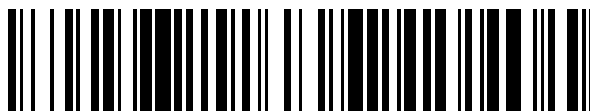


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 464 733**

51 Int. Cl.:

C08L 1/02 (2006.01)

D21C 9/00 (2006.01)

D21H 11/18 (2006.01)

D21H 17/67 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2010** **E 10161173 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2014** **EP 2386683**

54 Título: **Proceso para la producción de materiales compuestos a base de gel**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.06.2014

73 Titular/es:

OMYA INTERNATIONAL AG (100.0%)
Baslerstrasse 42
4665 Oftringen , CH

72 Inventor/es:

GANE, PATRICK A. C.;
SCHENKER, MICHEL;
SUBRAMANIAN, RAMJEE y
SCHOELKOPF, JOACHIM

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 464 733 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 materiales compuestos a base de gel

La presente invención está relacionada con un proceso para la producción de materiales compuestos a base de gel, los materiales que se obtienen de este proceso así como el uso de los mismos en varias aplicaciones.

- 5 Un material compuesto es básicamente una combinación de dos o más materiales, cada uno de los cuales mantiene sus propias características distintivas. El material resultante posee características que no son propias de sus componentes con respecto al aislamiento. En la mayoría de los casos, los materiales compuestos poseen una fase voluminosa continua, que se denomina matriz, y una fase dispersa, no continua, que se denomina refuerzo. Entre otros ejemplos de materiales compuestos básicos se encuentra el hormigón (cemento mezclado con arena y áridos),
10 el hormigón armado (barras de acero integradas en el hormigón), y la fibra de vidrio (filamentos de vidrio en una matriz de resina).

Estas son algunas de las razones por las que se opta por materiales compuestos para determinadas aplicaciones:

- Elevada relación entre resistencia y peso (elevada resistencia a la tracción a baja densidad)
- Elevada resistencia a la fluencia
- 15 - Elevada resistencia a la tracción a altas temperaturas
- Elevada dureza

- Generalmente, los materiales de refuerzo son resistentes, mientras que la matriz suele ser un material dúctil o duro. Si el material compuesto se diseña y se fabrica correctamente, es capaz de combinar la resistencia del refuerzo con la dureza de la matriz para conseguir una combinación de propiedades deseables que no está presente en ninguno
20 de los materiales convencionales individuales. Por ejemplo: los compuestos de polímero/cerámico poseen un módulo más grande que el componente polímero pero no son tan quebradizos como el material cerámico.

Dado que es de suma importancia utilizar material de refuerzo para el mecanismo de aumento de la resistencia de un compuesto, conviene clasificar los compuestos de acuerdo con las características del refuerzo. Se utilizan habitualmente las tres categorías siguientes:

- 25 a) "refuerzo con fibras", donde la fibra es el principal componente que soporta las cargas.
- b) "refuerzo con partículas", donde la carga se reparte entre la matriz y las partículas.
- c) "refuerzo por dispersión", donde la matriz es el principal componente que soporta las cargas.
- d) "compuestos estructurales", donde las propiedades dependen de los componentes y del diseño geométrico.

- 30 Generalmente, la resistencia del compuesto depende principalmente de la cantidad, de la disposición y del tipo de refuerzo por fibras (o partículas) dentro de la resina. Además, el compuesto suele estar formulado con cargas y aditivos que cambian los parámetros de procesado o de rendimiento.

- Los compuestos avanzados emplean una combinación de resinas y de fibras, habitualmente carbono/grafito, kevlar, o fibra de vidrio con una resina epoxi. Las fibras proporcionan una elevada rigidez, mientras que la matriz de resina de polímero que las rodea mantiene la integridad del conjunto. El concepto del diseño fundamental de los
35 compuestos es que la fase matriz permite aplicar la carga sobre una amplia superficie y la transfiere al material de refuerzo, que puede soportar una carga mayor. Estos materiales se desarrollaron inicialmente para ser utilizados en la industria aeroespacial debido a que, para determinadas aplicaciones, ofrecen una mayor relación entre la rigidez y el peso o la resistencia y el peso que los metales. Esto significa que las piezas metálicas pueden sustituirse por piezas más ligeras fabricadas con materiales compuestos avanzados.

