

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 836 880**

51 Int. Cl.:

C08J 3/00	(2006.01)	C08L 33/02	(2006.01)	A61P 17/02	(2006.01)
C08J 3/075	(2006.01)	C08L 33/08	(2006.01)		
D21B 1/04	(2006.01)	C08L 23/26	(2006.01)		
D21B 1/30	(2006.01)	C08L 67/00	(2006.01)		
D21C 9/00	(2006.01)	D01D 5/42	(2006.01)		
D01F 2/02	(2006.01)	D01F 2/00	(2006.01)		
C08J 5/00	(2006.01)	C08L 85/02	(2006.01)		
B82Y 30/00	(2011.01)	C08L 97/02	(2006.01)		
C08K 3/26	(2006.01)	A23L 29/262	(2006.01)		
C09D 101/00	(2006.01)	C08L 33/26	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2010 E 19178927 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2020 EP 3567069**

54 Título: **Proceso para la producción de geles de celulosa nanofibrilares**

30 Prioridad:

30.03.2009 EP 09156703
06.04.2009 US 212073 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.06.2021

73 Titular/es:

FIBERLEAN TECHNOLOGIES LIMITED (100.0%)
Par Moor Centre Par Moor Road
Par, Cornwall PL24 2SQ, GB

72 Inventor/es:

GANE, PATRICK A.C.;
SCHOELKOPF, JOACHIM;
GANTENBEIN, DANIEL y
SCHENKER, MICHEL

74 Agente/Representante:

VIDAL GONZÁLEZ, María Ester

ES 2 836 880 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para la producción de geles de celulosa nanofibrilares

5 Campo de la Invención

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

10 Antecedentes de la Invención

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

15 La celulosa es el componente principal del papel y cartón y de los materiales textiles hechos de algodón, lino y otras fibras de plantas. La celulosa puede convertirse en celofán, una película transparente y fina, y en rayón, una fibra importante que se ha usado para los materiales textiles desde principios del siglo XX. Tanto el celofán como el rayón se conocen como "fibras de celulosa regenerada".

20 Las fibras de celulosa también se usan en la filtración de líquidos, para crear un lecho filtrante de material inerte. La celulosa se usa además para preparar esponjas altamente absorbentes e hidrófilas.

25 Para uso industrial, la celulosa se obtiene principalmente a partir de pulpa de madera y algodón. Se usa principalmente para producir cartón y papel; y en menor medida se convierte en una amplia variedad de productos derivados.

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

35 Las fibrillas se disponen en diferentes capas (que pueden contener lignina y/o hemicelulosa) para formar una fibra. Las fibras individuales además están unidas por la lignina.

Con frecuencia, las pulpas usadas en la fabricación de papel se obtienen por medio de trituración de la madera y un procesamiento opcional por calor y química para retirar los compuestos no deseados de las fibras celulósicas.

40 Las fibras se trituran y se cortan hasta una cierta finura (en dependencia de las propiedades deseadas). La trituración de las fibras se logra con un refinador (como un molino rotor-estator cónico o refinadores de disco o de doble disco). El refinador también fibrilla las fibras sobre la superficie, lo cual significa que algunas fibrillas se extraen parcialmente de la superficie de la fibra. Esto conduce a una mejor retención y, con frecuencia, a una mejor adhesión a, los pigmentos, que pueden adicionarse en la producción de papel, y también a un potencial mejorado del enlace por puente de hidrógeno entre las fibras del papel. Esto tiene como resultado propiedades mecánicas mejoradas. Un efecto secundario es también que el papel se vuelve más denso y más transparente debido a una pérdida de dispersión de luz a medida que el tamaño de los centros de dispersión se aleja del óptimo aceptado de la mitad de la longitud de onda de la luz (papel cristal y papeles repelentes de grasa).

50 Cuando las fibras se refinan bajo una energía aplicada, se fibrilan a medida que las paredes celulares se rompen y se dividen en láminas unidas, es decir, en fibrillas. Si esta ruptura continúa para separar las fibrillas del cuerpo de la fibra, se liberan las fibrillas. La ruptura de las fibras en microfibrillas se denomina "microfibrilación". Este proceso puede continuar hasta que no queden fibras y solo queden fibrillas de tamaño (espesor) nano.

55 Si el proceso continúa y rompe estas fibrillas en fibrillas cada vez más pequeñas, estas eventualmente se convierten en fragmentos de celulosa o nanogeles. En dependencia de cuanto dure esta etapa final, algunas nanofibrillas pueden permanecer entre el gel de nanofibrillas. La fractura de las fibrillas primarias puede denominarse como "nanofibrilación", donde puede haber una transición suave entre las dos fases. Las fibrillas primarias forman en un ambiente acuoso un gel (red metaestable de fibrillas primarias) que puede denominarse "gel nanofibrilar". Puede considerarse que el gel formado a partir de las nanofibrillas contiene nanocelulosa.

60 Los geles nanofibrilares son deseables ya que generalmente contienen fibrillas muy finas, que se considera que están constituidas, en parte de nanocelulosa, mostrando un mayor potencial de unión consigo mismas, o con cualquier otro material presente, que las fibrillas que no son tan finas o no exhiben una estructura nanocelulósica.

65 No obstante, la finura alcanzable con los refinadores convencionales es limitada. Además, un número de otros

aparatos para ruptura de partículas no son capaces de romper las fibras de celulosa hasta nanofibrillas, tales como los dispositivos de desmenuzados mencionados en el documento US 2001/0045264, los cuales únicamente son capaces de separar fracciones de un tamaño dado de fibras entre sí.

