

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 032**

51 Int. Cl.:

C08J 3/00	(2006.01) C08L 85/02	(2006.01)
C08J 3/075	(2006.01) C08L 97/02	(2006.01)
D21B 1/04	(2006.01) C08J 5/00	(2006.01)
B82Y 30/00	(2011.01) D21B 1/30	(2006.01)
D01D 5/42	(2006.01) D21C 9/00	(2006.01)
D01F 2/00	(2006.01) C08L 33/26	(2006.01)
C08K 3/26	(2006.01)	
C08L 33/02	(2006.01)	
C08L 33/08	(2006.01)	
C08L 67/00	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.03.2010 PCT/EP2010/054233**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.10.2010 WO10115785**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2010 E 10711423 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 2414435**

54 Título: **Proceso para la producción de geles de celulosa nano-fibrilares**

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:
21.11.2017

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:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 643 032 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 nano-fibrilares

5 La presente invención se refiere a un proceso para producir geles de celulosa nano-fibrilares y a los geles de celulosa nano-fibrilares producidos por medio de este proceso.

La celulosa es un 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.

10 La celulosa es el constituyente principal de papel y cartón y de los materiales textiles formados por algodón, lino y otras fibras de plantas. La celulosa se puede convertir en celofán, una película transparente y fina, y en rayón, una fibra importante que se ha usado para los materiales textiles desde comienzos del siglo XX. Tanto el celofán como el rayón se conocen como "fibras de celulosa regeneradas".

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

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

20 La pasta de celulosa como materia prima se procesa a partir de madera o tallos de plantas tales como cáñamo, lino y cáñamo de manila. Las fibras de pasta están formadas principalmente por celulosa y otros componentes orgánicos (hemicelulosa y lignina). Las macromoléculas de celulosa (formadas por moléculas de β -D-glucosa con enlace 1-4 glicosídico) se unen juntas por medio de enlaces de hidrógeno para formar la denominada fibrilla primaria (micela) que tiene dominios cristalinos y amorfos. Diversas fibrillas primarias (alrededor de 55) forman la 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) para formar una fibra. Las fibras individuales se unen juntas también por medio de lignina.

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

30 Las fibras se trituran y se cortan hasta una finura deseada (dependiendo de las propiedades deseadas). La trituración de las fibras se logra con un refinador (tal como un molino roto-estator cónico o refinadores de disco o doble disco). El refinador también produce la fibrilación de las fibras sobre la superficie, lo que significa que algunas fibras se extraen parcialmente de la superficie de la fibra. Esto conduce a una mejor retención de, y, con frecuencia, adhesión a, pigmentos, que se pueden añadir en la producción de papel, y también a un potencial mejorado de unión de hidrógeno entre las fibras del papel. Esto tiene como resultado propiedades mecánicas mejoradas. Un efecto secundario también es 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 mueve lejos del óptimo aceptado de la mitad de la longitud de onda de la luz (papel cristal y papel repelente de grasa).

35 Cuando las fibras vuelven refinadas bajo la aplicación de energía, se pueden fibrillar a medida que las paredes celulares se rompen y desgarran para dar lugar a tiras unidas, es decir, fibrillas. Si esta ruptura continúa para separar las fibrillas del cuerpo de la fibra, se liberan las fibrillas. La ruptura de las fibras para dar lugar a microfibrillas se denomina "microfibrilación". Este proceso puede continuar hasta que no queden fibras y únicamente queden fibrillas de tamaño nanométrico (espesor).

40 Si el proceso continúa y se produce la ruptura de estas fibrillas en fibrillas más y más pequeñas, con el tiempo se convierten en fragmentos de celulosa o nano-gel. Dependiendo de cuanto dure esta última etapa, pueden quedar algunas nano-fibrillas entre el gel de nano-fibrillas. La ruptura para dar fibrillas primarias se puede denominar "nano-fibrilación", en la que puede tener lugar una transición suave entre los dos regímenes. Las fibrillas primarias forman un gel en un entorno acuoso (red meta estable de fibrilla primarias) que puede denominarse "gel nano-fibrilar". Se puede considerar que el gel formado a partir de nano-fibrillas contiene nanocelulosa.

45 Los geles nano-fibrilares resultan deseables ya que normalmente contienen fibrillas muy finas, que se piensa que están formadas en parte por nanocelulosa, mostrando una unión potencial más fuerte consigo mismas, o a con cualquier material presente, que en el caso de las fibrillas que no son suficientemente finas o que no exhiben estructura nanocelulósica.

50 No obstante, la finura que se puede conseguir con los refinadores convencionales es limitada. De igual forma, un número de otros aparatos para ruptura de las partículas no es capaz de romper las fibras de celulosa para dar lugar a nano-fibrillas, tal como los dispositivos de desmenuzamiento de fibras mencionados en el documento US 2001/0045264, que únicamente son capaces de separar fracciones de tamaño concreto de fibra unas de otras.

55 Similarmente, en el documento WO 02/090651 se describe un método para el reciclaje de los rechazos de pasta

generados durante la fabricación de papel, cartón o cartón fino, en el que se muelen los rechazos limpios que contienen fibras, pigmentos y/o fibras, entre otras cosas, hasta un tamaño de grano determinado por medio de molinos de bolas. No obstante, no se hace mención a la fibrilación de las fibras presentes, sin hablar de la fibrilación para dar lugar a nano-fibrillas o gel de celulosa nano-fibrilar.

Si se desea una ruptura adicional de las fibras para dar lugar a fibrillas o incluso moléculas de celulosa, se requieren otros métodos.

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 diámetro pequeño en el que se somete la suspensión a una disminución de presión de al menos 3000 psi (20,68 MPa) y la acción de cizalladura a alta velocidad seguido de impacto de desaceleración a alta velocidad frente a 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 cambio químico sustancial del material de partida de celulosa. No se menciona un gel de celulosa nano-fibrilar.

El documento US 6.183.596 B1 divulga un proceso de producción de celulosa super microfibrilada haciendo pasar una suspensión de una pasta previamente golpeada a través de un aparato de frotamiento que tiene dos o más trituradores que están dispuestos de forma que pueden producir frotamiento de forma conjunta, para generar la microfibrilación de la pasta para obtener celulosa microfibrilada y posteriormente someter a super microfibrilación la celulosa microfibrilada obtenida con un homogeneizador de alta presión para obtener la celulosa super microfibrilada. No obstante, no se hace mención alguna del gel de celulosa nano-fibrilar.

Además, se pueden usar los trituradores de fricción ultra-fina, en los que el triturador reduce las fibras a finos mediante cizalladura mecánica (por ejemplo el documento US 6.214.163 B1) lo cual, no obstante, no conduce automáticamente a un gel de celulosa nano-fibrilar.

La producción mecánica de celulosa nano-fibrilar no resulta trivial. Por ejemplo, existe un problema de aumento de la viscosidad durante el proceso de fibrilación. Esto puede interrumpir el proceso por completo o aumentar la energía específica necesaria.

De este modo, todavía es necesario un proceso de producción de geles de celulosa nano-fibrilares, que no solo se lleva a cabo de forma sencilla, sino también eficaz desde el punto de vista energético.

Es un objetivo de la presente invención proporcionar dichos proceso para la producción de geles de celulosa nano-fibrilares.