- 40 Por tanto, es bien conocida la técnica anterior que consiste en emplear polímeros y materiales similares en compuestos, que no dejan de ser relativamente costosos y nocivos para el medio ambiente. Además, la realización de cargas según se ha mencionado anteriormente requiere un tratamiento de la superficie, lo que implica elevados costes de procesado.

Por tanto, aún es necesario el suministro de materiales compuestos rentables y respetuosos con el medio ambiente.

- 45 Se han investigado varios materiales para encontrar una solución al respecto, entre otros, celulosa y carbonato cálcico.

La celulosa es el componente estructural de la pared de las células primarias de las plantas verdes y es el compuesto orgánico más abundante de la Tierra. Presenta un elevado interés para muchas aplicaciones e industrias.

5 La pasta de celulosa como materia prima procede de la madera o de brotes de plantas como el cáñamo, el lino y la manila. Las fibras de la pasta se forman principalmente de celulosa y de otros componentes orgánicos (hemicelulosa y lignina). Las macromoléculas de celulosa (compuestas por moléculas de 1-4 β -D-Glucosa unida con glucosídicos) están unidas entre sí mediante enlaces de hidrógeno para formar lo que se denomina una fibrilla primaria (micela) que posee dominios cristalinos y amorfos. Varias fibrillas primarias (en torno a 55) forman una microfibrilla. En torno a 250 de estas microfibrillas forman una fibrilla.

10 Las fibrillas están dispuestas en diferentes capas (que pueden contener lignina y/o hemicelulosa) para formar una fibra. Las fibras individuales también están unidas entre sí con lignina.

15 Cuando se refinan las fibras mediante la aplicación de energía, se fibrilan con la ruptura de las paredes de las células y se desgarran en cintas, también denominadas fibrillas. Si se prolonga esta rotura con la separación de las fibrillas del cuerpo de la fibra, se liberan las fibrillas. La descomposición de las fibras en microfibrillas se denomina "microfibrilación". Este proceso puede prolongarse hasta que no queden fibras y solamente permanezcan las fibrillas de tamaño nano (grosor).

20 Si el proceso va más allá y descompone estas fibrillas en fibrillas más y más pequeñas, estas acaban por convertirse en fragmentos de celulosa o geles nanofibrilares. Dependiendo de hasta dónde llega esta última etapa, algunas nanofibrillas pueden quedar entre el gel nanofibrilar. La descomposición en fibrillas primarias puede denominarse "nanofibrilación", donde puede haber una transición suave entre los dos regímenes. Las fibrillas primarias forman un gel en un entorno acuoso (red metaestable de fibrillas primarias) que puede denominarse "gel nanofibrilar". Puede considerarse que el gel formado por las nanofibrillas contiene nanocelulosa.

25 Los geles nanofibrilares son apreciables porque suelen contener fibrillas muy finas, de las que se considera que están parcialmente constituidas de nanocelulosa, mostrando un mayor potencial vinculante consigo mismas, o con cualquier otro material presente, que las fibrillas que no son tan finas o que no exhiben una estructura nanocelulósica.

Los geles de celulosa nanofibrilar son conocidos gracias a la solicitud de patente europea Nº 09 156 703.2 no publicada. Sin embargo, no existen enseñanzas con respecto a la formación de los materiales compuestos.

30 Se ha averiguado ahora que estos geles de celulosa pueden formarse en materiales compuestos, que pueden producirse más fácil o rápidamente añadiendo carga y/o pigmentos a los citados geles, y da lugar a un mejor comportamiento, y que son más respetuosos con el medio ambiente que muchos otros materiales compuestos.

