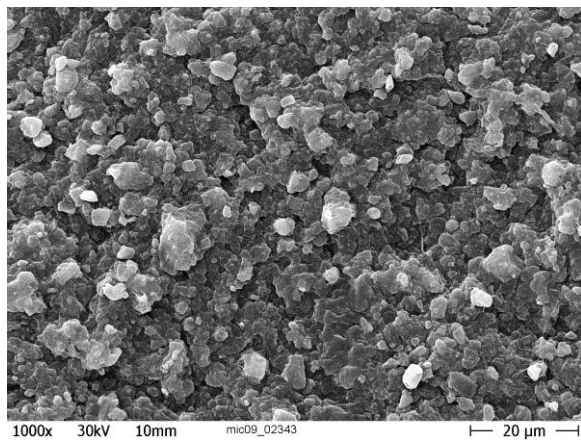
Fig. 6a**Fig. 6b**

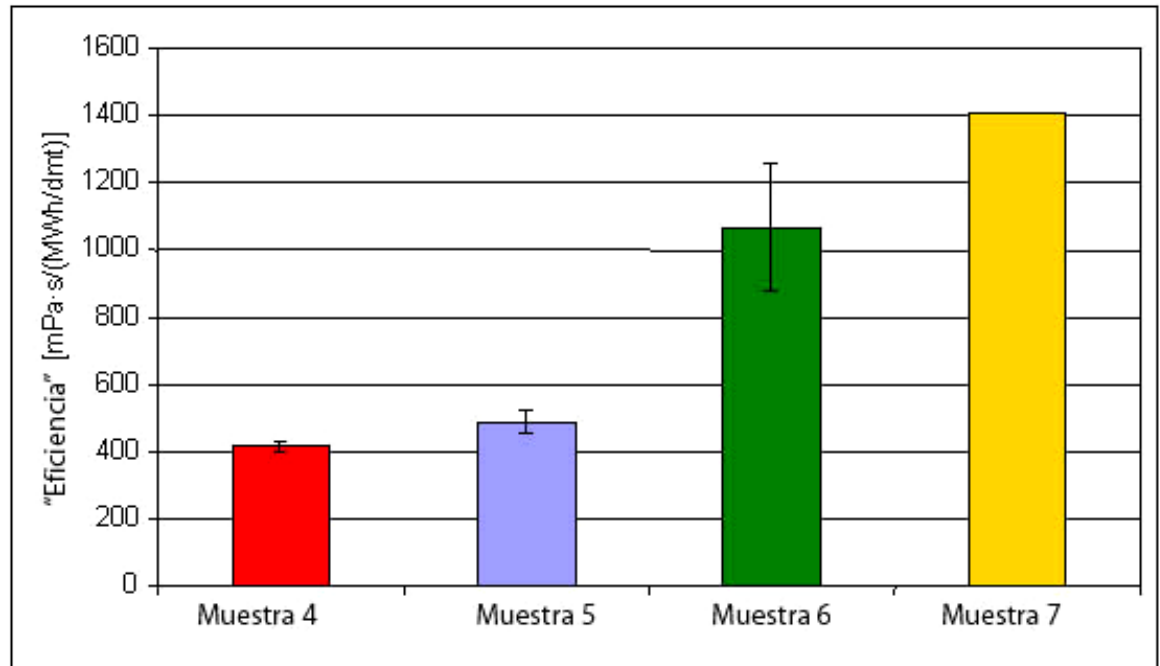
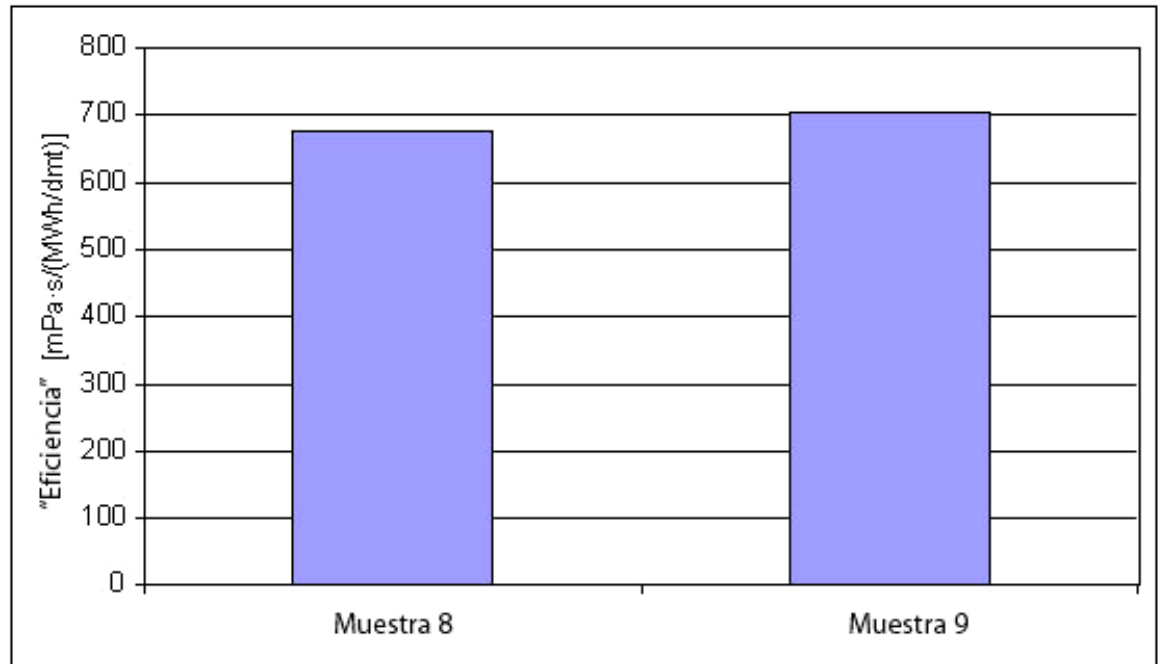
Fig. 7

Fig. 8

GELES DE CELULOSA NANOFIBRILAR

RESUMEN-OBJETO Y FINALIDAD DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a un proceso para la producción de geles de celulosa nanofibrilar mediante la provisión de fibras de celulosa y por lo menos un relleno o pigmento, la combinación de las fibras de celulosa y uno o más de los rellenos y/o pigmentos, y la fibrilación de las fibras de celulosa en presencia de uno o más de los rellenos y/o pigmentos, hasta la formación de un
10 gel; al igual que al gel de celulosa nanofibrilar obtenido por este proceso; y a sus usos.

Sector: Proceso para el tratamiento de sustancias macromoleculares,
15 particularmente geles macromoleculares; tratamiento posterior de pulpa de celulosa; filamentos artificiales de un solo componente o similares de celulosa o derivados de celulosa a partir de soluciones de celulosa en ácidos, base o sales; materia prima fibrosa o su tratamiento mecánico mediante división de las materias primas en pequeñas partículas; fabricación de artículos o materiales
20 formados que contienen sustancias macromoleculares.

25

30

GELES DE CELULOSA NANOFIBRILAR

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de geles de celulosa nanofibrilar, y a los geles de celulosa nanofibrilar obtenidos por este proceso.

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

La celulosa es el principal constituyente del papel y el cartón, y de productos textiles elaborados a partir de algodón, lino, y otras fibras de plantas. La celulosa puede convertirse en celofana, una película delgada transparente, y en rayón, una importante fibra que se ha utilizado para productos textiles desde comienzos del siglo XX. Tanto la celofana como el rayón se conocen como "fibras de celulosa regeneradas".

Las fibras de celulosa también se usan en la filtración de líquidos, a fin de crear un lecho de filtro de material inerte. La celulosa se usa, asimismo, en la elaboración de esponjas hidrofílicas y altamente absorbentes.

Para uso industrial, la celulosa se obtiene, principalmente, a partir de pulpa de madera y de algodón. Se usa principalmente en la producción de cartón y papel; y a un menor alcance, es convertida en una amplia variedad de productos derivados.