Se ha descubierto ahora que en las máquinas, en las que el rendimiento es una función de la viscosidad, se aprecia una disminución ventajosa de la viscosidad de los geles de celulosa nano-fibrilares mediante la adición y co-procesado de determinados materiales de relleno y/o pigmentos con la pasta que contiene fibra de celulosa que tiene como resultado un mejor rendimiento.

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

Este proceso se caracteriza como se define en la reivindicación dependiente 1 por las siguientes etapas:

(a) proporcionar fibras de celulosa;

(b) proporcionar al menos un material de relleno y/o pigmento;

(c) combinar las fibras de celulosa y al menos un material de relleno y/o pigmento;

(d) someter a fibrilación las fibras de celulosa en presencia de al menos un material de relleno y/o pigmento hasta que se forme el gel de celulosa nano-fibrilar, en el que la formación del gel se verifica controlando la viscosidad de la mezcla que depende de la tasa de cizalladura, en el que la disminución de viscosidad de la mezcla tras el aumento por etapas de la tasa de cizalladura es más grande que el correspondiente aumento de viscosidad tras la reducción posterior por etapas de la tasa de cizalladura en al menos parte del intervalo de tasa de cizalladura a medida que la cizalladura se aproxima a cero.

La celulosa nano-fibrilar en el contexto de la presente invención hace referencia a fibras, que se rompen al menos en parte para dar lugar a fibrillas primarias. Si estas fibrillas primarias están en un entorno acuoso, se forma un gel (red meta estable de fibrillas primarias considerada en el límite de finura para ser esencialmente nanocelulosa), que se designa como "gel nano-fibrilar", en el que existe una transición suave entre las nano fibras y el gel nano-fibrilar, que comprende geles nano-fibrilares que contienen un alcance variable de nanofibrillas, todos ellos comprendidos en la expresión geles de celulosa nano-fibrilares de acuerdo con la presente invención.

En este sentido, la fibrilación en el contexto de la presente invención significa cualquier proceso que, de forma

predominante, rompe las fibras y las fibrillas a lo largo de sus ejes, dando como resultado un aumento 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 nano-fibrilar. La fibrilación se lleva a cabo hasta que se forma el gel, en el que la formación del gel se verifica mediante el control de la viscosidad que depende de la tasa de cizalladura. Tras un aumento por etapas de la tasa de cizalladura, se obtiene una determinada curva que refleja una disminución de la viscosidad. Si, posteriormente se reduce por etapas la tasa de cizalladura, la viscosidad aumenta de nuevo, pero los correspondientes valores, a lo largo de al menos parte del intervalo de tasa de cizalladura a medida que la cizalladura se aproxima a cero, son menores que cuando aumenta la tasa de cizalladura, expresado gráficamente por medio de histéresis en la representación gráfica de viscosidad frente a tasa de cizalladura. Tan pronto como se aprecie este comportamiento, se forma un gel de celulosa nano-fibrilar de acuerdo con la presente invención.

Además, durante la fibrilación de la pasta en las máquinas, donde el rendimiento es una función de la viscosidad, la viscosidad del gel formado de acuerdo con la presente invención es preferentemente menor que la viscosidad de la correspondiente suspensión de la celulosa nano-fibrilar, habiéndose producido la fibrilación en ausencia de materiales de relleno y/o pigmentos.

Se puede medir la viscosidad Brookfield con cualquier viscosímetro Brookfield convencional usando operaciones rutinarias conocidas por los expertos en la técnica.

Las fibras de celulosa, que se pueden usar en el proceso de la presente invención pueden ser tales que se encuentren presentes en las pastas seleccionadas entre el grupo que comprende en pasta de eucalipto, pasta de picea, pasta de haya, pasta de cáñamo, pasta de algodón y mezclas de las mismas. En una realización, parte o la totalidad de la fibra puede facilitarse a partir de una etapa de reciclaje de un material que comprende fibras de celulosa. De este modo, la pasta también puede ser pasta reciclada.

El tamaño de las fibras de celulosa en principio no resulta crítico. Generalmente, cualquier fibra comercialmente disponible y apta para procesado en el dispositivo usado para la fibrilación resulta útil en la presente invención en el dispositivo. Dependiendo del origen, las fibras de celulosa pueden tener una longitud de 50 mm a 0,1 μm . Dichas fibras, así como 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, se pueden usar ventajosamente en la presente invención, en la que también resultan útiles fibras más largas y más cortas.

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

El al menos un material de relleno y/o pigmento está seleccionado entre el grupo que comprende carbonato de calcio precipitado (PCC); carbonato de calcio triturado natural (GCC); dolomita; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satén; sepiolita; huntita, diatomita; silicatos y mezclas de los mismos. El carbonato de calcio precipitado, que puede tener estructura cristalina vaterítica, calcítica o aragonítica y/o carbonato de calcio triturado natural, que puede estar seleccionado entre mármol, caliza y/o tiza, resultan especialmente preferidos.

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

Los materiales de relleno y/o pigmentos se pueden proporcionar en forma de un polvo, aunque preferentemente se añaden en forma de suspensión, tal como una suspensión acuosa. En este caso, el contenido de sólidos de la suspensión no resulta crítico con tal de que sea un líquido apto para bombeo.

En una realización preferida, las partículas de material de relleno y/o pigmento tienen un tamaño medio de partícula de 0,5 a 15 μm , preferentemente de 0,7 a 10 μm , más preferentemente de 1 a 5 μm y del modo más preferido de 1,1 a 2 μm , por ejemplo de 1,5 μm a 3,2 μm .

Especial y preferentemente, las partículas de material de relleno y/o pigmento tienen un tamaño mediano de partícula de 0,01 a 15 μm , preferentemente de 0,1 a 10 μm , más preferentemente de 0,3 a 5 μm y del modo más preferido de 0,5 a 4 μm .

Para la determinación del tamaño mediano de partícula en peso d_{50} , para partículas que tienen un d_{50} mayor de 0,5 μm , se usó un dispositivo Sedigraph 5100 de la compañía Micromeritics, EE.UU. La medición se llevó a cabo en una solución acuosa de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ de un 0,1 % en peso. Se dispersaron las muestras usando un agitador magnético de alta velocidad y ultrasonidos. Para la determinación del tamaño mediano de partícula en volumen para partículas que tienen un $d_{50} \leq 500 \text{ nm}$, se usó un Malvern Zetasizer Nano ZS de la compañía Malvern, UK. La medición se llevó a cabo en una solución acuosa de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ de un 0,1 % en peso. Se dispersaron las muestras usando un agitador

magnético de alta velocidad y ultrasonidos.

Los materiales de relleno y/o los pigmentos se pueden asociar con agentes de dispersión tales como los seleccionados a partir del grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de poli(ácidos carboxílicos) y/o sus sales o derivados tales como ésteres basados, por ejemplo, en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, por ejemplo, acril amida o ésteres acrílicos tales como metacrilato de metilo, o sus mezclas; polifosfatos alcalinos, ácidos fosfónico, cítrico y tartárico y sus sales o ésteres; o sus mezclas.