De este modo, el problema referido se resuelve mediante un proceso para la producción de materiales compuestos que incluyen geles de celulosa nanofibrilares, caracterizado por las etapas siguientes:

a) aportación de fibras de celulosa;

35 b) aportación de al menos una carga y/o pigmento;

c) combinación de las fibras de celulosa de la etapa a) y al menos una carga y/o pigmento de la etapa b);

d) fibrilación de las fibras de celulosa en presencia de al menos una carga y/o pigmento hasta que se forme un gel;

e) aportación de al menos otra carga y/o pigmento;

f) combinación del gel de la etapa d) y al menos otra carga y/o pigmento de la etapa e);

40 La celulosa nanofibrilar dentro del contexto de la presente invención significa fibras que se descomponen al menos parcialmente en fibrillas primarias. Si estas fibrillas primarias se encuentran en un entorno acuoso, se forma un gel (red metaestable de fibrillas primarias considerada en el límite de fineza para ser esencialmente nanocelulosa), que se denomina "gel nanofibrilar", donde se produce una transición homogénea entre las nanofibras y el gel nanofibrilar, incluidos los geles nanofibrilares que incluyen una cantidad variable de nanofibrillas, todos ellos incluidos en la denominación geles de celulosa nanofibrilar de acuerdo con la presente invención.

A este respecto, la fibrilación en el contexto de la presente invención significa cualquier proceso que descompone las fibras y fibrillas siguiendo su eje longitudinal y dando lugar a la disminución del diámetro de las fibras y fibrillas,

respectivamente.

De acuerdo con el proceso de la presente invención, la fibrilación de las fibras de celulosa en presencia de al menos una carga y/o pigmento aporta un gel de celulosa nanofibrilar. La fibrilación se lleva a cabo hasta que se haya formado el gel, momento en que se comprueba la formación del mismo mediante la medición de la viscosidad dependiendo del índice de corte. Si se aumenta gradualmente el índice de corte, se obtiene una curva determinada que refleja una disminución de la viscosidad. Si a continuación se reduce gradualmente el índice de corte, la viscosidad aumenta de nuevo, pero los valores correspondientes en la última parte del intervalo del índice de corte en la cercanía de cero son menores que cuando se aumenta el índice de corte, cuya representación gráfica es una histéresis evidente cuando la viscosidad se traza junto al índice de corte. Tan pronto como se observa este comportamiento, se forma un gel de celulosa nanofibrilar de acuerdo con la presente invención. Para más información con respecto a la producción del gel de celulosa nanofibrilar, véase la solicitud de patente europea N° 09 156 703 no publicada.

Las fibras de celulosa que pueden utilizarse en el proceso de la presente invención pueden estar incluidas en pastas naturales, químicas, mecánicas, quimicomecánicas, termomecánicas. Son especialmente útiles aquellas pastas seleccionadas del grupo que comprende pasta de eucalipto, pasta de píceas, pasta de pino, pasta de haya, pasta de cáñamo, pasta de algodón, pasta de bambú, bagazo, y mezclas de las mismas. En una realización, todo o parte de esta fibra de celulosa puede proceder de una etapa del reciclaje de un material compuesto por fibras de celulosa. De este modo, la pasta también puede ser pasta reciclada y/o destintada.

En principio, el tamaño de las fibras de celulosa no es crítico. Generalmente cualquier fibra disponible en el mercado y que pueda ser procesada en el dispositivo empleado para su fibrilación es de utilidad en la presente invención. Dependiendo de su origen, la longitud de las fibras de celulosa puede oscilar entre 50 mm y 0,1 μm . Estas fibras, así como aquellas cuya longitud es preferiblemente de 20 mm a 0,5 μm , o más preferiblemente de 10 mm a 1 mm, y generalmente de 2 a 5 mm, pueden utilizarse de manera ventajosa en la presente invención, donde también son de utilidad las fibras más largas y más cortas.

Para ser utilizadas en la presente invención, hay ventajas en que las fibras de celulosa se suministren en forma de suspensión, especialmente una suspensión acuosa. Preferiblemente, estas suspensiones poseen un contenido en sólidos de 0,2 a 35 % en peso, más preferiblemente de 0,25 a 10 % en peso, aún más preferiblemente de 0,5 a 5 % en peso, especialmente de 1 a 4 % en peso, y con mayor preferencia por 1,3 a 3 % en peso, por ejemplo 1,5 % en peso.