La pulpa de celulosa como materia prima es procesada a partir de madera o de los tallos de plantas tales como cáñamo, lino y abacá. Las fibras de la pulpa están formadas principalmente por celulosa y otros componentes orgánicos (hemicelulosa y lignina). Las macromoléculas de celulosa (compuestas por 1-4 moléculas de β -D-glucosa ligadas glicosídicas) están ligadas por enlaces de hidrógeno de manera de formar una así denominada

fibrilla primaria (micela), que tiene dominios cristalinos y amorfos. Varias fibrillas primarias (alrededor de 55) forman una así denominada microfibrilla. Alrededor de 250 de estas microfibrillas forman una fibrilla.

Las fibrillas se disponen en diferentes capas (que pueden contener lignina y/o hemicelulosa), de modo de formar una fibra. Las fibras individuales están ligadas también por lignina.

Las pulpas utilizadas en la fabricación de papel a menudo se obtienen mediante la molienda de la madera y un procesamiento opcional de calor y química, a fin de eliminar los compuestos indeseados de las fibras celulósicas.

Las fibras se muelen y se cortan hasta una cierta finura (de acuerdo con las propiedades deseadas). La molienda de las fibras se logra con un refinador (tal como un molino de rotor-estátor cónico o refinadores de disco o de doble disco). El refinador además fibrilla las fibras sobre la superficie, lo que significa que algunas fibrillas son parcialmente arrancadas desde la superficie de la fibra. Esto conduce a una mejor retención de pigmentos, y con frecuencia, una mejor adhesión a pigmentos, que pueden agregarse en la producción de papel, y además, a un mejor potencial de enlace de hidrógeno entre las fibras del papel. Esto logra mejores propiedades mecánicas. Un efecto secundario, además, es que el papel se torna más denso y más transparente, debido a una pérdida de diseminación de luz a medida que el tamaño de los centros de diseminación se aleja del óptimo aceptado de la mitad de longitud de onda de luz (papel cristal y papel impermeable a la grasa).

Cuando las fibras son refinadas bajo energía aplicada, son fibriladas a medida que las paredes celulares se rompen y se desgarran en tiras adheridas, es decir, en fibrillas. Si esta rotura se continúa para separar las

fibrillas del cuerpo de la fibra, libera las fibrillas. La rotura de las fibras en microfibrillas se denomina “microfibrilación”. Este proceso puede continuarse hasta que ya no quedan fibras, y solo quedan fibrillas de tamaño nanométrico (espesor).

5 Si el proceso avanza y descompone estas fibrillas hasta fibrillas cada vez más pequeñas, finalmente, estas se tornan fragmentos de celulosa o nanogel. De acuerdo con la duración de esta última etapa, algunas nanofibrillas pueden permanecer entre el gel de nanofibrillas. La descomposición hasta fibrillas primarias puede denominarse “nanofibrilación”,
10 donde puede haber una transición suave entre los dos regímenes. Las fibrillas primarias forman, en un entorno acuoso, un gel (una red metaestable de fibrillas primarias) que puede denominarse "gel nanofibrilar". Puede considerarse que el gel formado a partir de las nanofibrillas contiene nanocelulosa.

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

20 Sin embargo, la finura que puede lograrse con refinadores convencionales es limitada. Además, una cantidad de otros aparatos para la descomposición de partículas no son capaces de descomponer las fibras de celulosa en nanofibrillas, tales como los mullidores mencionados en el documento US 2001/0045264, que solo pueden separar entre sí fracciones de
25 fibras de tamaño determinado.

Asimismo, en el documento WO 02/090651, se describe un método para el reciclado de desechos de pulpa generados durante la fabricación de

papel, cartulina o cartón, donde los desechos más limpios que contienen, entre otras cosas, fibras, pigmentos y/o fibras, son molidos hasta un cierto tamaño de grano por molinos de bolas. Sin embargo, no se hace mención de la fibrilación de las fibras presentes, menos aun, de la fibrilación hasta
5 nanofibrillas, o de un gel de celulosa nanofibrilar.

Si se desea la descomposición adicional de las fibras en fibrillas, o aun en moléculas de celulosa, se necesitan otros métodos.

Por ejemplo, en el documento US 4.374.702, se describe un proceso para la preparación de celulosa microfibrilada, que comprende el pase de una
10 suspensión líquida de celulosa fibrosa, a través de un homogeneizador de alta presión que tiene un orificio de diámetro pequeño en el cual la suspensión se somete a una caída de presión de por lo menos 21 MPa (3000 psi), y una acción de corte de alta velocidad seguida de un impacto desacelerador de alta velocidad contra una superficie sólida; la repetición del pase de dicha
15 suspensión a través del orificio hasta que dicha suspensión de celulosa se torna una suspensión sustancialmente estable; donde dicho proceso convierte dicha celulosa en celulosa microfibrilada sin cambio químico sustancial del material inicial de celulosa. No se menciona un gel de celulosa nanofibrilar.

El documento US 6.183.596 B1 revela un proceso para la producción
20 de celulosa supermicrofibrilada, mediante el pase de una suspensión de una pulpa previamente batida, a través de un aparato de fricción que tiene dos o más trituradores dispuestos de manera de poder ser frotados juntos a fin de microfibrilar la pulpa para obtener celulosa microfibrilada, y adicionalmente supermicrofibrilar la celulosa microfibrilada obtenida con un homogeneizador
25 de alta presión a fin de lograr la celulosa supermicrofibrilada. Sin embargo, no hay mención de un gel de celulosa nanofibrilar.

Asimismo, pueden usarse trituradores de fricción ultrafinos, donde el triturador reduce las fibras hasta finos por medio del corte mecánico (por ejemplo, US 6.214.163 B1), lo que, sin embargo, no conduce automáticamente a un gel de celulosa nanofibrilar.

- 5 La producción mecánica de celulosa nanofibrilar no es trivial. Por ejemplo, se presenta el problema de una creciente viscosidad durante el proceso de fibrilación, lo que puede detener el proceso por completo o aumentar la energía específica necesaria.

Por lo tanto, existe aún la necesidad de un proceso para la producción
10 de geles de celulosa nanofibrilar, que no solo sea llevado a cabo con facilidad, sino que, además, sea eficiente desde el punto de vista energético.

Un objetivo de la presente invención consiste en proporcionar dicho proceso para la producción de geles de celulosa nanofibrilar.

Ahora se ha hallado que, en máquinas donde el rendimiento es una
15 función de la viscosidad, se observa una disminución conveniente de la viscosidad de geles de celulosa nanofibrilar mediante la adición y el procesamiento conjunto de ciertos rellenos y/o pigmentos a la pulpa que contiene fibra de celulosa, a fin de lograr un mejor rendimiento.

Por lo tanto, el problema anterior es resuelto por el proceso para la
20 producción de geles de celulosa nanofibrilar de la presente invención.

Este proceso se caracteriza por las siguientes etapas:

- (a) la provisión de fibras de celulosa;
- (b) la provisión de por lo menos un relleno o pigmento;
- (c) la combinación de las fibras de celulosa y uno o más rellenos y/o
25 pigmentos;
- (d) la fibrilación de las fibras de celulosa en presencia de uno o más de los rellenos y/o pigmentos, hasta formar un gel.

La celulosa nanofibrilar en el contexto de la presente invención significa fibras que son por lo menos parcialmente descompuestas hasta obtener fibrillas primarias. Si estas fibrillas primarias se encuentran en un entorno acuoso, se forma un gel (una red metaestable de fibrillas primarias considerada en el límite de la finura como esencialmente nanocelulosa), que se designa "gel nanofibrilar", donde hay una suave transición entre las nanofibras y el gel nanofibrilar, que comprende geles nanofibrilares que contienen un diverso alcance de nanofibrillas, todos los cuales están comprendidos por el término "geles de celulosa nanofibrilar" de acuerdo con la presente invención.

En este aspecto, la fibrilación, en el contexto de la presente invención, significa cualquier proceso que, predominantemente, descomponga las fibras y fibrillas a lo largo de su eje longitudinal, para lograr la disminución del diámetro de las fibras y fibrillas, respectivamente.

De acuerdo con el proceso de la presente invención, la fibrilación de fibras de celulosa en presencia de por lo menos un relleno o pigmento proporciona un gel de celulosa nanofibrilar. La fibrilación se realiza hasta la formación del gel, donde la formación del gel es verificada mediante el control de la viscosidad dependiente del índice de corte. Con el incremento en etapas del índice de corte, se obtiene una cierta curva que refleja una disminución de la viscosidad. Si, a continuación, el índice de corte se reduce en etapas, la viscosidad incrementa nuevamente, si bien los valores correspondientes sobre al menos parte del rango de índice de corte, a medida que el corte se aproxima a cero, son menores que cuando se incrementa el índice de corte, expresado gráficamente por una histéresis en la viscosidad trazada contra el índice de corte. Tan pronto como se observa este comportamiento, se forma un gel de celulosa nanofibrilar de acuerdo con la presente invención.