5 Similarmente, en el documento WO 02/090651 se describe un método para el reciclaje de los rechazos de pulpa generados durante la fabricación de papel, cartón o cartón fino, en donde los rechazos limpios que contienen, entre otras cosas, fibras, pigmentos y/o fibras se muelen hasta un tamaño determinado de grano por medio de molinos de bolas. Sin embargo, no se hace mención a la fibrilación de las fibras presentes, y mucho menos de la fibrilación en nanofibrillas o un gel de celulosa nanofibrilar.

10 Si se desea una ruptura adicional de las fibras en fibrillas o incluso en moléculas de celulosa, se necesitan otros métodos.

15 Por ejemplo, en el documento US 4,374,702 se describe un proceso para la preparación de celulosa microfibrilada que comprende hacer pasar una suspensión líquida de celulosa fibrosa a través de un homogeneizador de alta presión que tiene un orificio de pequeño diámetro en el cual la suspensión se somete a una caída de presión de al menos 3000 psi y a una acción de cizallamiento de alta velocidad seguida de un impacto de desaceleración de alta velocidad contra una superficie sólida, repitiendo el paso de dicha suspensión a través del orificio hasta que dicha suspensión de celulosa se convierte en una suspensión sustancialmente estable, convirtiendo dicho proceso la citada celulosa en celulosa microfibrilada sin un cambio químico sustancial del material de partida de celulosa. No se menciona un gel de celulosa nanofibrilar.

20 El documento US 6,183,596 B1 describe un proceso para la producción de celulosa súper microfibrilada haciendo pasar una suspensión de una pulpa previamente golpeada a través de un aparato de frotamiento que tiene dos o más trituradores los cuales están dispuestos de modo que puedan frotarse de forma conjunta para microfibrilar la pulpa para obtener celulosa microfibrilada y después súper microfibrilar la celulosa microfibrilada obtenida con un homogeneizador de alta presión para obtener la celulosa súper microfibrilada. Sin embargo, no se menciona un gel de celulosa nanofibrilar.

25 Además, pueden usarse trituradores de fricción ultra-fina, en donde el triturador reduce las fibras a finos mediante cizallamiento mecánico (ver, por ejemplo, el documento US 6,214,163 B1), lo cual, sin embargo, no conduce automáticamente a un gel de celulosa nanofibrilar.

30 La producción mecánica de celulosa nanofibrilar no es trivial. Por ejemplo, existe un problema de aumento de la viscosidad durante el proceso de fibrilación. Esto puede detener el proceso por completo o aumentar la energía específica necesaria.

35 De este modo, todavía es necesario un proceso para producir geles de celulosa nanofibrilares, el cual no solo se realice fácilmente, sino que sea energéticamente eficiente.

40 Resumen de la Invención

Es un objetivo de la presente invención proporcionar dicho proceso para la producción de geles de celulosa nanofibrilares.

45 Se ha encontrado que puede obtenerse una viscosidad disminuida, y por tanto un gel de celulosa nanofibrilar estable, mediante la adición y coprocesamiento de ciertos materiales de relleno y/o pigmentos con la pulpa que contiene fibra de celulosa.

50 De este modo, el problema anterior se soluciona por medio del proceso para la producción de geles de celulosa nanofibrilares de la presente invención.

Este proceso se caracteriza por las siguientes etapas:

- 55 (a) proporcionar las fibras de celulosa;
- (b) proporcionar al menos un relleno y/o un pigmento;
- (c) combinar las fibras de celulosa y el al menos un material de relleno y/o pigmento;
- (d) someter a fibrilación las fibras de celulosa en presencia del al menos un material de relleno y/o un pigmento hasta que se forme un gel.

60 Descripción Detallada de la Invención

65 La celulosa nanofibrilar en el contexto de la presente invención significa fibras, las cuales se rompen al menos parcialmente en fibrillas primarias. Si estas fibrillas primarias están en un ambiente acuoso, se forma un gel (red metaestable de fibrillas primarias consideradas en el límite de finura como esencialmente nanocelulosa), el cual se designa como "gel nanofibrilar", en el que hay una transición suave entre nano fibras y gel nanofibrilar, que

comprende geles nanofibrilares que contienen un grado variable de nanofibrillas, todos comprendidos por el término geles de celulosa nanofibrilar de acuerdo a la presente invención.

A este respecto, la fibrilación, en el contexto de la presente invención, significa cualquier proceso el cual, de forma predominante, rompe las fibras y las fibrillas a lo largo de su eje longitudinal, lo que resulta en la disminución del diámetro de las fibras y las fibrillas, respectivamente.

De acuerdo con el proceso de la presente invención, la fibrilación de fibras de celulosa en presencia de al menos un material de relleno y/o pigmento proporciona un gel de celulosa nanofibrilar. La fibrilación se realiza hasta que se forma el gel, en el que la formación del gel se verifica mediante el control de la viscosidad en función de la velocidad de cizallamiento. Al aumentar gradualmente la velocidad de cizallamiento, se obtiene una cierta curva que refleja una disminución de la viscosidad. Si, posteriormente, se reduce por etapas la velocidad de cizallamiento, la viscosidad aumenta nuevamente, pero los valores correspondientes en al menos parte del intervalo de velocidad de cizallamiento a medida que el cizallamiento se acerca a cero son más bajos que cuando aumenta la velocidad de cizallamiento, expresado gráficamente por una histéresis cuando se traza la viscosidad contra la velocidad de cizallamiento. Tan pronto como se observa este comportamiento, se forma un gel de celulosa nanofibrilar de acuerdo con la presente invención.