La combinación de fibras y al menos un material de relleno y/o pigmento se puede llevar a cabo añadiendo el material de relleno y/o pigmento a las fibras en una o varias etapas. Asimismo, las fibras se pueden añadir al material de relleno y/o pigmento en una o varias etapas. El material de relleno y/o pigmento así como las fibras se pueden añadir en parte o de forma completa antes o durante la etapa de fibrilación. No obstante, se prefiere la adición antes de la fibrilación.

Durante el proceso de fibrilación, el tamaño de los materiales de relleno y/o pigmentos así como también el tamaño de las fibras puede cambiar.

Preferentemente, la relación en peso de fibras con respecto a materiales de relleno y/o pigmentos en base de peso seco es de 1:33 a 10:1, más preferentemente de 1:10 a 7:1, incluso más preferentemente de 1:5 a 5:1, típicamente de 1:3 a 3:1, especialmente de 1:2 a 2:1, y del modo más preferido de 1:1,5 a 1,5:1, por ejemplo 1:1.

La dosificación del material de relleno y/o pigmento puede resultar crítica. Si hay demasiado material de relleno y/o pigmento, esto puede afectar a la formación del gel. De este modo, si no se aprecia formación de gel en la combinación específica, podría ser necesario reducir la cantidad de material de carga y/o pigmento.

Además, en una realización, la combinación se almacena durante 2 a 12 horas, preferentemente de 3 a 10 horas, más preferentemente de 4 a 8 horas, por ejemplo 6 horas, antes de que tenga lugar la fibrilación, ya que esto tiene como resultado de forma ideal el hinchamiento de las fibras que facilita la fibrilación.

El hinchamiento de las fibras se puede facilitar por medio de almacenamiento a pH elevado, así como mediante adición de disolventes de celulosa tales como, por ejemplo, etilendiamina de cobre (II), hierro-sodio-tartrato o litio-cloro/dimetilacetamina, o mediante cualquier otro método conocido en la técnica.

La fibrilación se lleva a cabo por medio de cualquier dispositivo útil. Preferentemente, el dispositivo es un homogeneizador. También puede ser un dispositivo de trituración de fricción ultra fina como se describe en el documento US 6.214.163 o el documento US 6.183.596.

Apropiados para su uso en la presente invención son cualesquiera homogeneizadores comercialmente disponibles, especialmente los homogeneizadores de alta presión, en los que las suspensiones se someten a alta presión a través de una abertura restringida, que puede comprender una válvula, y se descargan de la abertura restringida a presión elevada contra una superficie de impacto dura que se encuentra directamente enfrente de la abertura restringida, reduciendo de este modo el tamaño de partícula. La presión se puede generar por medio de una bomba tal como una bomba de pistón, y la superficie de impacto puede comprender un anillo de impacto que rodea a la abertura de válvula anular. Un ejemplo de homogeneizador que se puede usar en la presente invención es Ariete NS2006 I de GEA Niro Soavi. No obstante, entre otros, también se pueden usar homogeneizadores tales como APV Gaulin Series, HST HL Series o el Alfa Laval SHL Series.

Además, se pueden usar ventajosamente los dispositivos tales como dispositivos de trituración de fricción ultra-fina, por ejemplo un Super Mass Colloider, en la presente invención.

El presente proceso resulta especialmente ventajoso con respecto a su eficacia. Como se ha mencionado anteriormente, las suspensiones de pasta conocidas o geles tienen el inconveniente de tener una viscosidad relativamente alta en el proceso de fibrilación, que con frecuencia conduce a un elevado consumo de energía, que resulta indeseable desde el punto de vista económico y ecológico.

Generalmente, la minimización de la viscosidad en el proceso permite dos ventajas:

(i) el gel se puede formar de manera más eficaz, pero independientemente, la viscosidad aumenta (en una línea de nivel más baja) a medida que se forma el gel de forma progresiva,

(ii) se puede preparar un gel incluso más beneficioso en procesos críticos en cuanto a viscosidad, operando con la invención hasta que la viscosidad aumente de nuevo hasta un valor próximo al máximo de operación que se pueda tratar en el proceso, lo que significa que en el transcurso hasta un gel incluso más fino ha alcanzado un punto más avanzado del que se podría conseguir con carácter previo.

De este modo, la energía total a aplicar para lograr determinada viscosidad es significativamente más elevada para geles que contienen el mismo tipo y cantidad de pasta que los geles de celulosa nano-fibrilares de acuerdo con la presente invención, pero no contienen material de relleno y/o pigmento. Lo mismo aplica a geles o suspensiones del mismo tipo y cantidad de pasta, pero en los que el material de relleno y/o el pigmento se añadió después de la

fibrilación.

Por consiguiente, la eficacia del gel de celulosa nano-fibrilar con respecto al consumo total de energía con el fin de lograr una determinada viscosidad Brookfield es mayor que la eficacia de un gel o suspensión de celulosa nano-fibrilar que se ha sometido a fibrilación en ausencia de materiales de relleno y/o pigmentos o un gel o suspensión correspondiente que no contiene material de relleno y/o pigmento.

De este modo, es un aspecto adicional de la invención proporcionar un proceso para mejorar la eficacia de producción de geles de celulosa nano-fibrilares mediante la preparación de los geles nano-fibrilares por medio de un proceso como se ha descrito con anterioridad.

Otro aspecto de la presente invención es el gel de celulosa nano-fibrilar obtenido mediante procesos de acuerdo con las presentes reivindicaciones 1-14, cuya eficacia con respecto al consumo total de energía con el fin de lograr una viscosidad Brookfield es preferentemente más elevada que la eficacia de un gel de celulosa nano-fibrilar correspondiente que se ha sometido a fibrilación en ausencia de materiales de relleno y/o pigmentos o un gel correspondiente que no contiene material de relleno y/o pigmento.

Debido a sus propiedades de resistencia mecánica, los geles de celulosa nano-fibrilares se pueden usar de manera ventajosa en aplicaciones tales como materiales compuestos, plásticos, pinturas, caucho, hormigón, cerámicas, adhesivos, alimentos o en aplicaciones para cicatrización de heridas.

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

Descripción de las figuras

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

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

La Figura 3 muestra la dependencia de la viscosidad de las mezclas de pasta con y sin carbonato de calcio añadido antes o después de la homogeneización sobre la tasa de cizalladura.

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

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

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

La Figura 7 muestra la eficacia de formación de gel de mezclas con y sin materiales de relleno de carbonato de calcio.

La Figura 8 muestra la eficacia de formación de gel de mezclas que contienen materiales de relleno de carbonato de calcio de tamaño nanométrico y talco.

Ejemplos

A) Caracterización reológica

Para ejemplificar la presente invención, se sometió a fibrilación la pasta altamente refinada (pasta de eucalipto convencional con 20° SR refinada hasta 80-83° SR, usando un refinador de pasta usado en las plantas papeleras) y una mezcla de esta pasta con una cantidad definida de carbonato (100 % en peso, basado en las fibras de peso seco presentes, seco sobre seco (d/d), usando un homogeneizador. Se homogeneizaron la pasta (referencia) y la mezcla durante 10 horas a alrededor de 1000 bares de presión y se tomaron mediciones de viscosidad e imágenes SEM a intervalos de tiempo definidos.

