

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 028 018**

51 Int. Cl.:

D21H 11/06	(2006.01)	C09D 163/00	(2006.01)
D21H 15/02	(2006.01)		
D21H 15/08	(2006.01)		
C09D 7/45	(2008.01)		
C09D 7/43	(2008.01)		
C08L 1/02	(2006.01)		
C08H 8/00	(2010.01)		
D21C 1/06	(2006.01)		
D21C 3/02	(2006.01)		
C09D 5/02	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.02.2013** **PCT/GB2013/050501**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.09.2013** **WO13128196**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2013** **E 13711100 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2025** **EP 2820078**

54 Título: **Composiciones de plaquetas de celulosa, métodos de preparación de composiciones de plaquetas de celulosa y productos que las comprenden**

30 Prioridad:

01.03.2012 GB 201203651

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.06.2025

73 Titular/es:

CELLUCOMP LIMITED (50.00%)
Unit 3, West Dock Harbour Place Burntisland
Fife KY3 9DW, GB y
COSUN BIOBASED PRODUCTS B.V. (50.00%)

72 Inventor/es:

HEPWORTH, DAVID y
WHALE, ERIC

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 3 028 018 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

Composiciones de plaquetas de celulosa, métodos de preparación de composiciones de plaquetas de celulosa y productos que las comprenden

Campo de la invención

- 5 La invención se relaciona con materiales derivados de celulosa y su uso como aditivos en una gama de materiales tales como medios acuosos (incluidas emulsiones) y materiales sólidos (como materiales de construcción).

Antecedentes de la invención

- 10 Se sabe que se pueden reforzar materiales como plásticos y resinas epoxídicas con fibras vegetales gruesas, como por ejemplo fibras de cáñamo o de lino. Se sabe que la celulosa o las fibras de celulosa que forman las paredes celulares de las células vegetales se utilizan como aditivo para conferir propiedades deseadas a una composición, por ejemplo, para aumentar la viscosidad de un medio acuoso o una emulsión. También se conoce el uso de celulosa microfibrilar como aditivo para modificar las propiedades físicas o químicas de un material. La celulosa microfibrilar se produce normalmente a partir de las paredes celulares de las plantas, que están compuestas principalmente de celulosa, hemicelulosa y pectina, que se descomponen en sus fibras de celulosa constituyentes y luego se descomponen en microfibrillas individuales.

- 15 Normalmente, los aditivos de celulosa se descomponen en microfibrillas debido a la alta viscosidad que se puede lograr por unidad de peso de celulosa, lo que surge en parte de la capacidad de las microfibrillas de celulosa de formar una red tipo rejilla dentro del medio al que se agregan. Por ejemplo, el documento WO 2011/039423 (UPM-Kymmene Corporation) analiza el uso de celulosa microfibrilar como aditivo para el hormigón donde el diámetro de las microfibrillas es preferiblemente inferior a 1 µm.

Cada etapa de la descomposición de la celulosa implica una serie de procesos, incluido el tratamiento químico, la homogeneización mediante mezcla de alto cizallamiento o mediante molienda, filtración y prensado. Cuanto mayor sea el número de procesos necesarios, más energía se requerirá para producir el producto final.

- 25 Un problema con la celulosa microfibrilar es que generalmente forma un gel u otro sólido en una proporción relativamente baja en peso de sólidos. Por ejemplo, es probable que la celulosa microfibrilar del 5 % en peso de sólidos forme un sólido. Por lo tanto, para obtener una concentración más alta, que permita utilizar una cantidad relativamente pequeña como aditivo en un gran volumen de medios, por ejemplo, la celulosa microfibrilar debe comprimirse para forzar la salida de más agua. Sin embargo, una vez secas, las microfibrillas de celulosa suelen formar enlaces interfibrilares que deben romperse si se quieren suspender en medios acuosos. En muchas composiciones, la resuspensión no es posible si la composición está demasiado comprimida (hasta el 10 % en peso de sólidos, por ejemplo). Por consiguiente, dichas composiciones suelen ser voluminosas y, por lo tanto, ineficientes y costosas de almacenar o transportar.