Además, la viscosidad del gel formado de acuerdo con la presente invención es menor que la viscosidad de una correspondiente suspensión de celulosa nanofibrilar, habiendo sido fibrilada en ausencia de materiales de relleno y/o pigmentos.

Así, por medio del proceso de la presente invención, es posible obtener geles de celulosa nanofibrilar, cuya viscosidad Brookfield es menor que la viscosidad Brookfield de una correspondiente suspensión de celulosa nanofibrilar habiendo sido fibrilada en ausencia de materiales de relleno y/o pigmentos.

La viscosidad Brookfield puede medirse con cualquier viscosímetro Brookfield convencional usando operaciones rutinarias conocidas por el experto en la técnica.

Las fibras de celulosa que pueden usarse en el proceso de la presente invención pueden ser tales como las contenidas en pulpas seleccionadas del grupo que comprende pulpa de eucalipto, pulpa de abeto, pulpa de pino, pulpa de haya, pulpa de cáñamo, pulpa de algodón y mezclas de las mismas.

Para el uso en la presente invención es ventajoso que las fibras de celulosa se proporcionen en forma de una suspensión, especialmente una suspensión acuosa. Preferentemente, tales suspensiones tienen un contenido de sólidos de 0,2 a 35 % en peso, más preferentemente de 0,25 a 10 % en peso, incluso más preferentemente de 0,5 a 5 % en peso, especialmente de 1 a 4 % en peso, y lo más preferentemente de 1,3 a 3 % en peso, por ejemplo, 1,5 % en peso.

Al menos un material de relleno y/o pigmento se selecciona entre el grupo que comprende carbonato de calcio precipitado; carbonato de calcio natural triturado; dolomita; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satén; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos; y mezclas de los mismos. Se prefiere especialmente el carbonato de calcio precipitado, que puede tener una estructura cristalina vaterítica, calcítica o aragonítica, y/o carbonato de calcio natural triturado, que puede seleccionarse de mármol, piedra caliza y/o tiza.

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

Los materiales de relleno y/o pigmentos pueden proporcionarse en forma de polvo, aunque se adicionan preferentemente en forma de suspensión, tal como una suspensión acuosa. En este caso, el contenido de sólidos de la suspensión no es crítico siempre que sea un líquido bombeable.

En una modalidad preferida, las partículas del material de relleno y/o pigmento tienen un tamaño medio de partícula, determinado mediante el método de sedimentación, de 0,5 a 15 μm , preferentemente de 0,7 a 10 μm , más preferentemente de 1 a 5 μm , y lo más preferentemente de 1,1 a 2 μm , por ejemplo, 1,5 μm o 3,2 μm .

Para la determinación del tamaño medio de partícula se usó un dispositivo Sedigraph 5100 de la empresa Micromeritics, USA. La medición se realizó en una solución acuosa de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ de 0,1 % en peso. Las muestras se dispersaron usando un agitador de alta velocidad y ultrasonidos.

Los materiales de relleno y/o pigmentos pueden asociarse con agentes dispersantes tales como los seleccionados a partir del grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de sales de ácidos policarboxílicos basados, por ejemplo, en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, acrilamida, o mezclas de los mismos; polifosfatos alcalinos, ácidos fosfónico, cítrico y tartárico y sus sales solubles; o mezclas de los mismos.

La combinación de fibras y al menos un material de relleno y/o pigmento puede realizarse mediante la adición del

material de relleno y/o pigmento a las fibras en una o varias etapas. El material de relleno y/o el pigmento, así como las fibras pueden adicionarse completamente o en porciones antes o durante la etapa de fibrilación. Sin embargo, se prefiere la adición antes de la fibrilación.

5 Preferentemente, la relación en peso de fibras con respecto a los materiales de relleno y/o pigmentos sobre la base del peso seco es de 1:10 a 10:1, más preferentemente de 1:5 a 5:1, incluso más preferentemente 1:3 a 3:1, especialmente de 1:2 a 2:1 y lo más preferentemente de 1:1,5 a 1,5:1, por ejemplo 1:1.

10 La dosificación del material de relleno y/o pigmento puede ser crítica. Si hay demasiado material de relleno y/o pigmento, esto puede influir en la formación del gel. Por lo tanto, si no se observa formación de gel en una combinación específica, podría ser necesario reducir la cantidad de material de relleno y/o pigmento.

Además, en una modalidad, la combinación se almacena durante 2 a 12 horas, preferiblemente de 3 a 10 horas, más preferiblemente de 4 a 8 horas, por ejemplo, 6 horas, antes de fibrilarla, ya que esto idealmente produce el hinchamiento de las fibras facilitando la fibrilación.

20 El hinchamiento de la fibra puede facilitarse por medio del almacenamiento a un pH elevado, así como mediante la adición de disolventes de celulosa como, por ejemplo, etilendiamina de cobre (II), hierro-sodio-tartrato o clorolítio/dimetilacetamina, o mediante cualquier otro método conocido en la técnica.

La fibrilación se lleva a cabo mediante cualquier dispositivo útil para ello. Preferentemente el dispositivo es un homogeneizador. También puede ser un triturador de fricción ultrafina como se describe en los documentos US 6,214,163 o US 6,183,596.

25 Apropriados para el uso en la presente invención son cualquiera homogeneizadores disponibles comercialmente, especialmente los homogeneizadores de alta presión, en donde las suspensiones se comprimen a alta presión a través de una abertura restringida, la cual puede comprender una válvula y se descargan desde la abertura restringida a alta presión contra una superficie de impacto dura directamente en frente de la abertura restringida y reduciendo de este modo el tamaño de partículas. La presión puede ser generada por una bomba tal como una bomba de pistón y la superficie de impacto puede comprender un anillo de impacto que se extiende alrededor de la abertura de la válvula anular. Un ejemplo de los homogeneizadores que pueden usarse en la presente invención es Ariete NS2006L de GEA Niro Soavi. Sin embargo, entre otros, pueden usarse también homogeneizadores como los de la serie APV Gaulin, la serie HST HL o la serie Alfa Laval SHL.