Asimismo, durante la fibrilación de la pulpa en máquinas, donde el rendimiento es una función de la viscosidad, la viscosidad del gel formado de acuerdo con la presente invención, preferentemente, es inferior a la viscosidad de una correspondiente suspensión de celulosa nanofibrilar, que ha sido fribilada en ausencia de rellenos y/o pigmentos.

La viscosidad de Brookfield puede medirse con cualquier viscosímetro Brookfield convencional, usando operaciones de rutina conocidas por el experto en el arte.

Las fibras de celulosa que pueden usarse en el proceso de la presente invención pueden ser aquellas contenidas en pulpas seleccionadas del grupo que comprende pulpa de eucalipto, pulpa de abeto, pulpa de pino, pulpa de haya, pulpa de cáñamo, pulpa de algodón y sus mezclas. En una realización, la totalidad o parte de esta fibra de celulosa puede producirse a partir de una etapa de reciclado de un material que comprende fibras de celulosa. En consecuencia, la pulpa también puede ser pulpa reciclada.

El tamaño de las fibras de celulosa, en principio, no es decisivo. En general, son útiles en la presente invención cualquiera fibras comerciales y capaces de ser procesadas en el dispositivo utilizado para su fibrilación. De acuerdo con su origen, las fibras de celulosa pueden tener una longitud de 50 mm a 0,1 μm . Dichas fibras, al igual que aquellas que tienen una longitud de, preferentemente, 20 mm a 0,5 μm , más preferentemente, de 10 mm a 1 mm, y típicamente, de 2 a 5 mm, pueden utilizarse de modo conveniente en la presente invención, donde también pueden ser útiles fibras más largas y más cortas.

Para el uso en la presente invención, es conveniente que las fibras de celulosa sean provistas en forma de una suspensión, en especial, una suspensión acuosa. Preferentemente, dichas suspensiones tienen un

contenido de sólidos de 0,2 a 35% en peso, más preferentemente, 0,25 a 10% en peso, aun más preferentemente, 0,5 a 5% en peso, en especial, 1 a 4 % en peso, y con mayor preferencia, 1,3 a 3% en peso, por ejemplo, 1,5% en peso.

- 5 El relleno o pigmento se selecciona del grupo que comprende carbonato de calcio precipitado (PCC, por sus siglas en inglés); carbonato de calcio molido natural (GCC, por sus siglas en inglés); dolomita; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satinado; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos; y sus mezclas. Se prefieren especialmente carbonato de calcio precipitado, que puede tener estructura vaterítica, calcítica o aragonítica
10 cristalina, y/o carbonato de calcio molido natural, que puede seleccionarse de mármol, caliza o creta.

- En una realización especial, puede ser conveniente el uso de carbonato de calcio precipitado ultrafino separado prismático, escalenoédrico
15 o romboédrico.

- Los rellenos y/o pigmentos pueden proporcionarse en forma de un polvo, si bien, preferentemente, se agregan en forma de una suspensión, tal como una suspensión acuosa. En este caso, el contenido de sólidos de la suspensión no es decisivo, siempre que la suspensión sea un líquido
20 bombeable.

En una realización preferida, las partículas de relleno o pigmento tienen una mediana de tamaño de partícula de 0,5 a 15 μm , preferentemente, 0,7 a 10 μm , más preferentemente, 1 a 5 μm , y con mayor preferencia, 1,1 a 2 μm , por ejemplo, 1,5 μm o 3,2 μm .

- 25 Muy preferentemente, las partículas de relleno o pigmento tienen una mediana de tamaño de partícula de 0,01 a 15 μm , preferentemente, 0,1 a 10 μm , más preferentemente, 0,3 a 5 μm , y con mayor preferencia, 0,5 a 4 μm .

Para la determinación de la mediana de tamaño de partícula en peso, d_{50} , para partículas que tienen un d_{50} superior a $0,5\ \mu\text{m}$, se usó un dispositivo Sedigraph 5100 de la compañía Micromeritics, USA. La medición se efectuó en una solución acuosa de 0,1% en peso de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Las muestras se
5 dispersaron usando una agitadora de alta velocidad y ultrasonido. Para la determinación de la mediana de tamaño de partícula en volumen, para partículas que tenían un $d_{50} \leq 500$, se usó un dispositivo Malvern Zetasizer Nano ZS de la compañía Malvern, UK. La medición se efectuó en una solución acuosa de 0,1% en peso de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Las muestras se dispersaron
10 usando una agitadora de alta velocidad y ultrasonido.

Los rellenos y/o pigmentos pueden asociarse con agentes de dispersión tales como aquellos seleccionados del grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de ácidos policarboxílicos y sus sales o derivados, tales como ésteres, a base de, por ejemplo, ácido acrílico, ácido
15 metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, por ejemplo, acrilamida o ésteres acrílicos tales como metilmetacrilato, o sus mezclas; polifosfatos alcalinos, ácidos fosfónicos, cítricos y tartáricos y sus sales o ésteres; o sus mezclas.

La combinación de fibras y por lo menos un relleno o pigmento puede
20 llevarse a cabo mediante el agregado del relleno o pigmento a las fibras en una o varias etapas. Asimismo, las fibras pueden agregarse al relleno o pigmento en una o varias etapas. El relleno o pigmento, al igual que las fibras, pueden agregarse en su totalidad o en porciones, antes de la etapa de fibrilación, o durante dicha etapa. Sin embargo, se prefiere la adición antes de
25 la fibrilación.

Durante el proceso de fibrilación, el tamaño de los rellenos y/o pigmentos, al igual que el tamaño de las fibras, puede cambiar.

Preferentemente, la relación en peso de fibras a rellenos y/o pigmentos sobre una base de peso seco es de 1:33 a 10:1, más preferentemente, 1:10 a 7:1, aun más preferentemente, 1:5 a 5:1, habitualmente, 1:3 a 3:1, en especial, 1:2 a 2:1, y con mayor preferencia, 1:1,5 a 1,5:1, por ejemplo, 1:1.

5 La dosificación de relleno o pigmento puede ser decisiva. Si hay demasiado relleno o pigmento, este puede afectar la formación del gel. En consecuencia, si no se observa formación de gel en combinación específica, podría ser necesario reducir la cantidad de relleno o pigmento.

Además, en una realización, la combinación se almacena durante 2 a 10 12 horas, preferentemente, 3 a 10 horas, más preferentemente, 4 a 8 horas, por ejemplo, 6 horas, antes de la fibrilación, ya que esto logra la dilatación de las fibras a fin de facilitar la fibrilación.

La dilatación de las fibras puede ser facilitada por medio del almacenamiento a mayor pH, al igual que mediante la adición de solventes de 15 celulosa como cobre (II) etilendiamina, tartrato sódico de hierro, o litio-cloro/dimetilacetamina; o por cualquier otro método conocido en el arte.

La fibrilación se lleva a cabo por medio de cualquier dispositivo útil para dicho proceso. Preferentemente, el dispositivo es un homogeneizador. Además, puede ser un triturador de fricción ultrafino, como se describe en el 20 documento US 6.214.163 o en el documento US 6.183.596.

Son adecuados para el uso en la presente invención cualquiera de los homogeneizadores comerciales, en especial, homogeneizadores de alta presión, donde las suspensiones se prensan a alta presión a través de una abertura restringida, que puede comprender una válvula, y son descargadas 25 desde la abertura restringida a alta presión contra una superficie de impacto dura, directamente frente a la abertura restringida, para reducir de ese modo el tamaño de partícula. La presión puede ser generada por una bomba tal

como una bomba de émbolo, y la superficie de impacto puede comprender un anillo de impacto que se extiende alrededor de la abertura de válvula anular. Un ejemplo de homogeneizador que puede usarse en la presente invención es Ariete NS2006L, de GEA Niro Soavi. Sin embargo, entre otros, pueden
5 usarse también homogeneizadores tales como APV Gaulin Series, HST HL Series o Alfa Laval SHL Series.