- 30 Un método para superar este problema se describe en el documento US 5,964,983 (Dinand et al.) que divulga una suspensión de celulosa microfibrilar que puede recrearse después de haber sido deshidratada. Sin embargo, la rehidratación de la celulosa microfibrilar divulgada requiere el uso de una mezcla de alto cizallamiento, donde los agregados de microfibrillas se descomponen nuevamente de manera eficaz. Por lo tanto, aunque la divulgación de *Dinand et al.* proporciona potencialmente celulosa microfibrilar para uso como aditivo que puede rehidratarse, la mezcla de alto cizallamiento de celulosa es energéticamente costosa y no se puede utilizar con pinturas de emulsión u otros compuestos que no deben someterse a altas fuerzas de cizallamiento.

- 35 El documento US 4,831,127 (Weibel) divulga un método para separar los componentes de celulosa y hemicelulosa de las células parenquimales mediante el cual el componente de celulosa está en forma de plaquetas. La composición se elabora calentando las células parenquimales a altas temperaturas (aproximadamente 180 ° C) y altas presiones (aproximadamente 300 libras por pulgada cuadrada) mientras se exponen las células a un pH extremo (ya sea un pH muy alto o un pH muy bajo) para eliminar la mayor cantidad posible de hemicelulosa. La composición de *Weibel* después de la homogeneización por alto cizallamiento forma una suspensión homogénea estable que tiene alta viscosidad y un carácter tixotrópico débil.

- 40 Sin embargo, las composiciones de celulosa así formadas son muy difíciles de rehidratar, debido a la formación de enlaces de hidrógeno internos entre las capas de celulosa o fibras de las plaquetas de celulosa durante el proceso de deshidratación. Por lo tanto, la composición de celulosa de *Weibel* no se puede deshidratar a una concentración útil y al mismo tiempo rehidratar completamente posteriormente.

- 45 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de celulosa y un método para producir una composición de celulosa adecuada para uso como aditivo que puede rehidratarse utilizando fuerzas de cizallamiento bajas.

Un objeto adicional de la invención es proporcionar una composición de celulosa y un método para producir una composición de celulosa que tenga una viscosidad relativamente alta en comparación con las composiciones de celulosa conocidas para permitir que se agreguen cantidades más pequeñas de la composición a un medio para lograr una viscosidad determinada.

- 5 Muchos materiales a base de agua, como por ejemplo pinturas, requieren que se añadan aditivos separados para espesar el agua, interactuar con el polímero y evitar que las partículas de pigmento se sedimenten. La necesidad de añadir muchos aditivos separados aumenta el coste de la pintura resultante.

Por consiguiente, un objeto adicional de la invención es proporcionar una composición de celulosa que pueda realizar dos o más funciones dentro de un material al que se añade.

10 Resumen de la invención

De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona una composición que comprende plaquetas de celulosa, en donde las plaquetas de celulosa comprenden al menos 60 % de celulosa en peso seco, menos de 10 % de pectina en peso seco y al menos 5 % de hemicelulosa en peso seco, caracterizada porque las plaquetas de celulosa comprenden al menos 1.0 residuos de hidrógeno por glucosa disponible.

- 15 Por "celulosa" nos referimos a polisacáridos homogéneos de cadena larga que se encuentran en las células vegetales y que consisten exclusivamente en subunidades de glucosa y derivados de la misma. Por "pectina" nos referimos a los polisacáridos que se encuentran en las células vegetales y que son ricos en subunidades de ácido galacturónico y derivados del mismo. Por "plaqueta de celulosa" nos referimos a células vegetales, secciones de células vegetales y/o secciones de paredes celulares vegetales generalmente en forma de
20 plaquetas. El material de la pared celular vegetal puede haber sido tratado, modificado y/o pueden haber sido eliminados algunos componentes, pero las plaquetas en ningún momento se han descompuesto en microfibrillas individuales, perdiendo así la estructura de las secciones de la pared celular vegetal. Por "hemicelulosa" nos referimos a polisacáridos heterogéneos que se encuentran en las células vegetales y que constan de una variedad de subunidades, excluidas las pectinas y sus derivados.

- 25 Los aditivos típicos a base de fibra de celulosa comprenden fibras vegetales, fibras de celulosa o microfibrillas de celulosa individuales, los componentes de las fibras de celulosa. Estos aditivos se añaden, por ejemplo, a materiales como pinturas como agente espesante o para evitar que partículas como pigmentos se depositen, o a los plásticos para proporcionar resistencia.