35 En vista del hecho de que el presente proceso de fabricación proporciona un gel de celulosa nanofibrilar, cuya viscosidad Brookfield es menor que la viscosidad Brookfield de un gel correspondiente de celulosa nanofibrilar que ha sido fibrilado en ausencia de materiales de relleno y/o pigmentos, es además un aspecto de la presente invención proporcionar un proceso para reducir la viscosidad de geles nanofibrilares, preparando los geles nanofibrilares mediante un proceso para la producción de geles de celulosa nanofibrilar de acuerdo con la presente invención.

40 Otro aspecto de la presente invención es el gel de celulosa nanofibrilar obtenido mediante los procesos de acuerdo con la invención que tiene propiedades de viscosidad especialmente buenas.

45 Debido a sus propiedades de resistencia mecánica, los geles de celulosa nanofibrilares pueden usarse ventajosamente en aplicaciones tales como en materiales compuestos, plásticos, pinturas, caucho, hormigón, cerámica, adhesivos, alimentos o en aplicaciones para cicatrización de heridas.

Las figuras descritas a continuación, y los ejemplos y experimentos, sirven para ilustrar la presente invención y no deberían restringirla de modo alguno.

50 Descripción de las figuras:

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

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

La Figura 3 muestra la dependencia de la viscosidad de las mezclas de pulpa con y sin carbonato de calcio añadido antes o después de la homogeneización sobre la velocidad de cizallamiento.

60 Las Figuras 4a y b muestran las imágenes SEM de fibras solas (Figura 4a), fibras y carbonato de calcio 100 % en peso basado en el peso de fibras presentes antes de la homogeneización (Figura 4b).

65 Las Figuras 5a y b muestran las imágenes SEM de fibras solas (Figura 5a), fibras y carbonato de calcio 100 % en peso basado en el peso de fibras presentes después de 2 horas de homogeneización (Figura 5b).

Las Figuras 6a a c muestran imágenes SEM de fibras solas (Figura 6a), fibras y carbonato de calcio al 100% en peso basado en el peso de las fibras presentes después de 10 horas de homogeneización (Figura 6b).

Ejemplos

Para ejemplificar la presente invención, la pulpa altamente refinada (pulpa de eucalipto estándar con 20° SR refinada hasta 80-83° SR usando un refinador de pulpa usado en plantas papeleras) y una mezcla de esta pulpa con una cantidad definida de carbonato (100 % en peso basado en el peso seco de las fibras presentes, seco sobre seco (d/d), fue fibrilado usando un homogeneizador. La pulpa (referencia) y la mezcla se homogeneizan durante 10 horas a alrededor de 1000 bar de presión y se toman mediciones de viscosidad e imágenes SEM a intervalos de tiempo definidos.

Pudo disminuirse la viscosidad (a 50 °C) de la referencia de 560 mPa·s después de 10 horas hasta 435 mPa·s mediante la cohomogeneización con carbonato de calcio al 100 % en peso (Omyacarb 1 AV) basado en las fibras presentes en peso seco.

Para comprobar 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 100 % en peso basado en las fibras presentes de peso seco, d/d), la cual se refiere como mezcla.

La viscosidad de la "mezcla" (865 mPa·s) fue mayor que la viscosidad de la mezcla cohomogeneizada (435 mPa·s) e incluso mayor que la viscosidad de la referencia homogeneizada (560 mPa·s) sin presencia de carbonato de calcio.

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

2. Material

Carbonato: Omyacarb 1 AV (GCC, contenido de sólidos 100 % en peso basado en el peso de las fibras presentes, tamaño medio de partícula en peso $d_{50} = 1,7 \mu\text{m}$ medido por Sedigraph 5100) disponible de Omya AG

Pulpa: Pulpa de eucalipto estándar (20° SR) fibrilada hasta 80-83° SR usando un refinador usado en plantas papeleras. Se midió el grado de Schopper-Riegler (°SR) de acuerdo con Zellcheming Merkblatt V/7/61 y se normalizó con ISO 5267/1.

3. Configuración experimental

3.1 Preparación de la muestra

Para un ensayo a largo plazo en homogeneizador, se mezclan 1000 g (contenido de sólidos de aproximadamente 3 % en peso) de la pulpa tal, como se recibió, con 1250 g de agua corriente usando un agitador (disco de aparato de disolución que opera a una velocidad de rotación de 4000 rpm), dando como resultado un contenido de sólidos de aproximadamente 1,3 % en peso. Si es necesario, se añadió la cantidad correspondiente de carbonato de calcio (Omyacarb 1 AV) mientras se agitaba de forma adicional (ver la tabla 1). Se toman las cantidades correspondientes de esta suspensión para realizar experimentos de viscosidad y micrografías SEM como se describe a continuación. El resto de la suspensión se transfirió al depósito del homogeneizador. Las muestras que se usan para las mediciones de viscosidad se reciclan en el proceso después de realizar las mediciones.

Tabla 1

Muestra. No.	Carbonato de Calcio	Cantidad [% en peso, d/d]	Contenido de sólidos de partida [% en peso]	Contenido final de sólidos [% en peso]	Tiempo total en el 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

Se usó un homogeneizador (GEA Niro Soavi; tipo NS 2006 L) para los experimentos de fibrilación. El depósito se agitó con un agitador externo impulsor de doble hélice para evitar la sedimentación de la suspensión y mantener una buena conversión.