Además, en la presente invención, pueden usarse de modo conveniente dispositivos tales como trituradores de fricción ultrafinos, por ejemplo, un instrumento Super Mass Colloider.

10 El presente proceso de fabricación es especialmente conveniente con respecto a su eficacia. Como se menciona con anterioridad, las suspensiones o los geles de pulpa conocidos poseen la desventaja de tener una viscosidad relativamente alta en el proceso de fibrilación, lo que, a menudo, conduce a un alto consumo de energía, que es indeseable desde el punto de vista
15 económico, al igual que desde el punto de vista ecológico.

En general, la minimización de la viscosidad en el proceso permite dos beneficios:

(i) el gel puede formarse en forma más eficiente; sin embargo, la viscosidad se elevará (sobre una línea de nivel inferior) a medida que
20 progresivamente se forma el gel;

(ii) puede prepararse un gel aun más beneficioso en procesos críticos con respecto a la viscosidad, mediante la ejecución de la invención hasta que la viscosidad se eleva nuevamente cerca del máximo de ejecución capaz de ser trabajado en el proceso, lo que significa que el avance hacia un gel cada
25 vez más fino ha avanzado más allá de lo que se ha podido lograr previamente.

Por lo tanto, la energía total por ser aplicada para lograr una cierta viscosidad es significativamente superior para geles que contienen el mismo tipo y la misma cantidad de pulpa que los geles de celulosa nanofibrilar de acuerdo con la presente invención, pero que no contienen relleno o pigmento.

- 5 Los mismo se aplica a geles o suspensiones de la misma clase y cantidad de pulpa, pero donde el relleno o pigmento fue agregado después de la fibrilación.

- En consecuencia, la eficiencia del gel de celulosa nanofibrilar con respecto al consumo de energía total a fin de lograr una cierta viscosidad Brookfield es superior a la eficiencia de una suspensión o un gel de celulosa nanofibrilar correspondiente que se ha fibrilado en ausencia de rellenos y/o pigmentos, o de una suspensión o un gel correspondiente que no contiene relleno o pigmento.
- 10

- Por lo tanto, un aspecto adicional de la invención provee un proceso para aumentar la eficiencia de producción de geles de celulosa nanofibrilar, mediante la preparación de los geles nanofibrilares por un proceso como se describe con anterioridad.
- 15

- Otro aspecto de la presente invención comprende el gel de celulosa nanofibrilar obtenido por los procesos de acuerdo con la invención, cuya eficiencia con respecto al consumo de energía total a fin de lograr una cierta viscosidad Brookfield, preferentemente, es superior a la eficiencia de un correspondiente gel de celulosa nanofibrilar que ha sido fibrilado en ausencia de rellenos y/o pigmentos, o de un correspondiente gel que no contiene relleno o pigmento.
- 20

- Debido a sus propiedades de resistencia mecánica, los geles de celulosa nanofibrilar pueden usarse de modo conveniente en aplicaciones
- 25

tales como compuestos de materiales, plásticos, pinturas, caucho, hormigón, cerámica, adhesivos, alimentos, o en aplicaciones de curación de heridas.

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

Descripción de las figuras.

La Figura 1 muestra el avance de la viscosidad de Brookfield durante la homogeneización de mezclas de pulpa con carbonato de calcio y sin carbonato de calcio.

La Figura 2 muestra la viscosidad de Brookfield de mezclas de pulpa con carbonato de calcio y sin carbonato de calcio, agregado antes o después de la homogeneización.

La Figura 3 muestra la dependencia del índice de corte, de la viscosidad de mezclas de pulpa con carbonato de calcio y sin carbonato de calcio, agregado antes o después de la homogeneización.

Las Figuras 4a y b muestran imágenes SEM de solo fibras (Fig. 4a), fibras y 100% en peso de carbonato de calcio sobre la base de peso de las fibras presentes antes de la homogenización (Fig. 4b).

Las Figuras 5a y b muestran imágenes SEM de solo fibras (Fig. 5a), fibras y 100% en peso de carbonato de calcio sobre la base de peso de las fibras presentes después de 2 horas de la homogenización (Fig. 5b).

Las Figuras 6a a c muestran imágenes SEM de solo fibras (Fig. 6a), fibras y 100% en peso de carbonato de calcio sobre la base de peso de las fibras presentes después de 10 horas de la homogenización (Fig. 6b).

La Figura 7 muestra la eficiencia de la formación de gel de mezclas con rellenos de carbonato de calcio y sin dichos rellenos.

La Figura 8 muestra la eficiencia de la formación de gel de mezclas que contienen carbonato de calcio de tamaño no métrico y talco, como rellenos.

Ejemplos.

5 A) Caracterización reológica.

A fin de ejemplificar la presente invención, se usó pulpa altamente refinada (pulpa de eucalipto estándar con 20° SR, refinada a 80-83° SR usando un refinador de pulpa utilizado en plantas de papel), y una mezcla de esta pulpa con una cantidad definida de carbonato (100% en peso sobre la base de peso seco de las fibras presentes, seco sobre seco (s/s), se fibriló usando un homogeneizador. La pulpa (referencia) y la mezcla se homogeneizaron durante 10 horas a alrededor de 100 MPa (1000 bar) de presión, y se tomaron mediciones de viscosidad y fotografías SEM con intervalos de tiempo definidos.

15 La viscosidad (a 50°C) de la referencia de 560 mPa·s luego de 10 horas de homogeneización pudo ser disminuida a 435 mPa·s mediante la cohomogeneización con carbonato de calcio al 100% en peso (Omyacarb 1 AV) sobre la base del peso seco de las fibras presentes.

A fin de controlar si la adición de carbonato de calcio solo conduce a una disminución de la viscosidad de la pulpa homogeneizada, o si es necesaria la cohomogeneización, se mezcló una muestra de pulpa ya homogeneizada con carbonato de calcio (carbonato de calcio al 100% en peso, sobre la base del peso seco de las fibras presentes, s/s), lo que se denomina una combinación.

25 La viscosidad de la “combinación” (865 mPa·s) fue superior a la viscosidad de la mezcla cohomogeneizada (435 mPa·s), y fue aun más alta

que la viscosidad de la referencia homogeneizada (560 mPa·s) sin carbonato de calcio presente.

Las suspensiones de carbonato con el mismo contenido de sólidos, pero sin pulpa homogeneizada, por otra parte, no muestran una viscosidad
5 significativamente superior en comparación con las muestras que contienen fibra.

2. Materiales.

Carbonato:

10 Omyacarb 1 AV (GCC, contenido de sólidos del 100% en peso, sobre la base del peso de las fibras presentes, mediana de tamaño de partícula en peso $d_{50} = 1,7 \mu\text{m}$, medido por Sedigraph 5100), que puede obtenerse en Omya AG.

Pulpa:

15 Pulpa de eucalipto estándar (20 °SR) fibrilada a 80-83 °SR usando un refinador utilizado en plantas de papel. El grado de Schopper-Riegler (°SR) se midió de acuerdo con Zellcheming Merkblatt V/7/61 y se estandarizó en ISO 5267/1.

20 3. Parte experimental.

3.1. Preparación de la muestra.

Para un ensayo de largo plazo de homogeneizador, se mezclaron 1000 g (contenido de sólidos de aproximadamente 3% en peso) de la pulpa, tal como fue recicada, con 1250 g de agua corriente, usando una agitadora (disco
25 de disolución operando a una velocidad de rotación de 4000 rpm), a fin de lograr un contenido de sólidos de alrededor del 1,3% en peso. Si fue necesario, se agregó una cantidad correspondiente de carbonato de calcio

(Omyacarb 1 AV), mientras se agitaba adicionalmente (cf. Tabla 1). Se tomaron cantidades consecuentes de esta suspensión, de modo de efectuar los experimentos de viscosidad y los micrografos SEM, como se describe a continuación. El resto de la suspensión se transfirió al reservorio del
 5 homogeneizador. Las muestras que se usaron para las mediciones de viscosidad se reciclaron en el proceso, luego de efectuar las mediciones.

Tabla 1.