Se pudo disminuir la viscosidad (a 50 °C) de la referencia de 560 mPa·s tras 10 horas de homogeneización hasta 435 mPa·s, por medio de co-homogeneización con carbonato de calcio de 100 % en peso (Omycarb 1 AV) basado en las fibras presentes en peso seco.

Con el fin de comprobar si la adición de carbonato de calcio solo conduce a una disminución de la viscosidad de la pasta homogeneizada o si es necesaria una co-homogeneización, se mezcló una muestra de pasta ya homogeneizada con carbonato de calcio (carbonato de calcio de 100 % en peso basado en las fibras presentes de peso seco, d/d) que se denomina mezcla.

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

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

2. Material

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

Pasta: pasta de eucalipto convencional (20 °SR) sometida a fibrilación a 80-83 °SR usando un refinador usado en las plantas de papel. Se midió el grado de Schopper-Riegler (°SR) de acuerdo con Zellcheming Merkblatt V/7/61 y normalizado con ISO 5267/1.

3. Configuración Experimental

3.1. Preparación de muestra

- 10 Para un ensayo a largo plazo en homogeneizador se mezclaron 1000 g (contenido de sólidos de aproximadamente un 3 % en peso) de la pasta, tal y 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. En caso de ser necesario, se añadió la cantidad correspondiente de carbonato de calcio (Omycarb 1 AV) al tiempo que se agitó de forma adicional (consúltese Tabla 1). De acuerdo con
- 15 ello, se tomaron cantidades de esta suspensión para llevar a cabo los experimentos de viscosidad y las microfotografías SEM como se describe a continuación. Se transfirió el resto de la suspensión al depósito del dispositivo de homogeneización. Las muestras que se usaron para las mediciones de viscosidad se reciclaron en el proceso tras llevar a cabo las mediciones.

Tabla 1

Muestra N.º	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 dispositivo de homogeneización [h]
1	Omycarb 1 AV	0	1,3	1,7	10
2	Omycarb 1 AV	100	2,6	2,4	10

20 3.2. Dispositivo de Homogeneización

Se usó un dispositivo de homogeneización (GEA Niro Soavi; tipo NS 2006 I) para los experimentos de fibrilación. Se agitó el depósito con un agitador impulsor doble externo para evitar la sedimentación de la suspensión y mantener una buena conversión.

- 25 Se arrancó la máquina sin presión aplicada (se llevaron hacia atrás por completo los pistones en ambas etapas de homogeneización) 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 comenzó cuando se logró una presión de 1000 bar, momento en el que se apreciaron fluctuaciones de la presión en ± 200 bar. Se compensó el exceso o defecto de presión coherente modificando la posición del pistón.

- 30 Se mantuvo la suspensión en circulación. Se tomaron muestras tras la cámara de homogenización (antes de la entrada en el depósito de nuevo) para garantizar 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

- 35 Se llevaron a cabo las mediciones de viscosidad en un viscosímetro Brookfield DV-II+. Se ajustó la velocidad del motor en 100 rpm y se leyó la viscosidad tras 10, 60 y 600 segundos. Se midieron las muestras bien a temperatura ambiente o bien a 50 °C. Se calentaron las muestras en un baño de ultrasonidos controlado por vía térmica.

4.1.2. Mediciones de Reología

Se llevaron a cabo las mediciones reológicas usando un Paar-Physika MCR 300 con el sistema de medición CC28.7. Se midieron las muestras a 20 °C.

5 4.2. SEM

Se obtuvieron microfotografías electrónicas de barrido (SEM) mediante adición de muestras de 0,5 g a 200 cm³ de agua destilada, que posteriormente se filtró a través de un filtro de nitrocelulosa de 0,8 µm de tamaño de poro. Se secaron el filtro y la muestra suprayacente en un dispositivo de secado a vacío. Se sometieron las preparaciones obtenidas sobre el filtro de membrana, de este modo, a metalizado por bombardeo con oro de 50 nm y se evaluaron en el SEM a diversos aumentos.

5. Resultados

5.1. Mediciones de viscosidad

A partir de la Figura 1, se puede extraer la evolución de la viscosidad (Brookfield) durante la homogeneización. Se leyó la viscosidad tras 600 segundos. Se midieron las muestras a aproximadamente 35 °C (que fue la temperatura de las muestras tomadas directamente tras la cámara de homogeneización). La muestra 1 es únicamente pasta, por tanto, se usa como material de referencia para el carbonato de calcio que contiene la muestra 2. Como ya se ha mencionado, la viscosidad aumenta durante la fibrilación. Como se puede apreciar, la muestra 2 que contiene un 100 % en peso de carbonato de calcio (basado en las fibras en peso seco presentes; d/d) siempre tuvo una viscosidad menor que la referencia, pero también aumenta al aumentar el tiempo de homogeneización.

Para verificar si la presencia de carbonato de calcio resulta necesaria durante la homogeneización para rebajar la viscosidad, también se produjo e investigó una mezcla de muestra homogeneizada (10 h) de 1 y 100 % en peso de carbonato de calcio (basado en las fibras de peso seco presentes; d/d) añadidas tras la homogeneización. Se leyó la viscosidad tras 10, 60 y 600 segundos. Se calentaron las muestras en un baño de ultrasonidos controlado térmicamente y se midieron a 50 °C.

La Figura 2 muestra las viscosidades de pasta homogeneizada (muestra 1), y pasta co-homogeneizada con 100 % en peso de carbonato de calcio (basado en las fibras de peso seco presentes; d/d) (muestra 2), y mezclas de pasta homogeneizada y 100 % en peso de carbonato de calcio (basado en las fibras de peso seco presentes; d/d) añadidas tras la homogeneización (mezclas). En este sentido, "10 s", "60 s" y "600 s" hace referencia a los valores de la viscosidad Brookfield tomada tras 10, 60 y 600 segundos después de encender el motor.

Como se puede apreciar, la mezcla co-homogeneizada tiene una viscosidad menor que la referencia, mientras que la mezcla tiene una viscosidad mayor que la mezcla co-homogeneizada correspondiente (muestra 2) y la referencia (muestra 1).

La comparación de las viscosidades finales (a 10 h de tiempo de homogeneización) de la Figura 1 y la Figura 2 permite apreciar valores ligeramente diferentes. Esta diferencia queda acreditada con la dependencia de la temperatura de la viscosidad de las mezclas de pasta.

5.2. Mediciones Reológicas

Como se puede apreciar en la Figura 3, todas las muestras presentan un comportamiento de afinado por cizalladura. La Tabla 2 muestra las viscosidades de la referencia y la mezcla co-homogeneizada con 100 % en peso de carbonato de calcio y la mezcla de 100 % a 18 000 s⁻¹. De forma similar a los datos de las mediciones Brookfield (Figura 2), la muestra co-homogeneizada de 100 % en peso de carbonato tiene la viscosidad más baja (8 mPa·s) y la mezcla de 100 % en peso de carbonato tiene la viscosidad más elevada (17 mPa·s).

Tabla 2

Muestra	Viscosidad [mPa·s] a 18 000 s ⁻¹
Muestra 1 (ref)	14
Muestra 2 (co-homogeneizada con 100 % en peso de carbonato)	8
Muestra 3 (mezcla con 100 % en peso de carbonato)	17

Además, se puede concluir de forma clara a partir de la Figura 3 que existe una histéresis en el caso de la muestra 2, que representa el caso de las fibras co-homogeneizadas con 100 % en peso de carbonato de calcio.