- 30 La reducción de las fibras vegetales a las células individuales, y de las células vegetales a fibras de celulosa y microfibrillas es un proceso energéticamente intenso, que requiere acción química y mecánica sobre las células vegetales. La reducción de microfibrillas para producir celulosa molecular mediante la separación de las cadenas individuales de polímero de celulosa requiere otros procesos de alta intensidad energética, que requieren el uso de una acción química y mecánica más dura y extrema sobre las microfibrillas. De este modo, al retener la celulosa en forma de plaquetas de celulosa (que comprenden secciones de las paredes celulares de las plantas) en lugar de descomponerla en microfibrillas individuales o cadenas de polímeros de celulosa
35 individuales, se puede conservar la resistencia mecánica de las secciones de las paredes celulares de las plantas, al tiempo que se puede minimizar el consumo de energía y minimizar o evitar los tratamientos agresivos.

- 40 Una vez que se han producido composiciones que comprenden las especies de celulosa, a menudo es deseable aumentar la concentración de las especies de celulosa para reducir el volumen de la composición y, de ese modo, reducir los costes de almacenamiento y transporte. Además, cuanto mayor sea la concentración de la composición, menor será la cantidad que se debe agregar al material para complementarlo.

- Se acepta generalmente en la técnica que cuanto más pequeña sea la especie de celulosa, mayor será la viscosidad de una suspensión acuosa de esa especie de celulosa a una concentración determinada. Por lo tanto, las microfibrillas de celulosa producen una suspensión más viscosa que las fibras de celulosa o las fibras
45 vegetales.

- Sorprendentemente, los inventores han descubierto que las plaquetas de celulosa, que comprenden paredes celulares y sus redes de fibras de celulosa y microfibrillas, producen una suspensión de una viscosidad comparable a la de los productos de microfibrillas conocidos. Sin embargo, descomponer la pulpa de origen vegetal en plaquetas de celulosa implica menos procesos y más suaves que descomponer la pulpa en fibras de celulosa y microfibrillas y, por lo tanto, las plaquetas de celulosa son más económicas de producir y al mismo tiempo producen una suspensión más viscosa.

- Además, la celulosa microfibrilar normalmente forma un gel en concentraciones de entre 1 y 2 % de contenido de sólidos en peso. Para ciertas aplicaciones, como aumentar la viscosidad de las pinturas, es altamente indeseable que se forme un gel dentro de la pintura. Por lo tanto, la celulosa microfibrilar debe utilizarse en una
55 concentración suficientemente baja para garantizar que no se forme un gel.

Se ha descubierto que las plaquetas de celulosa de la presente invención no forman un gel incluso en altas concentraciones, lo que permite que las plaquetas de celulosa se concentren a una mayor concentración de contenido de sólidos y, por lo tanto, se requiere agregar un volumen menor de la composición para un aumento dado en la viscosidad, por ejemplo. Las plaquetas de celulosa también son útiles como modificadores de dureza.

La celulosa microfibrilar y fibras de celulosa a menudo se almacenan en forma de sólido o gel con un contenido de sólidos en peso de aproximadamente 1 - 2 % de celulosa. Cuando se agrega a un medio, el gel o sólido generalmente requiere una agitación fuerte, como, por ejemplo, mezcla o molienda a alto cizallamiento, para descomponer el gel o sólido y dispersar la celulosa descompuesta de manera uniforme en todo el medio.

Se ha descubierto que los fragmentos de celulosa cuando se añaden a un medio acuoso producen suspensiones de mucha menor viscosidad si los fragmentos se prensan para formar una composición concentrada, debido en parte a la deformación de los fragmentos durante el proceso de prensado y la formación resultante de enlaces de hidrógeno internos entre los residuos de glucosa. Se cree que los enlaces de hidrógeno así formados impiden que los fragmentos deformados se rehidraten completamente a partir de los sólidos tras la adición a medios acuosos.

Los inventores han descubierto que la reducción del contenido de pectina de las plaquetas de celulosa de la presente invención permite que los poros dentro de la estructura de las plaquetas de celulosa se abran y permanezcan abiertos durante y después de la deshidratación, permitiendo así que las moléculas de agua penetren en las plaquetas de celulosa y ayuden en la rehidratación de las plaquetas de celulosa tras la adición a medios acuosos. Como tal, se ha descubierto que las plaquetas de celulosa son mucho más fáciles de rehidratar a partir de sólidos que la celulosa microfibrilar y las fibras de celulosa. Por lo tanto, una composición de plaquetas de celulosa de acuerdo con la invención puede prensarse a una concentración mayor que las composiciones anteriores, reduciendo el volumen de una cantidad dada de plaquetas de celulosa y reduciendo de este modo los costes de almacenamiento y transporte. Además, es necesario agregar un volumen menor de una composición de mayor concentración a un material determinado para producir un aumento determinado en la viscosidad, por ejemplo, diluyendo así el material determinado en menor grado. Preferiblemente, la composición comprende menos del 5 % o, más preferiblemente, menos del 2.5 % de pectina en peso seco.