La máquina se arrancó sin aplicar presión (los pistones en ambas etapas de homogeneización se retirarán hacia atrás completamente) y a la velocidad de bombeo más baja. Para ajustar la presión de aproximadamente 1000 bar únicamente se empujó el pistón de la primera etapa. El tiempo de reacción inició cuando se alcanzó una presión de 1000 bar, en donde se observan fluctuaciones de la presión en ± 200 bar. La presión excesiva o insuficiente se compensó cambiando coherentemente la posición del pistón.

La suspensión se mantuvo en circulación. Las muestras se toman después de la cámara de homogeneización (antes de la entrada en el depósito de nuevo) para asegurar al menos un paso de las fibras a través de la cámara de homogeneización.

4. Métodos

4.1 Mediciones de viscosidad

4.1.1 Viscosidad Brookfield

Las mediciones de viscosidad se realizan en un viscosímetro Brookfield DV-II+. La velocidad del motor se ajustó a 100 rpm y se leyó la viscosidad después de 10, 60 y 600 segundos. Las muestras se midieron a temperatura ambiente o a 50 °C. Las muestras se calientan en un baño ultrasónico controlado térmicamente.

4.1.2 Mediciones de reología

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

4.2 SEM

Las micrografías electrónicas de barrido (SEM) se obtuvieron mediante la adición de muestras de 0,5 g a 200 cm³ de agua destilada la cual se filtró posteriormente a través de un filtro de nitrocelulosa de 0,8 μ m de tamaño de poro. El filtro con la muestra suprayacente se seca en un secador a vacío. Las preparaciones en el filtro de membrana obtenidas de esta manera se sometieron a metalizado mediante bombardeo con oro de 50 nm y se evalúan en el SEM a varios aumentos.

5. Resultados

5.1 Mediciones de viscosidad

A partir de la Figura 1 puede tomarse la evolución de la viscosidad (Brookfield) durante la homogeneización. Se leyó la viscosidad después de 600 segundos. Las muestras se midieron a aproximadamente 35 °C (que era la temperatura a la cual fueron tomadas las muestras directamente después de la cámara de homogeneización). La muestra 1 es únicamente pulpa y, por lo tanto, se utiliza como material de referencia para la muestra 2 que contiene carbonato de calcio. Como ya se mencionó, la viscosidad aumenta durante la fibrilación. Como puede apreciarse, la muestra 2 que contenía 100 % en peso de carbonato de calcio (basado en el peso seco de las fibras presentes; d/d) siempre tuvo una viscosidad menor que la de referencia, pero también aumenta con el aumento del tiempo de homogeneización.

Para verificar si la presencia de carbonato de calcio es necesaria durante la homogeneización para reducir la viscosidad, también se produjo e investigó una mezcla de la muestra 1 homogeneizada (10 h) y carbonato de calcio al 100 % en peso (basado en el peso seco de fibras presentes; d/d) adicionadas después de la homogeneización. La viscosidad se leyó después de 10, 60 y 600 segundos. Las muestras se calientan en un baño ultrasónico controlado térmicamente y se midieron a 50 °C.

La Figura 2 muestra las viscosidades de la pulpa homogeneizada pura (muestra 1) y la pulpa cohomoconeizada con carbonato de calcio al 100 % en peso (basado en el peso seco de las fibras presentes; d/d) (muestra 2), y mezclas de pulpa homogeneizada y 100 % en peso de carbonato de calcio (basado en el peso seco de las fibras presentes; d/d) adicionadas después de la homogeneización (mezcla). En este sentido, "10 s", "60 s" y "600 s" se refieren a los valores de la viscosidad Brookfield tomados después de 10, 60 y 600 segundos después del "encendido" del motor.

Como puede apreciarse, la mezcla cohomoconeizada tiene una viscosidad menor que la de referencia, mientras que la mezcla tiene una viscosidad mayor que la correspondiente mezcla cohomoconeizada (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 apreciarse valores ligeramente diferentes. Esta diferencia se atribuye a la dependencia de la temperatura de la viscosidad de las mezclas de pulpa.

5.2 Mediciones reológicas

Como puede apreciarse en la Figura 3, todas las muestras muestran un comportamiento de afinado por cizallamiento. La Tabla 2 muestra las viscosidades de la referencia, de la mezcla cohomogeneizada con 100 % en peso de carbonato de calcio y la mezcla de 100 % a $18\,000\text{ s}^{-1}$. De forma similar a los datos de las mediciones Brookfield (Figura 2), la mezcla cohomogeneizada de 100 % en peso de carbonato tiene la viscosidad más baja (8 mPa·s) y la mezcla de carbonato al 100 % en peso tiene la viscosidad más alta (17 mPa·s).

Tabla 2:

Muestra	Viscosidad [mPa·s] a $18\,000\text{ s}^{-1}$
Muestra 1 (ref)	14
Muestra 2 (cohomogeneizada con 100 % en peso de carbonato)	8
Muestra 3 (mezcla con 100 % en peso de carbonato)	17

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

A velocidades bajas de cizallamiento, la viscosidad disminuye progresivamente a medida que aumenta el cizallamiento hasta una velocidad de cizallamiento de aproximadamente $18\,000\text{ s}^{-1}$. A continuación, después de disminuir lentamente las velocidades de cizallamiento, pueden observarse viscosidades más bajas que a las velocidades de cizallamiento correspondientes de la etapa previa de aumento, en donde la viscosidad ahora siempre permanece más baja que las viscosidades en la etapa anterior, y más baja que la viscosidad de la mezcla y de la muestra 1 únicamente de pulpa bajo condiciones de cizallamiento similares.