5 A bajos valores de cizalladura, la viscosidad disminuye progresivamente a medida que aumenta la cizalladura hasta una tasa de cizalladura de aproximadamente $18\ 000\ s^{-1}$. A continuación, tras disminuir lentamente las tasas de cizalladura, se pueden apreciar viscosidades más bajas que a las correspondientes tasas de cizalladura de la etapa creciente anterior, en la que la viscosidad ahora permanece siempre en valores más bajos que las viscosidades de la etapa anterior, y en valores menores que la viscosidad de la mezcla y la muestra 1 únicamente de pasta, en condiciones de cizalladura similares.

10 Este comportamiento no solo muestra bajas viscosidades, que también se pueden lograr de acuerdo con la invención, sino también es un claro indicativo de la formación de un gel.

5.3. SEM

15 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 tras 2 horas de homogeneización, respectivamente, y las Figuras 6a y 6b tras 10 horas de homogeneización, respectivamente, se puede apreciar que las fibras de pasta se vuelven más finas al aumentar el tiempo de homogeneización, y, sin pretender quedar ligado a esta teoría, parece que tras alcanzar una determinada finura de las fibrillas, éstas se enrollan alrededor de las partículas de carbonato y forman un tipo de capa sobre la parte superior de las partículas de carbonato.

B) Eficacia de formación de gel

20 "Eficacia" en el contexto de la presente invención se define como la viscosidad Brookfield (una viscosidad Brookfield elevada significa un gel más estable lo que significa mayor grado de fibrilación) lograda para un consumo específico de energía:

1. Procesado

25 Se procesaron todos los ejemplos (muestras 4-9) con un dispositivo de trituración de fricción ultra-fina (Supermasscolloider de Masuko Sangyo Co. Ltd., Japón (Modelo MKCA 6-2) con piedras de carburo de silicio montadas, que tenía una clase de grava de 46 (tamaño de grado 297 - 420 μm). La separación entre las piedras se ajustó a "-50" μm (punto 0 dinámico, como se describe en el manual proporcionado por el suministrador). La velocidad del dispositivo de trituración rotatorio se ajustó en 2500 rpm para los pases 1-5, en 2000 rpm para los pases 6 y 7, en 1500 rpm para los pases 8 y 9, en 1000 rpm para los pases 10 y 11, en 750 para los pases 12 y 13 y en 500 rpm para los pases 14 y 15.

2. Medición de energía

35 Se llevó a cabo la medición de energía mediante la instalación de un medidor eléctrico (ELKO Systeme AG, DIZ D665Di) entre el suministro principal de energía y el transformador para medir la toma de energía de todo el sistema Supermasscolloider (tal y como se proporcionó por el suministrador). El medidor eléctrico envía una señal por Wh a un contador digital (Hengster, tico 731) para que sea capaz de leer el consumo de energía por pase al final de cada pase con una precisión de un Wh.

3. Mediciones de peso

40 Se midió el contenido de sólidos usando una balanza para sólidos Mettler Toledo HB 43-S Halogen. Se midió la masa total final usando una balanza Mettler PK 36 Delta Range. La masa seca inicial es la suma de todos los pesos secos al comienzo del experimento (las composiciones detalladas se pueden encontrar en las formulaciones de los experimentos individuales).

4. Determinación de viscosidad Brookfield

Se midió la viscosidad Brookfield con un Viscosímetro Brookfield Model DV-II+.

45 Para tener una mejor compatibilidad de los datos de medición Brookfield, se midió la viscosidad Brookfield en una fila de dilución para calcular la viscosidad Brookfield a un contenido fijo de sólidos. Adicionalmente, se definió que únicamente se toma la relación de contenido celulósico seco (procedente de la pasta seca) con respecto a agua como parámetro de referencia para la viscosidad Brookfield. Se usó la siguiente fórmula para calcular el contenido de sólidos celulósicos (s.c.c):

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

s.c.c.: contenido de sólidos celulósicos

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

5 *p_c: parte de contenido celulósico, por definición = 1*

p_f: partes de material de relleno, relación en peso con respecto a contenido celulósico

Se determinó la viscosidad Brookfield normalizada BV_{2%} por medio del método siguiente:

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

10 2. Se produjeron tres diluciones de los productos originales mediante adición de las cantidades acordadas de agua corriente, a partir de las cuales se midieron el contenido de sólidos (peso en al menos 10 g) y las viscosidades Brookfield (100 rpm, midiendo tras 30 s).

3. Se realiza un diagrama de dispersión-xy (x: contenido de sólidos, y: viscosidad Brookfield) y se representan los puntos con una curva de ley potencial ($y = ax^b$).

15 4. Se usan los parámetros a y b para calcular la viscosidad Brookfield al contenido de sólidos celulósicos normalizado x_s de un 2 %.

Para corregir la influencia intrínseca de Omycarb 1 AV (muestras 5-7) sobre la viscosidad Brookfield de los geles, se mezcló un gel comparativo que no contenía material de relleno (muestra 4) con cantidades correspondientes de Omycarb 1 AV (para tener relaciones molares como en las muestras 5-7). Se determinó el BV_{2%} de estas mezclas de acuerdo con el procedimiento anterior y se calcularon las correcciones en porcentaje con referencia al gel que no contenía material de relleno. Las correcciones en porcentaje son: para 0,1 p (parte en peso; d/d; consúltese muestra 5) material de relleno: < 0,1 % (rechazado), 3p (partes en peso; d/d; consúltese muestra 6) material de relleno; - 14,5 % 10 p (parte en peso; d/d; consúltese muestra 7) material de relleno -37,5 %.

20 De acuerdo con esto, no se realizaron las correcciones para las muestras 8 y 9, de manera que los valores presentados de "eficacia" descritos a continuación se sobre-estiman dentro de un intervalo de aproximadamente un 15 a un 20 %).

5. Cálculo de consumo específico de energía

El consumo específico de energía por paso E_n se calcula como se muestra a continuación:

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

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

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

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

30 E_n: energía medida de pase n [Wh]

m_n: masa seca de pase n [g]

m₁: masa seca inicial [g]

n: número de pase

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

35 M: masa total final [g]

6. Cálculo de la "Eficacia"

"Eficacia" en el contexto de la presente invención se define como la viscosidad Brookfield (una viscosidad Brookfield elevada significa un gel más estable lo que significa un grado de fibrilación más elevado) lograda por consumo específico de energía:

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

ε : "Eficiencia" [mPas/(MWh/dmt)]

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

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

10

7. Material

Omycarb 1AV: disponible en Omya AG; polvo de carbonato de calcio fino, fabricado a partir de un mármol blanco de alta pureza; el tamaño mediano de partícula en peso d_{50} es de 1,7 μm medido por Sedigraph 5100.

Nano GCC: carbonato de calcio triturado natural (mármol de Vermont); Suspensión dispersada (contenido de sólidos de 50 % en peso); el tamaño mediano de partícula en volumen d_{50} es de 246 nm, medido por medio de Malvern Zetasizer Nano ZS.

Finntalc F40: carbonato de calcio triturado natural (mármol de Vermont); Suspensión dispersada (contenido de sólidos de 50 % en peso); el tamaño mediano de partícula en volumen d_{50} es de 246 nm, medido por medio de Malvern Zetasizer Nano ZS.