Sin embargo, hemos descubierto que es ventajoso retener al menos un 5 % de hemicelulosa en peso seco ya que esto proporciona una red adicional, aumentando la viscosidad, pero sin afectar negativamente la capacidad del material para rehidratarse. La composición puede comprender al menos 10 % o al menos 15 % de hemicelulosa en peso seco. Además, la red de hemicelulosa mantiene unidas las fibras de celulosa, proporcionando así integridad estructural y resistencia a las plaquetas y garantizando que los poros de las plaquetas no colapsen durante la deshidratación.

Preferiblemente, las plaquetas de celulosa dentro de la composición forman una suspensión uniforme a partir de sólidos cuando se agregan a un medio acuoso. Las plaquetas de celulosa dentro del medio acuoso pueden absorber agua de tal manera que se hinchan. Las plaquetas de celulosa pueden absorber suficiente agua para constituir hasta un 98 % de agua en volumen conservando su integridad estructural. Un medio acuoso que comprende plaquetas de celulosa hinchadas puede tener una viscosidad mayor que un medio acuoso similar que comprende plaquetas de celulosa que no están hinchadas o que no son capaces de hincharse.

Preferiblemente, las plaquetas de celulosa comprenden al menos un 70 % de celulosa en peso seco.

La composición puede comprender al menos un 12 % de contenido de sólidos de plaquetas de celulosa en peso. Preferiblemente, la composición comprende al menos un 20 % de contenido de sólidos de plaquetas de celulosa en peso. La composición puede comprender al menos un 25 % de contenido de sólidos de plaquetas de celulosa en peso. La composición puede comprender al menos un 30 % de contenido de sólidos de plaquetas de celulosa en peso. La composición puede comprender un tensioactivo. El tensioactivo puede enlazarse a la superficie de las plaquetas de celulosa de tal manera que cuando la composición se agrega a un medio acuoso, las plaquetas de celulosa pueden formar una suspensión uniforme. En realizaciones en las que la composición comprende un tensioactivo, la composición puede comprender al menos un 30 % de contenido de sólidos de plaquetas de celulosa en peso, o al menos un 50 % de contenido de sólidos de plaquetas de celulosa en peso.

Preferiblemente, la composición puede rehidratarse y redispersarse en medios acuosos con mezcla de bajo cizallamiento. Por ejemplo, la composición puede rehidratarse y redispersarse en medios acuosos utilizando un agitador con paletas que giran con una velocidad de punta de 1.3 m/s.

Las composiciones conocidas en la técnica normalmente requieren una mezcla de alto cizallamiento y pueden utilizar hojas de dientes de sierra que tienen una velocidad de circunferencia óptima de 18 - 25 m/s, por ejemplo. Este tipo de mezcla a alto cizallamiento puede no ser deseable para pinturas en emulsión, por ejemplo, donde la emulsión puede romperse bajo una mezcla bajo alto cizallamiento.