Muestra Nro.	Carbonato de calcio	Cantidad [% en peso, s/s]	Contenido de sólidos inicial [% peso]	Contenido de sólidos final [% peso]	Tiempo total en homogeneizador [h]
1	Omyacarb 1 AV	0	1,3	1,7	10
2	Omyacarb 1 AV	100	2,6	2,4	10

3.2. Homogeneizador.

10 Se usó un homogeneizador (GEA Niro Soavi; tipo NS 2006 L) para los experimentos de fibrilación. El reservorio se agitó con una agitadora de propulsor doble externa a fin de evitar la sedimentación de la suspensión, y de mantener una buena conversión.

La máquina se inició sin la aplicación de presión (los émbolos en
 15 ambas etapas de homogeneización estaban completamente retraídos), y con la menor velocidad de bombeado. Para ajustar la presión de aproximadamente 100 MPa (1000 bar), solo se empujó el émbolo de la primera etapa. El tiempo de reacción se inició cuando se logró una presión de 100 MPa (1000 bar), cuando se observaron fluctuaciones de presión de ± 20
 20 MPa (200 bar). Se compensó consecuentemente el exceso de presión o la falta de presión mediante el cambio de la posición del émbolo.

La suspensión se mantuvo en circulación. Se tomaron muestras luego de la cámara de homogeneización (antes de entrar nuevamente en el

reservorio) de manera de garantizar por lo menos un pasaje de las fibras a través de la cámara de homogeneización.

4. Métodos.

5 4.1. Mediciones de viscosidad.

4.1.1. Viscosidad Brookfield.

Las mediciones de viscosidad se efectuaron en un viscosímetro Brookfield DV-II+. La velocidad del motor se estableció en 100 rpm, y se leyó la viscosidad luego de 10; 60 y 600 segundos. Las muestras se midieron o
10 bien a temperatura ambiente, o a 50°C. Las muestras se calentaron en un baño ultrasónico con control térmico.

4.1.2. Mediciones de reología.

Las mediciones reológicas se efectuaron usando un instrumento Paar-Physika MCR 300 con el sistema de medición CC28.7. Las muestras se
15 midieron a 20°C.

4.2. SEM.

Los micrografos electrónicos de barrido (SEM) se obtuvieron mediante la adición de 0,5 g de muestras a 200 cm³ de agua destilada, que luego se filtró a través de un filtro de nitrocelulosa de poro de 0,8 µm. El filtro con la
20 muestra superpuesta se secó en una secadora al vacío. Las preparaciones obtenidas de este modo sobre la membrana filtro se salpicaron con 50 nm de oro, y se evaluaron en el SEM con diversas magnificaciones.

5. Resultados.

25 5.1. Mediciones de viscosidad.

De la Figura 1, puede tomarse la evolución de la viscosidad (Brookfield) durante la homogeneización. La viscosidad se leyó luego de 600 segundos.

Las muestras se midieron a aproximadamente 35°C (que era la temperatura de las muestras tomadas directamente luego de la cámara de homogeneización). La muestra 1 es solo pulpa, y por lo tanto, se usó como material de referencia para la muestra 2 que contiene carbonato de calcio.

5 Como ya se mencionó, la viscosidad incrementa durante la fibrilación. Como puede observarse, la muestra 2 que contenía carbonato de calcio al 100% en peso (sobre la base del peso seco de las fibras presentes; s/s) siempre tuvo una viscosidad menor, en comparación con la referencia, aunque también incrementó con el creciente tiempo de homogeneización.

10 Para verificar si la presencia de carbonato de calcio es necesaria durante la homogeneización para la disminución de la viscosidad, se produjo también una combinación de muestra homogeneizada (10 h) 1 y carbonato de calcio al 100% en peso (sobre la base del peso seco de fibras presentes; s/s) agregado después de la homogeneización, y se investigó. La viscosidad se
15 leyó luego de 10, 60 y 600 segundos. Las muestras se calentaron en un baño ultrasónico con control térmico, y se midieron a 50°C.

La Figura 2 muestra las viscosidades de pulpa homogeneizada pura (muestra 1) y pulpa cohomogeneizada con carbonato de calcio al 100% en peso (sobre la base de peso seco de las fibras presentes; s/s) (muestra 2), y
20 mezclas de pulpa homogeneizada y carbonato de calcio al 100% en peso (sobre la base del peso seco de fibras presentes; s/s) agregado luego de la homogeneización (combinación). En este aspecto, “10s”, “60s” y “600s” se refieren a los valores de la viscosidad Brookfield tomados luego de 10, 60 y 600 segundos después del “encendido” del motor.

25 Como puede observarse la mezcla cohomogeneizada tuvo una menor viscosidad que la referencia, mientras que la combinación tuvo una viscosidad

más alta que la correspondiente mezcla cohomogeneizada (muestra 2) y la referencia (muestra 1).

Comparando las viscosidades finales (a las 10 h de tiempo de homogeneización) en la Figura 1 y en la Figura 2, pueden observarse valores
5 levemente diferentes. Esta diferencia es acreditada como la dependencia de temperatura, de la viscosidad de las mezclas de pulpa.

5.2. Mediciones de reología.

Como puede observarse en la Figura 3, todas las muestras exhiben un comportamiento atenuante de corte. La Tabla 2 muestra las viscosidades de
10 la referencia y la mezcla cohomogeneizada de carbonato de calcio al 100% en peso y una combinación al 100% en peso a 18.000 s^{-1} . De manera similar a la información de las mediciones de Brookfield (Figura 2), el carbonato al 100% en peso cohomogeneizado tuvo la menor viscosidad (8 mPa·s) y la combinación de carbonato al 100% en peso, la viscosidad más alta (17
15 mPa·s).

Tabla 2:

Muestra	Viscosidad [mPa·s] a 18.000 s^{-1}
Muestra 1 (ref.)	14
Muestra 2 (cohomogeneizada con carbonato al 100% en peso)	8
Muestra 3 (combinación con carbonato al 100% en peso)	17

Además, puede observarse claramente a partir de la Figura 3 que hay una histéresis en el caso de la muestra 2, que representa el caso de las fibras cohomogeneizadas con carbonato de calcio al 100% en peso.

20 A bajos índices de corte, la viscosidad disminuye progresivamente a medida que el corte incrementa hasta un índice de corte de alrededor de

18.000

s⁻¹. Posteriormente, con la lenta disminución de los índices de corte, pueden observarse menores viscosidades que a los correspondientes índices de corte en la etapa de incremento previa, donde la viscosidad ahora permanece
5 siempre menor que las viscosidades en la etapa previa, y menores que la viscosidad de la combinación y la muestra 1 de solo pulpa, en condiciones de corte similares.

Este comportamiento no solo muestra las bajas viscosidades que pueden lograrse de acuerdo con la invención, sino, además, es una clara
10 indicación de la formación de un gel.

5.3. SEM.

Con la comparación de la Figura 4a (con referencia a la muestra 1) y la Figura 4b (con referencia a la muestra 2) antes de la homogeneización, respectivamente, con las Figuras 5a y 5b luego de 2 horas de
15 homogenización, respectivamente, y las Figuras 6a y 6b luego de 10 horas de homogeneización, respectivamente, puede observarse que las fibras de pulpa se tornan más finas con el creciente tiempo de homogeneización, y sin intención de ligarse a la teoría, parece que después de lograr una cierta finura de las fibrillas, estas envuelven las partículas de carbonato y forman una
20 clase de capa sobre las partículas de carbonato.

B). Eficiencia de la formación de gel.

El término “eficiencia”, en el contexto de la presente invención, se define como la viscosidad Brookfield (mayor viscosidad Brookfield significa un gel más estable, lo que significa mayor grado de fibrilación) lograda por consumo de energía específica.

5 **1. Procesamiento.**

Todos los Ejemplos (muestras 4-9) se procesaron con un triturador de fricción ultrafino (Supermasscolloider, de Masuko Sangyo Co. Ltd, Japan (Model MKCA 6-2) con rocas de carburo de silicio montadas que tenían una clase de grano de 46 (tamaño de grano de 297-420 μm). El espacio entre las
10 rocas se ajustó a “-50” μm (punto 0 dinámico, como se describe en el manual suministrado por el proveedor). La velocidad del triturador en rotación se estableció a 2500 rpm para los pases 1-5, a 2000 rpm, para los pases 6 y 7, a 1500 rpm, para los pases 8 y 9, a 1000 rpm, para los pases 10 y 11, a 750 rpm, para los pases 12 y 13, y a 500 rpm, para los pases 14 y 15.