Pasta de eucalipto: mate seca, brillo: 88,77 %, 17 °SR

Pasta de pino: mate seca, brillo: 88,19 %, 20 °SR

8. Preparación de muestras

Muestra 4 (comparativa):

- 15 Se mezclaron 180 g de pasta de eucalipto seca y 5820 g de agua corriente usando un agitador magnético Pendraulik a 2000 rpm con un disco de dispositivo de disolución montado ($d = 70 \text{ mm}$) durante al menos 10 minutos. Se procesó esta mezcla con el Supermasscolloider como se ha descrito anteriormente en el párrafo correspondiente. Se llevó a cabo este ejemplo tres veces para mostrar su reproducibilidad.

Muestra 5:

- 20 Se mezclaron 180 g de pasta de eucalipto seca, 5820 g de agua corriente y 18 g de Omycarb 1 AV (10:1 pasta con respecto a material de relleno, seco/seco) usando un agitador magnético Pendraulik a 2000 rpm con un disco de dispositivo de disolución montado ($d = 70 \text{ mm}$) durante al menos 10 minutos. Se procesó esta mezcla con el Supermasscolloider como se ha descrito anteriormente en el párrafo correspondiente. Se llevó a cabo este ejemplo tres veces para mostrar su reproducibilidad.

- 25 Muestra 6:

Se mezclaron 180 g de pasta de eucalipto seca, 5820 g de agua corriente y 540 g de Omycarb 1 AV (1:3 pasta con respecto a material de relleno, seco/seco) usando un agitador magnético Pendraulik a 2000 rpm con un disco de dispositivo de disolución montado ($d = 70 \text{ mm}$) durante al menos 10 minutos. Se procesó esta mezcla con el Supermasscolloider como se ha descrito anteriormente en el párrafo correspondiente. Se llevó a cabo este ejemplo dos veces para mostrar su reproducibilidad.

30

Muestra 7:

Se mezclaron 180 g de pasta de eucalipto seca, 5820 g de agua corriente y 1800 g de Omycarb 1 AV (1:10 pasta con respecto a material de relleno, seco/seco) usando un agitador magnético Pendraulik a 2000 rpm con un disco de dispositivo de disolución montado ($d = 70 \text{ mm}$) durante al menos 10 minutos. Se procesó esta mezcla con el

Supermasscolloider como se ha descrito anteriormente en el párrafo correspondiente.

Muestra 8:

- 5 Se mezclaron 180 g de pasta de eucalipto seca, 5820 g de agua corriente y 180 g de Finntalc F40 (1:1 pasta con respecto a material de relleno, seco/seco) usando un agitador magnético Pendraulik a 2000 rpm con un disco de dispositivo de disolución montado ($d = 70$ mm) durante al menos 10 minutos. Se procesó esta mezcla con el Supermasscolloider como se ha descrito anteriormente en el párrafo correspondiente.

Muestra 9:

- 10 Se mezclaron 180 g de pasta de eucalipto seca, 5820 g de agua corriente y 360 g de Nano GCC (1:1 pasta con respecto a material de relleno, seco/seco) usando un agitador magnético Pendraulik a 2000 rpm con un disco de dispositivo de disolución montado ($d = 70$ mm) durante al menos 10 minutos. Se procesó esta mezcla con el Supermasscolloider como se ha descrito anteriormente en el párrafo correspondiente.

9. Resultados

Muestras 4-7:

- 15 Cuando se comparan las muestras 4-7, resulta obvio que la eficacia aumenta para los geles que se produjeron en presencia de más material de relleno, concretamente hasta un 250 %. El aumento de eficacia tiene que ser mayor de un 15 %, en comparación con un gel que se formó en ausencia del material de relleno.

Muestras 8 y 9:

- 20 Las muestras 8 y 9 no experimentaron corrección de viscosidad Brookfield debido al aumento intrínseco de la viscosidad Brookfield de adición de material de relleno (véase la sección "determinación de viscosidad Brookfield").

No obstante, como se puede observar a partir de la figura 8, la eficacia es aproximadamente un 75 % mayor que una muestra comparativa 4, y aún un 40 % mayor si se asume una corrección de menos 20 % del valor de eficacia medido.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un proceso de producción de geles de celulosa nano-fibrilares, caracterizado por las etapas de:
 - 5 (a) proporcionar fibras de celulosa;
 - (b) proporcionar al menos un material de relleno y/o 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 entorno acuoso en presencia del al menos un material de relleno y/o pigmento hasta que se forme un gel de celulosa nano-fibrilar, en el que la formación del gel se verifica por medio
- 10 del control de la viscosidad de la mezcla que depende de la tasa de cizalladura, en el que la disminución de viscosidad de la mezcla tras el aumento por etapas de la tasa de cizalladura es más grande que el correspondiente aumento de viscosidad tras la reducción por etapas posterior de la tasa de cizalladura en al menos parte del intervalo de tasa de cizalladura a medida que la cizalladura se aproxima a cero.
- 2.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 1,
- 15 caracterizado por que la viscosidad Brookfield del gel de celulosa nano-fibrilar resultante es menor que la viscosidad Brookfield de una suspensión de celulosa nano-fibrilar 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,
- 20 caracterizado por que las fibras de celulosa están presentes en pastas tales como las seleccionadas entre el grupo que comprende pasta de eucalipto, pasta de picea, pasta de pino, pasta de haya, pasta de cáñamo, pasta de algodón y mezclas de los mismos.
- 4.- El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las fibras de celulosa se proporcionan en forma de una suspensión, que preferentemente tiene un contenido de sólidos de un 0,2 a un 35 % en peso, más preferentemente de un 0,25 a un 10 % en peso, incluso más preferentemente de un 0,5 a un 5 % en peso, especialmente de un 1 a un 4 % en peso, lo más preferentemente de un 1,3 a un 3 % en peso, por ejemplo un 1,5 % en peso.
- 25 5.- El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material de relleno y/o pigmento está seleccionado entre el 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.
- 30 6.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado por que el material de relleno y/o pigmento está seleccionado entre el grupo de carbonato de calcio precipitado, que preferentemente tiene estructura cristalina vaterítica, calcítica o aragonítica; carbonato de calcio triturado natural, que preferentemente está seleccionado entre mármol, caliza y/o tiza; y mezclas de los mismos.
- 35 7.- El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6, caracterizado por que el carbonato de calcio precipitado es carbonato de calcio precipitado romboédrico, escalenoédrico, prismático, discreto y ultrafino.
- 8.- El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las partículas de material de relleno y/o pigmento tienen un tamaño mediano de partícula de 0,01 a 15 μm , preferentemente de 0,1 a 10 μm , más preferentemente de 0,3 a 5 μm y lo más preferentemente de 0,5 a 4 μm .
- 40 9.- El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material de relleno y/o pigmento está asociado a agentes de dispersión seleccionados entre el grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de poli(ácidos carboxílicos) y/o sus sales o derivados, tales como ésteres basados en, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, por ejemplo, acril amida o ésteres acrílicos tales como metacrilato de metilo, o mezclas de los mismos; polifosfatos alcalinos, ácidos tartárico, cítrico y fosfónico y sales y ésteres de los mismos; o mezclas de los mismos.
- 45 10.- El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la combinación de fibras y al menos un material de relleno y/o pigmento se lleva a cabo por medio de 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 por que el material de relleno y/o las fibras se añaden por completo o en partes antes o durante de la etapa de fibrilación (d), preferentemente antes de la etapa de fibrilación (d).
- 50