Al menos una carga y/o pigmento de las etapas b) y e) se selecciona independientemente del grupo que comprende carbonato cálcico precipitado (PCC); carbonato cálcico natural molido (GCC); carbonato cálcico con modificación superficial; dolomita; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satinado; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos; y mezclas de los mismos.

El carbonato cálcico precipitado, que puede tener una estructura de cristal vaterita, calcita o aragonita, y/o el carbonato cálcico natural molido, que puede encontrarse en el mármol, la caliza y/o la tiza son los preferidos.

En una realización especial, puede ser ventajoso el uso de carbonato cálcico precipitado prismático ultrafino discreto, escalenoédrico o romboédrico puede presentar ventajas.

La(s) carga(s) y/o pigmento(s) pueden aportarse en forma de polvo, aunque es preferible que se añadan en forma de suspensión, como una suspensión acuosa. En este caso, el contenido sólido de la suspensión no es crítico mientras se trate de un líquido bombeable.

En una realización preferida, las partículas de carga y/o pigmento de la etapa b) tienen un tamaño de partícula medio de 0,01 a 15 μm , preferiblemente de 0,1 a 10 μm , más preferiblemente de 0,3 a 5 μm , especialmente de 0,5 a 4 μm y con mayor preferencia de 0,7 a 3,2 μm , por ejemplo 2 μm .

Para la determinación del tamaño d_{50} de partícula medio por peso, en las partículas que tienen un d_{50} superior a 0,5 μm , se ha utilizado un dispositivo Sedigraph 5100 de la compañía Micromeritics, de EE.UU. La medición se realizó en una solución acuosa con un 0,1 % en peso de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Las muestras se dispersaron utilizando un mezclador de alta velocidad y ultrasonidos. Para la determinación del tamaño de las partículas medias por volumen en las partículas que tienen un $d_{50} \leq 500 \mu\text{m}$, se ha utilizado un Malvern Zetasizer Nano ZS de la compañía Malvern, del Reino Unido. La medición se realizó en una solución acuosa con un 0,1 % en peso de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Las muestras se dispersaron utilizando un mezclador de alta velocidad y ultrasonidos.

Ha resultado ser especialmente ventajoso, si la(s) carga(s) y/o pigmento(s) aportado(s) en la etapa e) es(son) un producto realmente fino en términos de tamaño de partícula, y especialmente preferible al menos una fracción de partículas cuyo diámetro medio es de d_{50} en el intervalo del nanómetro, al contrario del (de los) pigmento(s) y/o

carga(s) utilizado(s) en la formación del gel, que son realmente gruesos.

De este modo, es más preferible que las partículas de carga y/o pigmento de la etapa e) tengan un tamaño medio de 0,01 a 5 μm , preferiblemente de 0,05 a 1,5 μm , más preferiblemente de 0,1 a 0,8 μm y con mayor preferencia de 0,2 a 0,5 μm , por ejemplo 0,3 μm , donde se determina el tamaño de las partículas según se ha mencionado anteriormente.

La(s) carga(s) y/o pigmento(s) pueden asociarse con agentes dispersantes como aquellos que se seleccionan del grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de ácidos policarboxílicos y/o sus sales o derivados, como los esteres basados en, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico; por ejemplo acrilamida o esteres acrílicos como el metilmetacrilato, o mezclas de los mismos; polifosfatos alcalinos, ácidos fosfónico, cítrico y tartárico, y sales o esteres de los mismos; o mezclas de los mismos.

La combinación de las fibras y al menos una carga y/o pigmento de las etapas b) y/o e) puede realizarse agregando la carga y/o pigmento a las fibras en una o varias etapas. Las fibras pueden agregarse también a la carga y/o pigmento en una o varias etapas. La carga y/o pigmento de la etapa b) así como las fibras pueden agregarse en su totalidad o en porciones antes o durante la etapa de la fibrilación. Sin embargo, es preferible agregarlos antes de la fibrilación.