15 **2. Medición de energía.**

La medición de energía se efectuó mediante la instalación de un medidor eléctrico (ELKO Sytème AG, DIZ D665Di) entre el suministro de energía principal y el transformador, a fin de medir la energía absorbida del sistema Supermasscolloider entero (como fue suministrado por el proveedor).
20 El medidor eléctrico envía una señal por Wh (vatio hora) a un contador digital (Hengstler, tico 731), a fin de poder leer el consumo de energía por pase al final de un pase, con una exactitud de un Wh.

3. Mediciones de peso.

25 El contenido de sólidos se midió usando un balance de sólidos Mettler Toledo HB 43-S Halogen. La masa total final se midió usando un balance Mettler PK 36 Delta Range. La masa seca inicial es la suma de todas las

entradas de peso seco al comienzo de un experimento (las composiciones detalladas pueden hallarse en las formulaciones de los experimentos individuales).

4. Determinación de la viscosidad Brookfield.

5 La viscosidad Brookfield se midió con un viscosímetro Brookfield Model DV-II+ Viscometer.

A fin de obtener una mejor capacidad de comparación de la información de medición Brookfield, la viscosidad Brookfield se midió en una fila de diluciones de manera de calcular la viscosidad Brookfield con un
10 contenido de sólidos fijado. Además, se definió que se tomara solo la relación de contenido celulósico seco (que se originó a partir de pulpa seca) a agua, como parámetro de referencia para la viscosidad Brookfield. Se usó la siguiente fórmula para el cálculo del contenido de sólidos celulósicos (s.c.c.):

$$s.c.c. = \frac{\frac{s.c.}{p_c + p_f}}{100 - \left(p_f \cdot \frac{s.c.}{p_c + p_f} \right)}$$

15

s. c.c.: contenido de sólidos celulósicos

s. c.: contenido de sólidos medido de una muestra

P_c: parte de contenido celulósico, por definición = 1

20 P_f: partes de relleno, relación en peso a parte de contenido celulósico

La viscosidad Brookfield estandarizada BV_{2%} se determinó por el siguiente método.

25

1. Se miden el contenido de sólidos y la viscosidad Brookfield (100 rpm, luego de 30 s) del producto original.

2. Se producen tres diluciones de los productos originales mediante la adición de cantidades acordes de agua corriente, de las cuales se miden

los contenidos de sólidos (peso en por lo menos 10 g) y las viscosidades Brookfield (100 rpm, midiendo luego de 30 s).

3. Se realiza un diagrama de disseminación xy (x : contenido de sólidos; y : viscosidad Brookfield), y los puntos se ajustan con una curva de ley de potencia ($y = ax^b$).

4. Se usan los parámetros a y b a fin de calcular la viscosidad Brookfield con el contenido de sólidos celulósicos estandarizado x_s de 2% en peso.

A fin de corregir la influencia intrínseca de Omyacarb 1 AV (muestras 5-7) sobre la viscosidad Brookfield de los geles, se mezcló un gel comparativo que no contenía relleno (muestra 4) con cantidades acordes de Omyacarb 1 AV (para tener relaciones similares a las muestras 5-7). El $BV_{2\%}$ de estas mezclas se determinó de acuerdo con el procedimiento mencionado con anterioridad, y se calcularon las correcciones porcentuales con referencia al gel que no contenía relleno. Las correcciones porcentuales son: para 0,1 p (parte en peso; d/d; cf. muestra 5) relleno: <0,1% (desatendido), 3 p (partes en peso; d/d; cf. muestra 6) relleno: -14,5%, 10 p (partes en peso; d/d; cf. muestra 7) relleno: -37,5%.

No se efectuaron correcciones acordes para las muestras 8 y 9, de manera que los valores de "eficiencia" presentados descriptos a continuación serán sobrestimados en un rango de aproximadamente 15 a 20%.

25 **5. Cálculo de consumo de energía específica.**

El consumo de energía específica por pase, E_n , se calcula de la siguiente manera:

$$E_n = \frac{E_n}{m_n}$$

$$m_n = m_1 - \frac{n}{14} (m_1 - m_{15})$$

$$m_{15} = \sigma \cdot M$$

5

E_n : energía específica de pase n [MWh/dmt]

E_n : energía medida de pase n [Wh]

m_n : masa seca de pase n [g]

m_1 : masa seca inicial [g]

10

m_{15} : masa seca final [g]

n : pase número

σ : contenido de sólidos de masa final [% en peso]

M : masa total final [g]

15

6. Cálculo de “eficiencia”.

La “eficiencia” (ε), en el contexto de la presente invención, se define como la viscosidad Brookfield (mayor viscosidad Brookfield significa un gel más estable, lo que significa mayor grado de fibrilación) lograda por consumo de energía específica:

20

$$\varepsilon = \frac{BV_{2\%}}{E_{1-15}}$$

$$\varepsilon: \text{“Eficiencia”} \left[\frac{mPa \cdot s}{MWh / dmt} \right]$$

$BV_{2\%}$: viscosidad Brookfield a 2% en peso de sólidos [mPa]

E_{1-15} : Energía específica total de un ejemplo [MWh/dmt]

25

7. Materiales.

Omyacarb 1 AV: puede obtenerse en Omya AG; polvo de carbonato de calcio fino, fabricado a partir de un mármol blanco de alta pureza; la

mediana de tamaño de partícula en peso d_{50} es 1,7 μm , medida por Sedigraph 5100.

Nano GCC: carbonato de calcio molido natural (mármol de Vermont); suspensión dispersada (contenido de sólidos del 50% en peso); la mediana
5 de tamaño de partícula en volumen d_{50} es 246 nm, medida por Malvern Zetasizer Nano ZS.

Finntalc F40: Finntalc F40 puede obtenerse en Mondo Minerals; relleno de talco para papel y cartón.

Pulpa de eucalipto: estera seca, brillo: 88,77%, 17 °SR.

10 Pulpa de pino: estera seca, brillo: 88,19%, 20 °SR.

8. Preparación de muestras.

Muestra 4 (comparativa):

Se mezclaron 180 g de pulpa seca de eucalipto y 5820 g de agua corriente, usando una agitadora Pendraulik a 2000 rpm, con un disco de
15 disolución montado ($d = 70$ mm), durante por lo menos 10 minutos. Esta mezcla se procesó con el instrumento Supermasscolloider, como se describe con anterioridad en el párrafo consecuente. Este ejemplo se efectuó tres veces, a fin de mostrar su reproducibilidad.

Muestra 5:

20 Se mezclaron 180 g de pulpa seca de eucalipto, 5820 g de agua corriente y 18 g de Omyacarb 1 AV (10:1, pulpa a relleno, seco/seco) usando una agitadora Pendraulik a 2000 rpm, con un disco de disolución montado ($d = 70$ mm), durante por lo menos 10 minutos. Esta mezcla se procesó con el
25 instrumento Supermasscolloider, como se describe con anterioridad en el párrafo consecuente. Este ejemplo se efectuó tres veces, a fin de mostrar su reproducibilidad.

Muestra 6:

Se mezclaron 180 g de pulpa seca de eucalipto, 5820 g de agua corriente y 540 g de Omyacarb 1 AV (1:3, pulpa a relleno, seco/seco) usando una agitadora Pendraulik a 2000 rpm, con un disco de disolución montado ($d = 70$ mm), durante por lo menos 10 minutos. Esta mezcla se procesó con el
5 instrumento Supermasscolloider, como se describe con anterioridad en el párrafo consecuente. Este experimento se efectuó dos veces, a fin de mostrar su reproducibilidad.

Muestra 7:

Se mezclaron 180 g de pulpa seca de eucalipto, 5820 g de agua corriente y 1800 g de Omyacarb 1 AV (1:10, pulpa a relleno, seco/seco) usando una agitadora Pendraulik a 2000 rpm, con un disco de disolución montado ($d = 70$ mm), durante por lo menos 10 minutos. Esta mezcla se procesó con el instrumento Supermasscolloider, como se describe con anterioridad en el párrafo consecuente.