- 5 12.- El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la relación en peso de las fibras con respecto al material de relleno y/o pigmento en base de peso seco es de 1:33 a 10:1, preferentemente de 1:10 a 7:1, más preferentemente de 1:5 a 5:1, típicamente de 1:3 a 3:1, incluso más preferentemente de 1:2 a 2:1, y lo más preferentemente de 1:1,5 a 1,5:1, por ejemplo 1:1.
- 13.- El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la fibrilación se lleva a cabo por medio de un dispositivo de homogeneización o trituración de fricción ultra fina.
- 14.- Un proceso para mejorar la eficacia de producción de geles de celulosa nanofibrilares, caracterizado por que los geles nano-fibrilares se preparan por medio de un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
- 10 15.- Un gel de celulosa nano-fibrilar obtenido por medio del proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 o 14.
- 15 16.- El gel de celulosa nano-fibrilar de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizado por que la eficacia del gel de celulosa nano-fibrilar con respecto al consumo total de energía con el fin de lograr una determinada viscosidad Brookfield es mayor que la eficacia de una gel de celulosa nano-fibrilar correspondiente que se ha sometido a fibrilación en ausencia de materiales de relleno y/o pigmentos o un gel correspondiente que no contiene material de relleno y/o pigmento.
- 20 17.- El uso de un gel de celulosa nano-fibrilar de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 15 o 16 en aplicaciones tales como en materiales compuestos, plásticos, pinturas, caucho, hormigón, cerámicas, adhesivos, alimentos o en aplicaciones para cicatrización de heridas.