Durante el proceso de fibrilación, puede cambiar el tamaño de la(s) carga(s) y/o pigmento(s) así como el tamaño de las fibras.

Preferiblemente, la relación del peso de las fibras sobre la(s) carga(s) y/o pigmento(s) de la etapa b) sobre una base de peso seco es de 1:33 a 10:1, más preferiblemente 1:10 a 7:1, aún más preferiblemente 1:5 a 5:1, generalmente 1:3 a 3:1, especialmente 1:2 a 2:1 y con mayor preferencia 1:1.5 a 1.5:1, por ejemplo 1:1.

La dosificación de la carga y/o pigmento en la etapa b) puede ser crítica. Si hay un exceso de carga y/o pigmento, esto puede influir en la formación del gel. De este modo, si no se observa la formación de gel en una combinación específica, puede ser necesario reducir la cantidad de carga y/o pigmento.

Además, en una realización, 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 su fibrilación, ya que de este modo el resultado es ideal, debido a la hinchazón de las fibras que da lugar a la fibrilación.

La hinchazón de las fibras puede ser facilitada mediante un almacenamiento con un pH elevado, así como mediante la aportación de disolventes de celulosa como por ejemplo la etilendiamina de cobre (II), la dimetilacetamina de hierro-sodio-tartrato o litio-cloro, o mediante cualquier otro método conocido por la técnica actual.

La fibrilación se realiza por medio de cualquier dispositivo diseñado para tal fin. Preferiblemente, el dispositivo es un homogeneizador. También puede tratarse de un molino de fricción ultrafina como un Supermasscolloider de Masuko Sangyo Co. Ltd, de Japón, o uno de los descritos en los documentos US 6.214.163 o US 6.183.596.

Cualquiera de los homogeneizadores disponibles en el mercado son adecuados para la presente invención, especialmente los homogeneizadores de alta presión, donde las suspensiones se comprimen a una presión elevada a través de una estrecha apertura, que puede incluir una válvula, y se descargan desde la apertura estrecha a alta presión contra una superficie de impacto dura situada directamente delante de la apertura estrecha. La presión puede ser generada por una bomba, como una bomba de pistón, y la superficie de impacto puede contener una anilla de impacto alrededor de la apertura de la válvula anular. Por ejemplo, uno de los homogeneizadores que pueden utilizarse en la presente invención es Ariete NS2006L de GEA Niro Soavi. Sin embargo, entre otros, también pueden utilizarse otros homogeneizadores, como los de la Serie APV Gaulin, la Serie HST HL o la Serie Alfa Laval SHL.

Además, pueden utilizarse con ventajas en la presente invención otros dispositivos como los molinos de fricción ultrafina, por ejemplo un Supermasscolloider.

Además, se prefiere que la relación del peso de las fibras sobre la carga y/o pigmento de la etapa e) sobre una base de peso seco sea de 1:9 a 99:1, preferible de 1:3 a 9:1, más preferible de 1:2 a 3:1, por ejemplo 2:1.

Con respecto al contenido total de carga y/o pigmento, se prefiere especialmente que la carga y/o pigmento de las etapas b) y e) estén presentes en una cantidad que oscila del 10 % al 95 % en peso, preferiblemente del 15 % al 90 % en peso, más preferiblemente del 20 % al 75 % en peso, aún más preferiblemente del 25 % al 67 % en peso, especialmente del 33 al 50 % en peso sobre una base de peso seco del material compuesto.

La combinación del gel de la etapa d) con al menos otra carga y/o pigmento de la etapa e) puede llevarse a cabo

simplemente mezclando la combinación, por ejemplo, por medio de una espátula. Además, ofrece más ventajas mezclar los componentes por medio de un mezclador con un disco disolvente instalado.

5 Subsiguientemente, es posible extraer el agua de la combinación resultante. A este respecto, puede utilizarse generalmente cualquier método común para extraer el agua que conozca el operador, como por ejemplo, el secado térmico, el secado por presión, el secado por vacío, el secado por congelación o el secado en condiciones supercríticas. La etapa de extracción de agua puede llevarse a cabo en dispositivos conocidos como una prensa de filtrado, por ejemplo según se describe en los ejemplos. Generalmente, es posible aplicar otros métodos bien conocidos en el campo del moldeado de sistemas acuosos para obtener los compuestos inventivos.