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

5.3 SEM

Comparando la Figura 4a (en referencia a la muestra 1) y la Figura 4b (en referencia a la muestra 2) antes de la homogeneización, respectivamente, con las Figuras 5a y 5b después de 2 horas de homogeneización, respectivamente, y las Figuras 6a y 6b después de 10 horas de homogeneización, respectivamente, puede apreciarse que las fibras de la pulpa se vuelven más finas con el aumento del tiempo de homogeneización, y, sin desear vincularse a esta teoría, parece que después de que se alcanza una cierta finura de las fibrillas, estas se enrollan alrededor de las partículas de carbonato y forman una especie de capa en la parte superior de las partículas de carbonato.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de una composición plástica que comprende un gel de celulosa nanofibrilar, **caracterizado por** las etapas de:
 - (a) proporcionar las fibras de celulosa;
 - (b) proporcionar al menos un material de relleno y/o un pigmento;
 - (c) combinar las fibras de celulosa y el al menos un material de relleno y/o pigmento;
 - (d) someter a fibrilación las fibras de celulosa en un medio acuoso en presencia del al menos un material de relleno y/o un pigmento hasta que se forme un gel de celulosa nanofibrilar; y
 - (e) usar la composición de la etapa (d) en la producción de una composición plástica.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la viscosidad Brookfield del gel de celulosa nanofibrilar resultante es menor que la viscosidad Brookfield de una suspensión de celulosa nanofibrilar correspondiente que se ha sometido a fibrilación en ausencia de materiales de relleno y/o pigmentos.
3. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** las fibras de celulosa están contenidas en pulpas seleccionadas a partir del grupo que comprende pulpa de eucalipto, pulpa de abeto, pulpa de pino, pulpa de haya, pulpa de cáñamo, pulpa de algodón y mezclas de las mismas.
4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** las fibras de celulosa se proporcionan en forma de una suspensión, preferentemente que tiene un contenido de sólidos de 0,2 a 35 % en peso, más preferentemente de 0,25 a 10 % en peso, incluso más preferentemente de 0,5 a 5 % en peso, especialmente de 1 a 4 % en peso, más preferentemente de 1,3 a 3 % en peso, por ejemplo, 1,5 % en peso.
5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el material de relleno y/o pigmento se selecciona a partir del grupo que comprende carbonato de calcio precipitado, carbonato de calcio triturado natural, dolomita; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satén; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos; y mezclas de los mismos.
6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** el material de relleno y/o pigmento se selecciona a partir del grupo de carbonato de calcio precipitado, que tiene preferentemente estructura cristalina vaterítica, calcítica o aragonítica; carbonato de calcio triturado natural, preferentemente seleccionado a partir de mármol, piedra caliza y/o tiza; y mezclas de los mismos.
7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6, **caracterizado porque** el carbonato de calcio precipitado es carbonato de calcio precipitado prismático, escalenoédrico o romboédrico discreto y ultrafino.
8. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** las partículas del material de relleno y/o pigmento tienen un tamaño medio de partícula en peso de 0,5 a 15 μm , preferentemente de 0,7 a 10 μm , más preferentemente de 1 a 5 μm , y lo más preferentemente de 1,1 a 2 μm , por ejemplo, 1,5 μm o 3,2 μm .
9. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el material de relleno y/o pigmento está asociado con agentes dispersantes seleccionados a partir del grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de las sales de ácidos policarboxílicos basados en, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, acrilamida, o mezcla de los mismos; polifosfatos alcalinos, ácidos fosfónico, cítrico y tartárico y sales solubles de los mismos; o mezclas de los mismos.
10. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la combinación de fibras y de al menos un material de relleno y/o pigmento se realiza mediante la adición del material de relleno y/o pigmento a las fibras, o las fibras al material de relleno y/o pigmento, en una o varias etapas.
11. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el material de relleno y/o pigmento se adicionan completamente o en porciones antes o durante la etapa de fibrilación (d), preferentemente antes de la etapa de fibrilación (d).
12. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la relación en peso de fibras con respecto al material de relleno y/o pigmento sobre la base del peso seco es de 1:10 a 10:1, preferentemente de 1:5 a 5:1, más preferentemente 1:3 a 3:1, incluso más preferentemente 1:2 a 2:1 y lo más preferentemente 1:1,5 a 1,5:1, por ejemplo 1:1.

13. El proceso, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la fibrilación se realiza por medio de un homogeneizador o un triturador de fricción ultra fina.
14. Un proceso para reducir la viscosidad de los geles de celulosa nanofibrilares, **caracterizado porque** los geles de celulosa nanofibrilares se preparan por medio de un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
15. Un gel de celulosa nanofibrilar obtenido por medio del proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 o 14.