15 Muestra 8:

Se mezclaron 180 g de pulpa seca de pino, 5820 g de agua corriente y 180 g de Finntalc F40 (1:1, pulpa a relleno, seco/seco) usando una agitadora Pendraulik a 2000 rpm, con un disco de disolución montado ($d = 70$ mm), durante por lo menos 10 minutos. Esta mezcla se procesó con el instrumento
20 Supermasscolloider, como se describe con anterioridad en el párrafo consecuente.

Muestra 9:

Se mezclaron 180 g de pulpa seca de eucalipto, 5820 g de agua corriente y 360 g de Nano GCC (1:1, pulpa a relleno, seco/seco) usando una
25 agitadora Pendraulik a 2000 rpm, con un disco de disolución montado ($d = 70$ mm), durante por lo menos 10 minutos. Esta mezcla se procesó con el

instrumento Supermasscolloider, como se describe con anterioridad en el párrafo consecuente.

9. Resultados.

Muestras 4-7:

- 5 Cuando se comparan las muestras 4-7, es evidente que la eficiencia incrementa para los geles producidos en presencia de más relleno, a decir, hasta el 250%. El aumento de eficiencia debe ser superior al 15% en comparación con un gel formado en ausencia de relleno.

Muestras 8 y 9:

- 10 Las muestras 8 y 9 no se sometieron a la corrección de viscosidad Brookfield debido al incremento de viscosidad Brookfield intrínseca de la adición de relleno (ver la sección “Determinación de la viscosidad Brookfield”).

- 15 Sin embargo, como puede observarse en la Figura 8, la eficiencia es alrededor del 75% mayor que aquella de la muestra comparativa 4, y aun 40% mayor, si se asume una corrección de menos 20% del valor de eficiencia medido.

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 149/05 DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN FRANCÉS, EL CUAL PARA SU IDENTIFICACIÓN SE SELLA CON EL SELLO DEL TRADUCTOR. ESTA ES UNA TRADUCCIÓN OFICIAL EFECTUADA EL DIA 31 DE MAYO DE 2005 POR JEAN-JACQUES TURPIN, C.E.: 193849 DE BOGOTÁ, TRADUCTOR E INTÉRPRETE OFICIAL SEGÚN RESOLUCIÓN No. 2680/91 DEL 19 DE DICIEMBRE DE 1991, EXPEDIDA POR EL MINISTERIO DE JUSTICIA DE COLOMBIA.

Autenticaciones que se hallan a continuación de un documento de poder conferido en inglés y español por **OMYA DEVELOPMENT AG**, domiciliada en 42, Baslerstrasse, CH-4665 Oftringen, Suiza y otorgado a los Doctores ALICIA LLOREDA y/o GUSTAVO TAMAYO y/o IGNACIO SANTAMARIA y/o ENRIQUE ÁLVAREZ, todos domiciliados en Bogotá, Calle 72 No. 5 – 83, 6º piso.

Dado en Genay, Francia, el 02 de mayo de 2005. Firma ilegible del Señor Eric Hessant, Jefe del Departamento de Propiedad Industrial.

Legalización de la firma del Señor Eric Hessant por el Señor Daniel Mollard, Notario asociado en NEUVILLE-SUR-SAÔNE (Rhône). Dado en NEUVILLE-SUR-SAÔNE, el 02 de mayo de 2005. Firma ilegible del Notario.

Sello: Daniel MOLLARD, Notario Asociado en NEUVILLE-SUR-SAÔNE (Rhône) – República Francesa.

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

En Suiza, Cantón de AArgau el 02 de mayo de 2005, se presentó el Señor Eric Hessant quien declaró ser el Jefe del Departamento de Propiedad Industrial de OMYA DEVELOPMENT AG, una compañía constituida y existente según las leyes de Suiza, domiciliada en Oftringen, Cantón de AArgau, Suiza. Además, dicho Notario certifica que

Traducción Oficial No. 149/05
JEAN - JACQUES H. TURPIN
Traductor o Intérprete Oficial
FRANCOIS - ESPANOL
Res. Minjusticia No. 2680/91



el signatario, según las leyes de Suiza, tiene facultad para otorgar el presente documento. Los hechos anteriores le constan por haber examinado los estatutos de la compañía, firmados en Oftringen, Suiza el 11 de diciembre de 2003, y de todo ello da fe. Firma ilegible del Notario.

Sello: Daniel MOLLARD, Notario Asociado en NEUVILLE-SUR-SAÔNE (Rhône) – República Francesa.

APOSTILLA

(Convención de La Haya del 5 de octubre de 1961)
Colombia

1. - República Francesa

El presente documento público

2. - ha sido firmado por el Señor MOLLARD Daniel
3. - obrando en calidad de Notario
4. - con sello de su Notaria en Neuville-sur-Saône (69)

CERTIFICADO

5. - En Lyon
6. - El 06 de mayo de 2005
7. - Por el Procurador General ante el Tribunal Superior
8. - Bajo el número 2693 (2 páginas)
9. - Sello: Tribunal Superior de Lyon - Procurador General – República Francesa.
10. - Firma ilegible.

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en los archivos de esta oficina para confrontación y a la cual me remito.

Traducción oficial No. 149/05.

Traductor: Jean-Jacques Turpin.

Bogotá, D.C., el 31 de mayo de 2005

Traducción Oficial No. 149/05
JEAN - JACQUES H. TURPIN
Traductor e Intérprete Oficial
FRANCOIS - ESPANOL
Res. Minjusticia No. 2680/91



NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2005 JUN -1 A H: 08

lcs

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

11472b

Jean Turpin

COYA FIRMA APARECE EN EL
GOBIERNO DE SERPENA
LAS FUENTES UNICODAS



Los abajo firmados,

OMYA DEVELOPMENT AG

Una compañía organizada y existente bajo las leyes de Suiza.

con domicilio en

Baslerstrasse 42
CH-4665 OFTRINGEN
Suiza,

nombramos por el presente a ALICIA LLOREDA y/o GUSTAVO TAMAYO y/o IGNACIO SANTAMARIA y/o ENRIQUE ALVAREZ, domiciliados en Bogotá, Colombia, con oficinas en dicha ciudad, Calle 72 No. 5-83, piso 6o., nuestros representantes legales y verdaderos en Bogotá, con facultades para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales; con el fin de dar cumplimiento al parágrafo 1o. del artículo 543 del decreto 410 de 1971.

Los doctores ALICIA LLOREDA y/o GUSTAVO TAMAYO y/o IGNACIO SANTAMARIA y/o ENRIQUE ALVAREZ, o los apoderados que cualquiera de ellos designe, quedan especialmente facultados para representarnos ante las autoridades colombianas, administrativas, judiciales o de policía, en todos los trámites relativos a la propiedad industrial, a cuyo efecto les facultamos para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al objeto indicado; elevar solicitudes, declaraciones, reclamos, recursos y presentar desistimientos; formular descripciones, enmiendas, limitar el alcance de las solicitudes, presentar oposiciones y apelaciones; instaurar cancelaciones, renunciar total o parcialmente a los registros, abonar todos los impuestos y cuotas y efectuar todo otro pago determinado por la ley; recibir todos los documentos y valores, dando el descargo respectivo; llenar cualesquiera otros requisitos y tomar, en fin, todas las medidas que creyeran conducentes al resguardo de nuestros intereses; y en caso de producirse oposición, pasando los antecedentes a los tribunales, quedan facultados para tomar intervención como demandantes o demandados ante los jueces que sean competentes, pudiendo transar, someter a árbitros, desistir, percibir y apelar, con todas las demás facultades que resulten necesarias, y por el presente declaramos desde ahora válido y bueno cuanto dichos representantes y/o los apoderados que cualquiera de ellos nombre hicieren en nuestro beneficio.

Asimismo, facultamos a los doctores ALICIA LLOREDA y/o GUSTAVO TAMAYO y/o IGNACIO SANTAMARIA y/o ENRIQUE ALVAREZ, para solicitar en la Oficina de Propiedad Industrial la protocolización de este documento y de cualquier poder que cualquiera de ellos otorgue a nombre nuestro.