Fig. 1

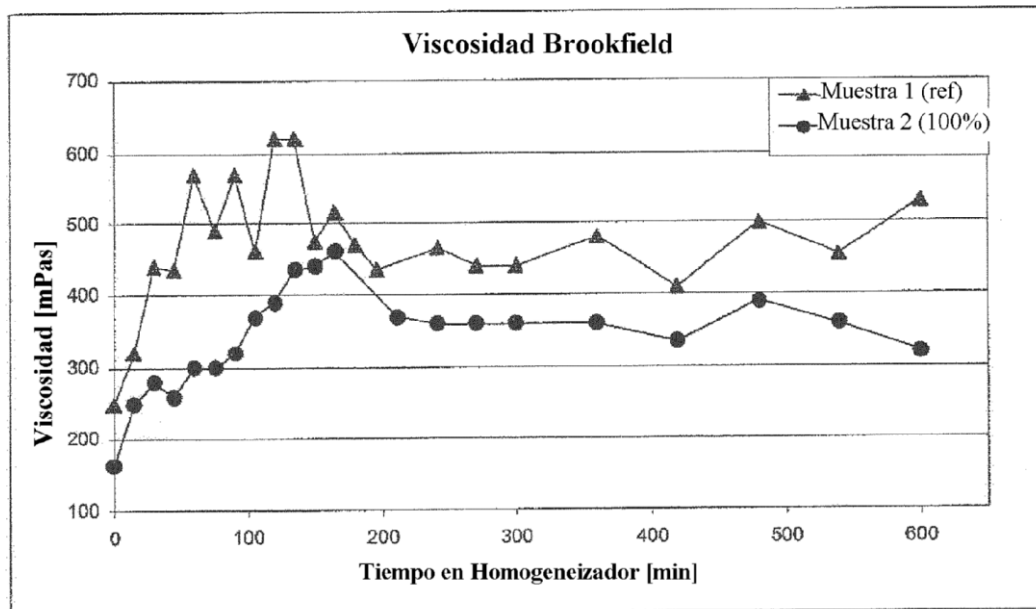


Fig. 2

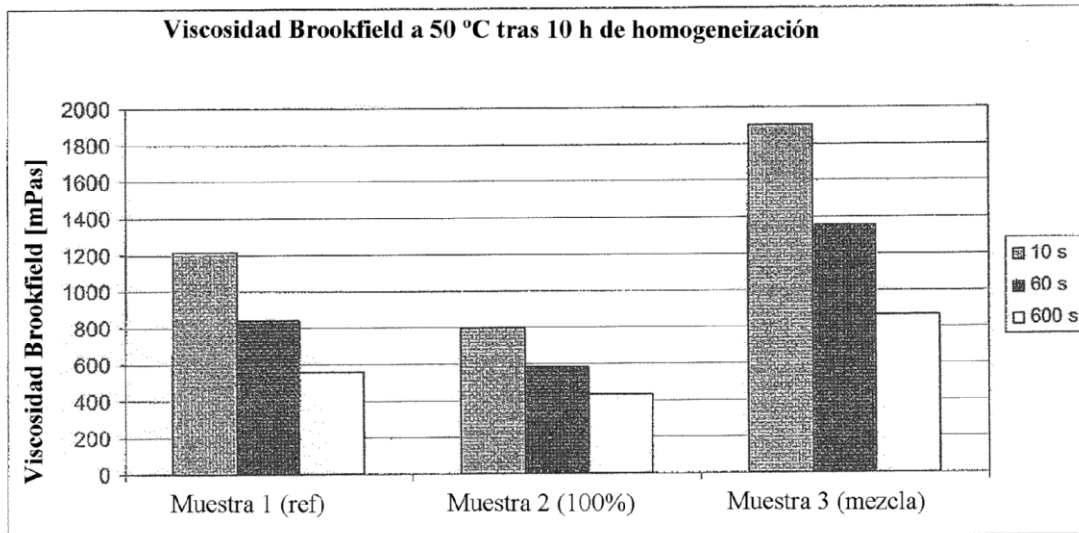


Fig. 3

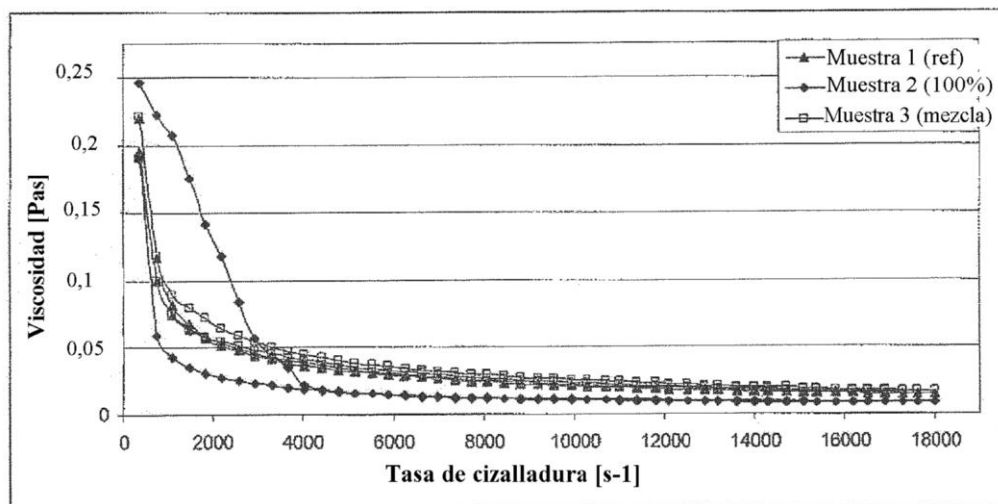


Fig. 4a

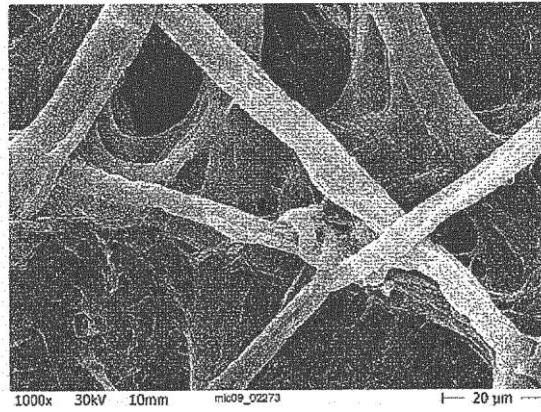


Fig. 4b

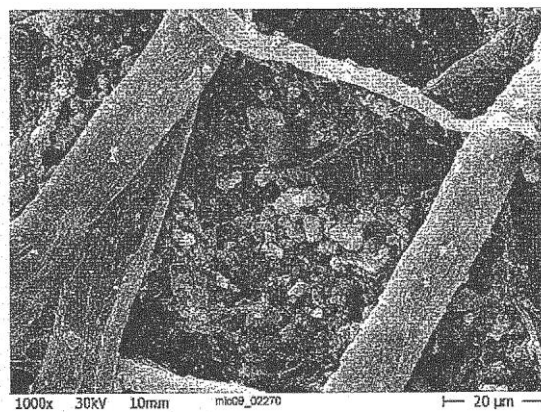


Fig. 5a

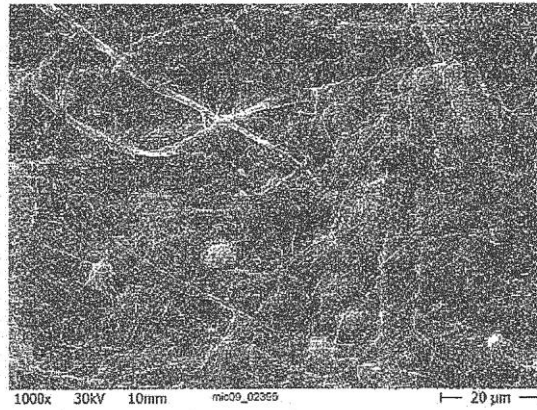


Fig. 5b

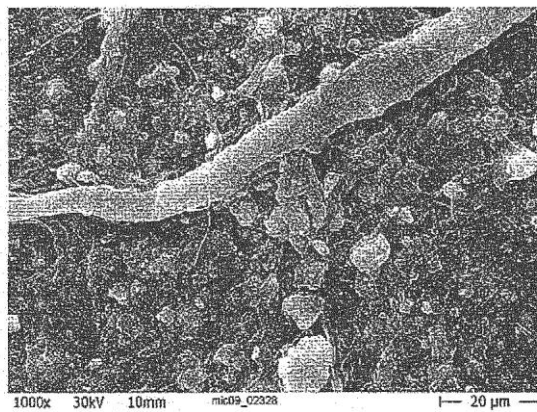


Fig. 6a

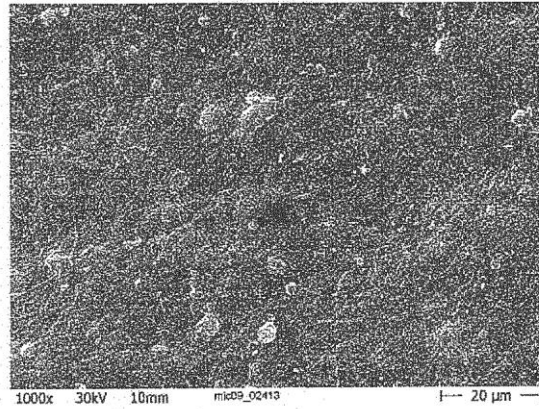


Fig. 6b

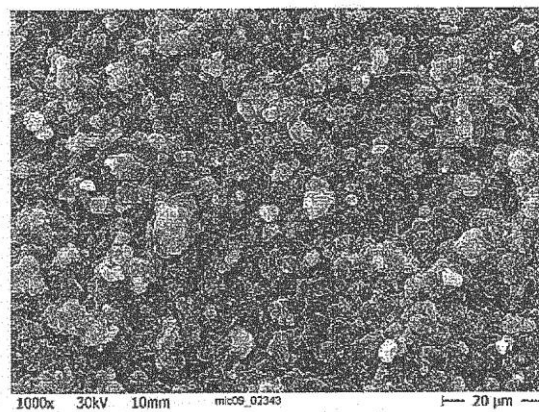


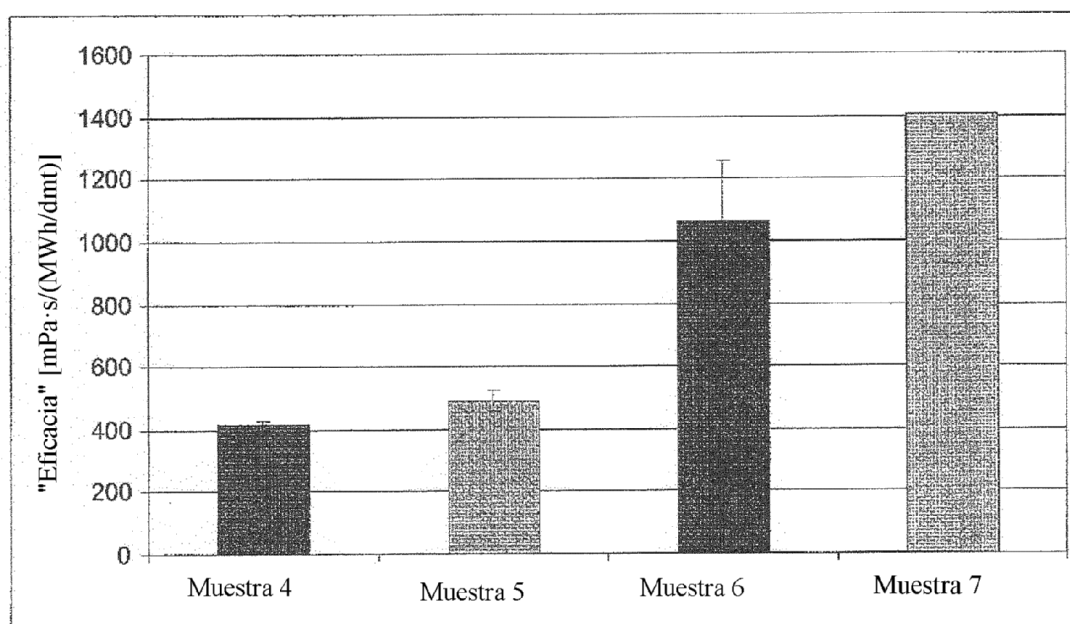
Fig. 7

Fig. 8