Figura 1

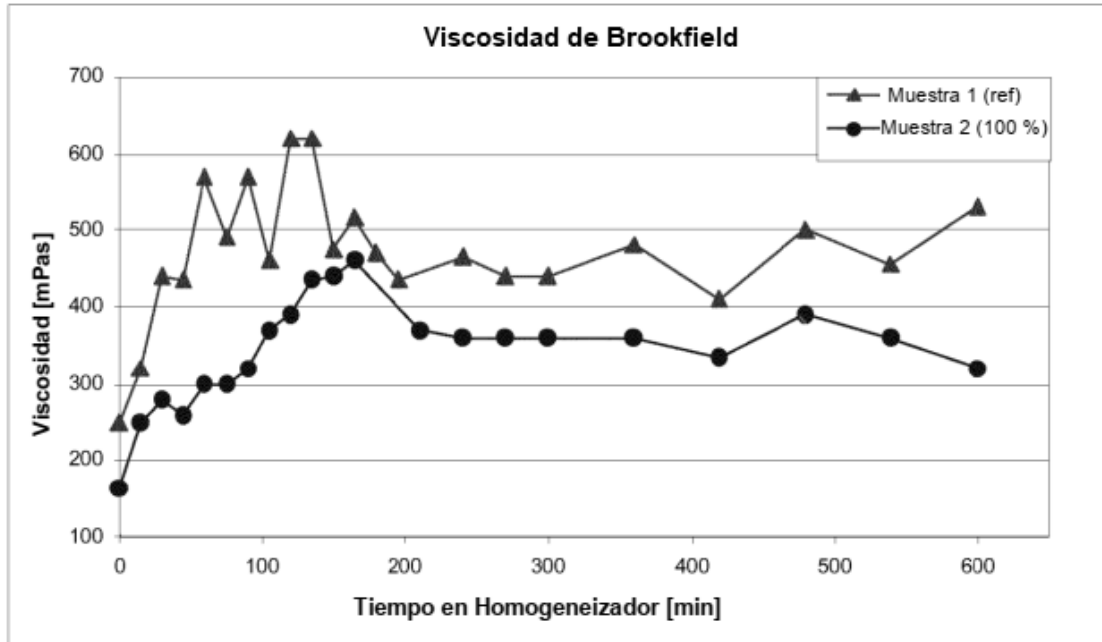


Figura 2

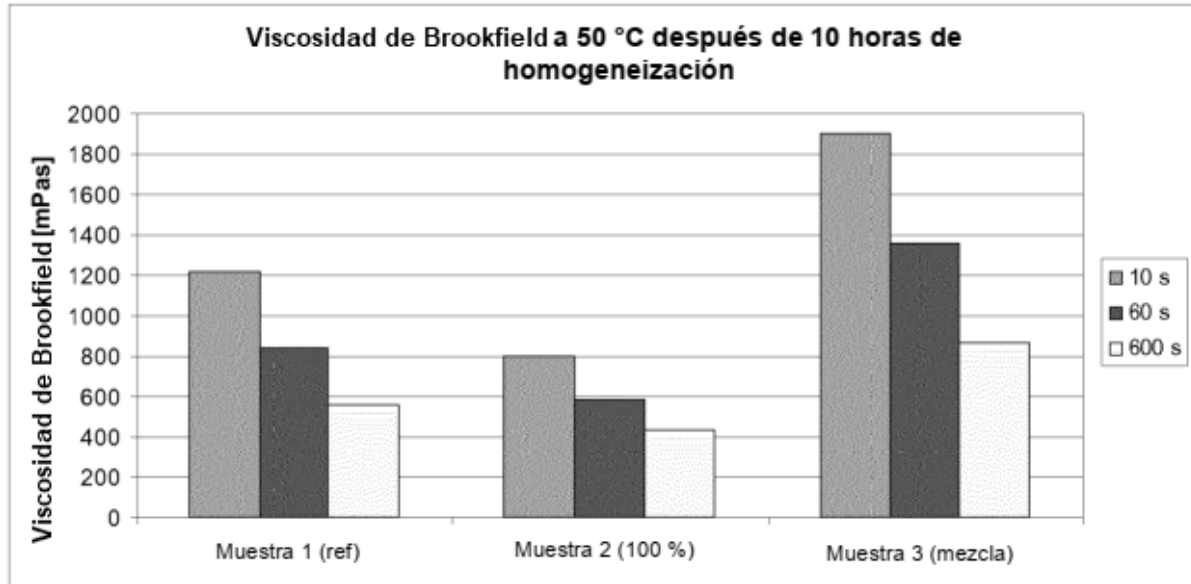


Figura 3

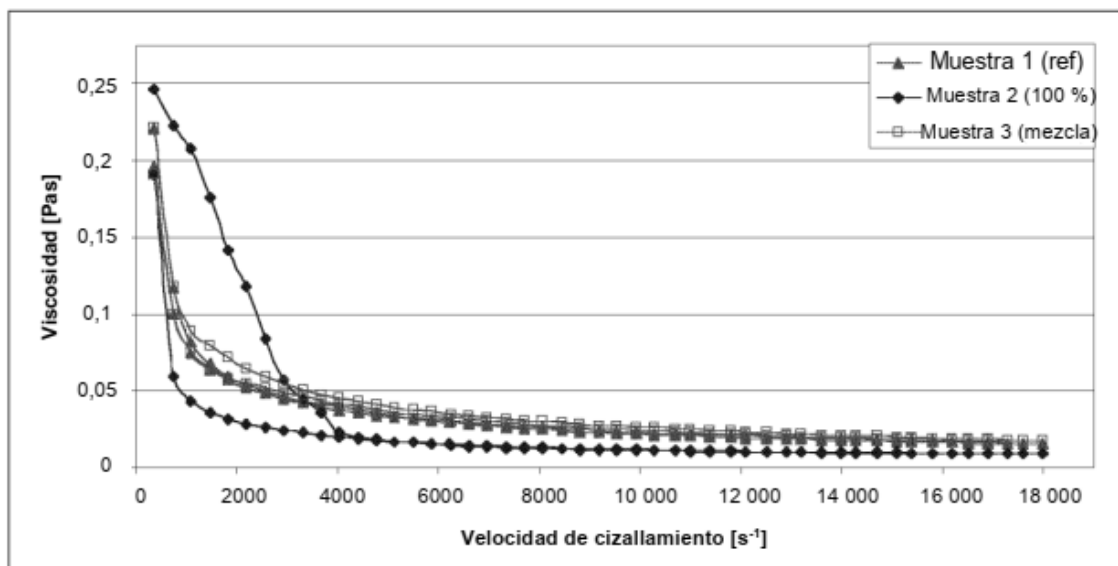


Figura 4a

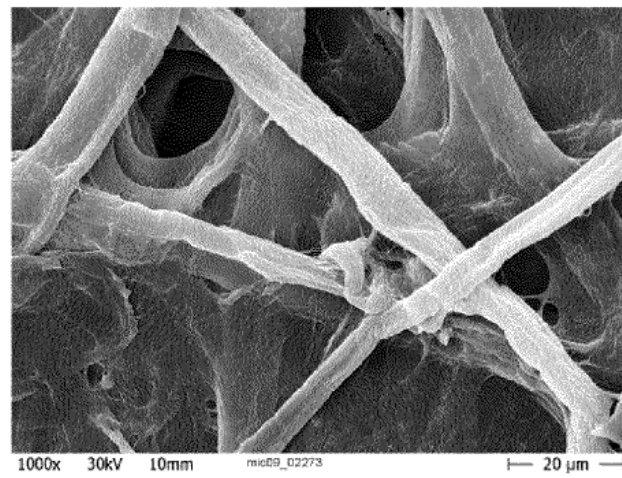


Figura 4b