Dado y firmado Genay, Francia
a los 2 días de Mayo de 2005

NOUS SOUSSIGNÉS,
Notaires associés à NEUVILLE-SUR-SAONE (France)
Certifions sincère et véritablement la signature
apposée ci-dessus.
A NEUVILLE-SUR-SAONE, le 2



The undersigned,

OMYA DEVELOPMENT AG

A Corporation organized and existing under the laws of Switzerland,
domiciled at

Baslerstrasse 42
CH-4665 OFTRINGEN
SWITZERLAND

hereby appoint, ALICIA LLOREDA and/or GUSTAVO TAMAYO and/or IGNACIO SANTAMARIA and/or ENRIQUE ALVAREZ, of Bogotá, Colombia, with offices in said town, Calle 72 No. 5-83, Sixth Floor, our true and legal representatives in Bogotá, with power to receive notifications and to appoint judicial or extrajudicial agents, so as to comply with paragraph 1o. of article 543 of decree 410 of 1971.

Doctors ALICIA LLOREDA and/or GUSTAVO TAMAYO and/or IGNACIO SANTAMARIA and/or ENRIQUE ALVAREZ, or the agents by any one of them appointed, are especially empowered to represent us before the administrative, judicial or police authorities of Colombia, in all proceedings pertaining to industrial property, for which purpose we authorize them to take before the said authorities all the necessary steps for the said end; to file petitions, declarations, claims, recourses and withdrawals, to draw up specifications; to file amendments, to limit the scope of applications, file oppositions; file cancellations total or partially waive registrations, to pay all installments and effect all other payments prescribed by law; to receive proper receipts, to comply with all other requirements and, in short, to take all those measures which they may deem fit for the protection of our interests; and in case of opposition, where the proceedings be passed over to the courts, we authorize said agents to act on our behalf, as complainants as well as defendants, before the competent judges, with full powers to make arrangements, to submit to arbitrators, to desist, to collect, to appeal and, in short, with all such further powers as may be required, and we hereby declare from now on as valid and good all that said representatives and/or the agents by any one of them appointed may do for our benefit.

We also authorize doctors ALICIA LLOREDA and/or GUSTAVO TAMAYO and/or IGNACIO SANTAMARIA and/or ENRIQUE ALVAREZ, to apply for protocolization of this document and of any power of attorney by any one of them conferred in our name, before the Office of Industrial Property.

Given and signed this

Genay, FRANCE

May 02, 2005

NOTARY SHOULD EXECUTE OTHER SIDE

Eric HESSANT
Minister of Industrial Property Department



CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

Estado de Suiza {ss
Condado de Aargau
Hoy 2 de Mayo de 2005, compareció
Eric Hessant, a quien conozco
y
de quien me consta que firmó el anterior documento,
y quien debidamente juramentado declaró y dijo que
él es Jefe del Departamento de Propiedad
Industrial de OMYA DEVELOPMENT AG
la compañía nombrada en
el documento que antecede, una sociedad
debidamente organizada y existente conforme a las
leyes del Estado de Suiza
, domiciliada en la ciudad de Oftringen
, Condado de Aargau
Estado de Suiza
legalmente constituida para un período de duración
que aún no ha terminado, que ejerce su objeto social;
conforme a las leyes del Estado de Suiza
que el declarante está autorizado por dicha
Compañía para conferir este poder; que el sello
estampado por él al pie de tal poder, en nombre y en
representación de la expresada Compañía, es el
sello oficial de ella; y que el objeto para el cual se
confiere este instrumento está comprendido dentro
del de la sociedad.
El suscrito Notario ha visto los Estatutos de
incorporación firmados en Oftringen
Estado de Suiza, con fecha 11 Diciembre, 2003
certifica que de conformidad con la legislación de
dicho Estado la anterior declaración juramentada es
prueba suficiente de que los hechos sobre que ella
versa son ciertos o verdaderos, de lo cual da fe.

Notary Public (Notario Público).

NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

State of Switzerland
County of Aargau
On this 02 day of May, 2005,
personally appeared MR ERIC
HESSANT
to me known, and known to me to be the person who
signed the foregoing instrument, who being by me
duly sworn did depose and say that he is the head of
Intellectual Property Department of OMYA
DEVELOPMENT AG, the company named
within, a Corporation organized and existing under
the laws of the State of Switzerland,
domiciled at the City of Oftringen,
County of Aargau, State of Switzerland,
legally constituted for a period
of tenure not yet expired, which exercises its
corporate purposes according to the laws of the State
of Switzerland; that the
deponent is authorized by said Company to confer
this power of attorney; that the seal affixed hereunto
by the deponent in the name and on behalf of said
Corporation is the corporate seal thereof; and that the
purpose for which this instrument is granted is
included within the corporate purposes of the
Company.
The undersigned Notary Public has seen the articles
of Incorporation of said Corporation executed at
Oftringen, State of Switzerland, under date of
December 11, 2003, and hereby
certifies that under the laws of said State the
foregoing acknowledgment is sufficient proof that the
facts therein contained are true, which he attests.



Colombie

République Française

Le Procureur Général

à Paris

à Paris

Attesté

à l'Université de la Nouvelle

Attesté

à l'Université de la Nouvelle

Par le Procureur Général près la Cour d'appel



10. Signature



		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS	
PATENTE DE INVENCION ____ PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD ____ DISEÑO INDUSTRIAL ____			
(21) No. De solicitud:		(22) Fecha de solicitud: 29-09-11	
(51) Clasificación Internacional: C08J 3/00			
(71) Solicitante(s): OMYA DEVELOPMENT AG.			
(72) Inventor(es): GANE, Patrick A.C.; SCHOELKOPF, Joachim; GANTENBEIN, Daniel y SCHENKER, Michel.			
(74) Apoderado: ALICIA LLOREDA RICAURTE			
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad	(32) Fecha	(33) País
	09156703.2	30/03/09	EP
	61/212,073	06/04/09	US
(85) Fecha límite inicio fase nacional: 30-10-11		(87) Publicación internacional	
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		Fecha: 14-10-10	
Fecha de presentación de la solicitud: 30-03-10		No. publicación: WO 2010/115785 A1	
No. De solicitud: PCT/EP2010/054233			
(54) Titulo: GELES DE CELULOSA NANOFIBRILAR			

APOSTILLA

(Convention de la Haye du 5 octobre 1961)

1. **País:** Suiza

El presente documento público

2. **Ha sido firmado por:** Lic. Jur. M. Meier
3. **Actuando en calidad de:** Notario Público
4. **Lleva es sello / estampilla de:** El arriba mencionado

Certificado

5. **En:** Basilea
6. **El:** 4 de octubre de 2011
7. **Por:** Cancillería Estatal del Cantón de Ciudad de Basilea.
8. **Bajo el No:** 6293-13754
9. **Sello / Estampilla:** Cancillería Estatal – Ciudad de Basilea
10. **Firma:** (Firma – H. Lauener) – Hanna Lauener

Esta es una traducción fiel del documento original en inglés, el cual tengo ante mí y del cual conservo una copia para efectos de comparación y verificación.
Fecha: 24/10/2011

JAVIER SERRANO GOMEZ
GDL No. 15717 – Min. Relaciones Exteriores
Cel. 313 260 8652



RECONOCIMIENTO NOTARIAL

Yo, lic.iur. Marius Meier Notario en Derecho Civil en la ciudad de Basilea, Suiza, quien firmo abajo, certifico que las firmas que aparecen el documento anterior son las firmas auténticas del **Dr. Patrick Arthur Charles Gane** , ciudadano británico, residente en la ciudad de Rothrist, Suiza, del **Dr. Joachim Schölkopf**, ciudadano alemán, residente en la ciudad de Killwangen, Suiza, del **Sr. Daniel Gantenbein**, ciudadano de Grabs, Suiza, residente en la ciudad de Basilea, Suiza, del **Sr. Michel Schenker**, ciudadano de Walterswill/SO, Suiza, residente en la ciudad de Oftringen, Suiza

La autenticidad de las firmas se pudo establecer por medio de la comparación.

BASILEA, Suiza, a los 4 días del mes de octubre de 2011

[Estampilla Notarial en idioma distinto del inglés]

[Firma ilegible]

Esta es una traducción fiel del documento original en inglés, con Apostilla No. 6293-13754 de Suiza, el cual tengo ante mí y del cual conservo una copia para efectos de comparación y verificación. Fecha: 24/10/2011

JAVIER SERRANO GOMEZ
GDL No. 15717 – Min. Relaciones Exteriores
Cel. 313 260 8652