10 El uso de los geles de celulosa nanofibrilar según se ha definido anteriormente para la producción de un material compuesto compactado es otro aspecto más de la invención, en el que el gel se combina con al menos otra carga y/o pigmento, y se extrae el agua de la combinación resultante según se ha detallado anteriormente.

Otro aspecto de la presente invención es el material compuesto obtenido mediante el proceso de acuerdo con la invención, o mediante el uso de geles de celulosa nanofibrilar para la producción del material compuesto según se ha mencionado.

15 El material compuesto puede utilizarse de manera ventajosa en aplicaciones como plásticos, pinturas, caucho, hormigón, cerámica, paneles, carcasas, láminas, películas, estucados, perfiles de extrusión, adhesivos, alimentos, o en aplicaciones para la curación de las heridas, y pueden sustituir fácilmente determinados materiales como los plásticos utilizados como por ejemplo, los materiales de construcción, los embalajes, etc.

Ejemplos

20 Material

OC-GCC: Omyacarb® 10-AV disponible en Omya AG; Polvo fino de carbonato cálcico fabricado con mármol blanco de gran pureza; el tamaño medio d_{50} de las partículas por peso es de 10 μm según la medición realizada con Mastersizer X de Malvern.

25 HO-ME: Hydrocarb® HO - ME disponible en Omya AG; Carbonato cálcico natural molido seleccionado (mármol), microcristalino, con partículas de forma romboédrica de gran fineza en forma de una suspensión pre-dispersa (contenido de sólidos del 62 % en peso); el tamaño d_{50} de las partículas medias por peso es de 0,8 μm según la medición realizada con Sedigraph 5100.

30 Nano-GCC: Carbonato cálcico natural molido (mármol de Vermont); suspensión dispersa (contenido en sólidos del 50 % en peso); el tamaño medio d_{50} de las partículas por peso es de 246 nm según la medición realizada con Zetasizer Nano ZS de Malvern.

Pasta: Pasta de eucalipto con 25 °SR.

Formación del gel

35 120 g de pasta de eucalipto en forma de placas secas se han roto en pedazos y mezclado con 5880 g de agua del grifo, y se ha agregado la cantidad respectiva de OC-GCC (véase la Tabla 1). Se agita la mezcla resultante durante al menos 15 minutos utilizando un Pendraulik (disco disolvente) a 4000 rpm. El contenido fibrilar de las formulaciones era de 3 % en peso.

Las mezclas resultantes subsiguientemente se han fibrilado en un molino de fricción ultrafina (Supermasscolloider de Masuko Sangyo Co. Ltd, de Japón (Modelo MKCA 6-2) en pasadas sencillas con un "espacio" de -50 μm (punto 0 dinámico) con la siguiente configuración:

40 5 pasadas a 2500 rpm,
2 pasadas a 2000 rpm,
2 pasadas a 1500 rpm,
2 pasadas a 1000 rpm,
2 pasadas a 750 rpm,

2 pasadas a 500 rpm.

Las muelas abrasivas son de carburo de silicio con una clase granulométrica de 46 (tamaño de los gránulos 297 - 420 μm).

Tabla 1: Composición y características del gel utilizado para las formulaciones compactas

Muestra	Partes de GCC en fibras de pasta [seco/seco]	Energía aportada [MWh/dmt]	Viscosidad de Brookfield al 2 % en peso del contenido en sólidos [MPa·s]
1	1	5,38	1612

5

Producción de las formulaciones

Con objeto de obtener y probar geles compactados de nanocelulosa, se han producido las siguientes formulaciones para la producción de la muestra de acuerdo con la Tabla 2.