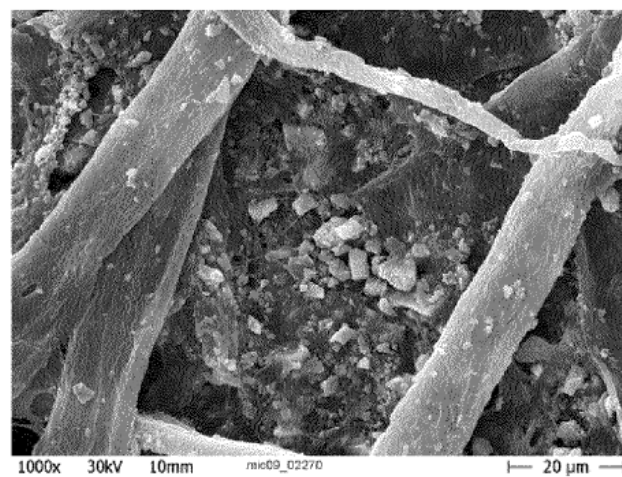


Figura 5a

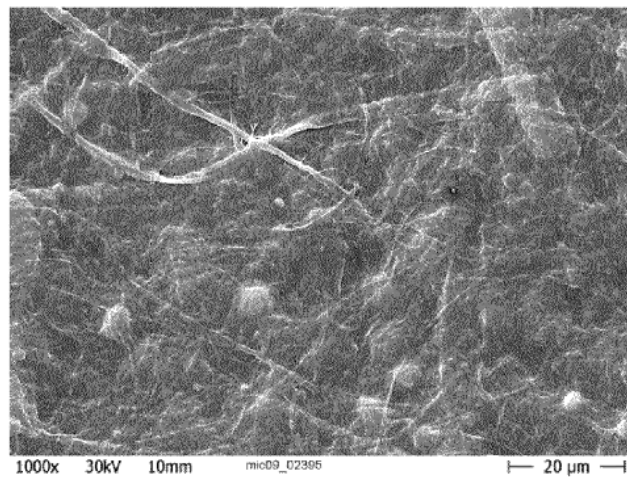


Figura 5b

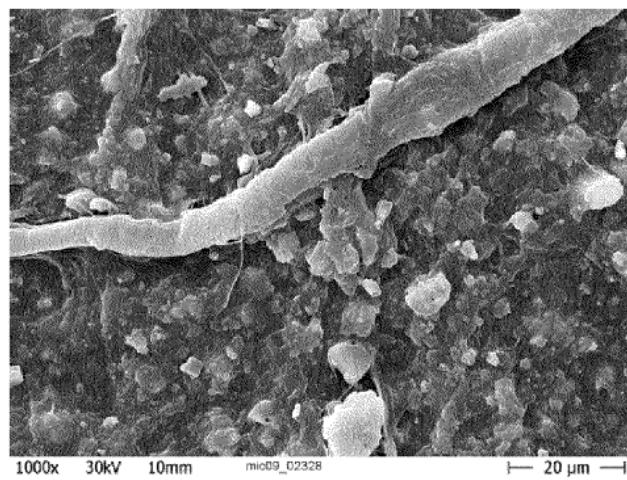


Figura 6a

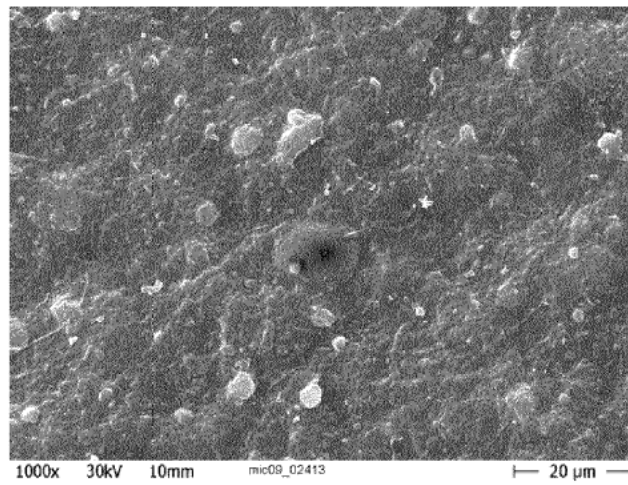


Figura 6b