Tabla 2: Composición de las formulaciones compactas

Muestra	GCC en la formulación del gel [partes secas sobre fibras secas] (% en peso sobre la formulación total)	GCC adicionales [partes secas sobre fibras secas] (% en peso sobre la formulación total)	GCC total en la formulación [partes secas sobre fibras secas] (% en peso sobre la formulación total)
1	1 p (50 % en peso)	0 p (0 % en peso)	1 p (50 % en peso)
2 (muestra 1 + 2p Nano)	1 p (25 % en peso)	2p nano GCC (50 % en peso)	3p (75 % en peso)
3 (muestra 1 + 2p HO-ME (res.))	1 p (25 % en peso)	2p HO-ME (50 % en peso)	3p (75 % en peso)

10

El gel de la muestra 1 se mezcló con la cantidad correspondiente de GCC adicional mencionada en la Tabla 2 y se ha homogeneizado a mano con una espátula.

15

Las formulaciones se colocaron a continuación en una pequeña prensa de filtrado (papel de filtrado de Whatman Schleicher & Schuell, 589/2, cinta blanca; prensa de filtrado: prensa de filtrado fann, serie 3000, compañía de instrumentos fann, Houston Texas, EE.UU.) en tales cantidades que se consiga una muestra de aproximadamente 3 mm de espesor (cálculo realizado mediante densidades). Un disco PMMA (espesor: 10 mm, diámetro: 78 mm (para encajar en el diámetro interior de la prensa de filtrado) se ha colocado en la parte superior de la formulación que se cubrió de nuevo con más material de la misma formulación (alrededor 10-20 % en peso de la cantidad de formulación que ya estaba presente).

20

Se cerró entonces la prensa de filtrado y se aplicó el siguiente perfil de presión.

15 min a 1 bar,

120 min a 4 bares,

45 min a 6 bares.

25

A continuación, el disco "semi-seco" (contenido en sólidos: aproximadamente 50 % en peso) se extrajo de la prensa de filtrado y se dividió en cinco rectángulos idénticos (40 mm x 10 mm). Estos rectángulos se colocaron entre dos papeles de filtrado y dos placas de aluminio lastradas con bolas de acero (aproximadamente 3000 g), y se secaron en un horno a aproximadamente 80 °C durante una noche.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de materiales compuestos que comprenden geles de celulosa nanofibrilares, caracterizado por las etapas de:
 - a) aportación de fibras de celulosa;
 - 5 b) aportación de al menos una carga y/o pigmento;
 - c) combinación de las fibras de celulosa de la etapa a) y al menos una carga y/o pigmento de la etapa b);
 - d) fibrilación de las fibras de celulosa en presencia de al menos una carga y/o pigmento hasta que no queden fibras y se forme un gel nanofibrilar únicamente de fibrillas primarias en un entorno acuoso, en el que se comprueba la formación del gel mediante la supervisión de la viscosidad de la mezcla dependiendo del índice de corte, en el que la reducción de la viscosidad de la mezcla tras un aumento escalonado del índice de corte es más fuerte que el aumento de viscosidad correspondiente tras la subsiguiente reducción escalonada del índice de corte sobre al menos parte del intervalo del índice de corte en la cercanía de cero;
 - 10 e) aportación de al menos otra carga y/o pigmento;
 - f) combinación del gel de la etapa d) y al menos otra carga y/o pigmento de la etapa e).
- 15 2. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en la combinación de la etapa f) se extrae el agua durante la etapa de extracción de agua g).
3. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque las fibras de celulosa se encuentran en las pastas seleccionadas del grupo que comprende pasta de eucalipto, pasta de píce, pasta de pino, pasta de haya, pasta de cáñamo, pasta de algodón, pasta de bambú, bagazo, así como la pasta reciclada y/o destinada y mezclas de las mismas.
- 20 4. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las fibras de celulosa se aportan en forma de suspensión, que poseen preferiblemente un contenido en sólidos de 0,2 a 35 % en peso, más preferiblemente de 0,25 a 10 % en peso, aún más preferiblemente de 0,5 a 5 % en peso, especialmente de 1 a 4 % en peso, y con mayor preferencia por 1,3 a 3 % en peso, por ejemplo 1,5 % en peso.
- 25 5. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la(s) carga(s) y/o pigmento(s) de las etapas b) y e) se seleccionan independientemente del grupo que comprende carbonato cálcico precipitado (PCC); carbonato cálcico con modificación superficial; carbonato cálcico natural molido (GCC); dolomita; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satinado; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos; y mezclas de los mismos; y se selecciona preferiblemente del grupo de carbonato cálcico precipitado, que puede tener una estructura de cristal vaterita, calcita o aragonita, especialmente el carbonato cálcico precipitado prismático discreto ultrafino, escalenoédrico o romboédrico; el carbonato cálcico natural molido, que puede seleccionarse entre el mármol, la caliza y/o la tiza; y las mezclas de los mismos.
- 30 6. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las partículas de carga y/o pigmento de la etapa b) tienen un tamaño medio de partícula de 0,01 a 15 μm , preferiblemente de 0,1 a 10 μm , más preferiblemente de 0,3 a 5 μm , especialmente de 0,5 a 4 μm y con mayor preferencia de 0,7 a 3,2 μm , por ejemplo 2 μm .
- 35 7. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las partículas de carga y/o pigmento de la etapa e) tienen un tamaño medio de partícula de 0,01 a 5 μm , preferiblemente de 0,05 a 1,5 μm , más preferiblemente de 0,1 a 0,8 μm , y con mayor preferencia de 0,2 a 0,5 μm , por ejemplo 0,3 μm .
- 40 8. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la carga y/o pigmento de las etapas b) y/o e) se asocian con agentes dispersantes seleccionados del grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de ácidos policarboxílicos y/o sus sales o derivados, como los esteres basados en, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico; por ejemplo acrilamida o esteres acrílicos como el metilmetacrilato, o mezclas de los mismos; polifosfatos alcalinos, ácidos fosfónico, cítrico y tartárico, y sales o esteres de los mismos; o mezclas de los mismos.
- 45 9. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la combinación de las fibras y al menos una carga y/o pigmento de las etapas b) y/o e) se realiza agregando la carga y/o pigmento a las fibras, o las fibras a la carga y/o pigmento, en una o varias etapas.

10. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la carga y/o pigmento de la etapa b) y/o las fibras se agregan en su totalidad o en porciones antes o durante la etapa de la fibrilación (d), preferiblemente antes de la etapa de fibrilación (d).
- 5 11. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación del peso de las fibras sobre la carga y/o pigmento de la etapa b) sobre una base de peso seco es de 1:33 a 10:1, más preferiblemente 1:10 a 7:1, aún más preferiblemente 1:5 a 5:1, generalmente 1:3 a 3:1, especialmente 1:2 a 2:1 y con mayor preferencia 1:1.5 a 1.5:1, por ejemplo 1:1.
12. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la fibrilación se lleva a cabo por medio de un homogeneizador o un molino de fricción ultrafina.
- 10 13. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación del peso de las fibras sobre la carga y/o pigmento de la etapa e) sobre una base de peso seco es de 1:9 a 99:1, preferible de 1:3 a 9:1, más preferible de 1:2 a 3:1, por ejemplo 2:1.
- 15 14. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el contenido total de carga y/o pigmento de las etapas b) y e) sobre la base del peso seco del material compuesto oscila del 10 % al 95 % en peso, preferiblemente del 15 % al 90 % en peso, más preferiblemente del 20 % al 75 % en peso, aún más preferiblemente del 25 % al 67 % en peso, especialmente del 33 al 50 % en peso.
15. El uso de un gel de celulosa nanofibrilar de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, para la producción de un material compuesto mediante la combinación del gel con al menos otra carga y/o pigmento, y la extracción del agua de esta combinación.
- 20 16. Un material compuesto obtenido mediante el proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 o el uso de conformidad con la reivindicación 15.
- 25 17. El uso del material compuesto de conformidad con la reivindicación 16 en aplicaciones como plásticos, por ejemplo materiales de construcción o de embalaje, pinturas, caucho, hormigón, cerámica, paneles, carcasas, láminas, películas, estucados, perfiles de extrusión, adhesivos, alimentos, o en aplicaciones para la curación de las heridas.