- Las plaquetas de celulosa comprenden al menos 1.0 hidrógeno disponible por residuo de glucosa. Preferiblemente, las plaquetas de celulosa comprenden al menos 1.5 hidrógeno disponible por residuo de glucosa. La celulosa normalmente tiene aproximadamente 0.5 hidrógeno disponible por residuo de glucosa. Por lo tanto, es posible funcionalizar en mayor medida los residuos de glucosa de las plaquetas de celulosa de acuerdo con la presente invención. Por "hidrógeno disponible por residuo de glucosa", nos referimos a los grupos hidroxilo (grupos "OH") de los residuos de glucosa, que están disponibles para la transferencia de protones o funcionalización. Por ejemplo, el hidrógeno disponible por glucosa puede funcionalizarse para otorgar a la celulosa una nueva propiedad física o química, o para cambiar una propiedad física o química existente. Algunos grupos hidroxilo no están disponibles porque están ubicados dentro de las plaquetas donde no están en comunicación con el medio circundante.
- Preferiblemente, las plaquetas de celulosa tienen una dimensión mayor mediana de al menos 10 μm . Las plaquetas de celulosa pueden tener una dimensión mayor mediana de al menos 50 μm . Preferiblemente, las plaquetas de celulosa tienen una dimensión menor mediana de menos de 1 μm . Las plaquetas de celulosa pueden tener una dimensión menor mediana de menos de 0.5 μm . Las plaquetas de celulosa dentro de una composición de plaquetas de celulosa pueden tener una dimensión mayor mediana de al menos 50 μm . Las plaquetas de celulosa dentro de una composición de plaquetas de celulosa pueden tener una dimensión mayor mediana de menos de 200 μm . Preferiblemente, las plaquetas de celulosa dentro de una composición de plaquetas de celulosa tienen una dimensión mayor mediana de menos de 150 μm .
- Al menos el 50 % de las plaquetas de celulosa dentro de una composición de plaquetas de celulosa pueden tener una dimensión mayor entre 20 y 90 μm . Al menos el 70 % de las plaquetas de celulosa dentro de una composición de plaquetas de celulosa pueden tener una dimensión mayor entre 20 y 90 μm . Preferiblemente, al menos el 50 % de las plaquetas de celulosa dentro de una composición de plaquetas de celulosa tienen una dimensión mayor entre 30 y 80 μm . Más preferiblemente, al menos el 70 % de las plaquetas de celulosa dentro de una composición de plaquetas de celulosa tienen una dimensión mayor entre 30 y 80 μm .
- Diferentes aplicaciones de la composición de plaquetas de celulosa pueden requerir diferentes dimensiones de plaquetas de celulosa. Las plaquetas de celulosa dentro de la composición de plaquetas de celulosa pueden tener una dimensión mayor mediana de entre 40 y 200 μm , dependiendo de la aplicación para la que se vaya a utilizar la composición específica. Las plaquetas de celulosa dentro de la composición de plaquetas de celulosa pueden tener una dimensión mayor mediana de entre 60 y 150 μm . Para cada aplicación, normalmente al menos el 50 %, o más preferiblemente, al menos el 70 % de las plaquetas de celulosa dentro de una composición de plaquetas de celulosa tienen una dimensión mayor dentro de más o menos el 50 % de la mediana. Por ejemplo, para una composición de plaquetas de celulosa con una dimensión mayor mediana de plaquetas de celulosa de 80 μm , al menos el 70 % de las plaquetas de celulosa dentro de esa composición pueden tener una dimensión mayor de entre 40 μm y 120 μm .
- La invención se extiende en un segundo aspecto a un medio acuoso (que puede ser una emulsión) o material sólido que comprende una composición de acuerdo con el primer aspecto de la invención.
- Las plaquetas de celulosa dentro del medio acuoso pueden absorber agua de tal manera que se hinchan. Las plaquetas de celulosa pueden absorber suficiente agua para constituir un 98 % de agua en volumen conservando su integridad estructural. Un medio acuoso que comprende plaquetas de celulosa hinchadas puede tener una viscosidad mayor que un medio acuoso similar que comprende plaquetas de celulosa que no están hinchadas o que no son capaces de hincharse.
- De acuerdo con un tercer aspecto de la invención, se proporciona un método para preparar la composición que comprende plaquetas de celulosa de acuerdo con el primer aspecto de la invención, comprendiendo la composición secciones de paredes celulares vegetales, caracterizado porque las plaquetas de celulosa comprenden al menos 60 % de celulosa en peso seco, menos de 10 % de pectina en peso seco y al menos 5 % de hemicelulosa en peso seco, comprendiendo las etapas de:
- proporcionar una pulpa de material vegetal;
- tratar la pulpa de material vegetal con hidróxido de metal alcalino al menos 0.1 M, preferiblemente hidróxido de sodio;
- calentar la pulpa de material vegetal y homogeneizar la pulpa de material vegetal a bajo cizallamiento a una temperatura de al menos 80 ° C y menos de 100 ° C;
- filtrar y luego reducir el contenido de agua de la composición resultante;
- caracterizado por presionar la composición, mientras se permite que la composición se expanda lateralmente, para reducir el contenido de agua de la composición.
- Se ha descubierto que permitir que la composición se expanda lateralmente mientras se presiona permite que las plaquetas de celulosa dentro de la composición se reorienten de tal manera que la estructura de las

plaquetas de celulosa no se dañe ni cambie durante el prensado en la primera presión. Los inventores han descubierto que es importante conservar la estructura de las plaquetas de celulosa para garantizar que la composición pueda resuspenderse dentro de un medio acuoso después del prensado. Por lo tanto, la composición formada utilizando el método anterior puede prensarse hasta una concentración de al menos 20 % de sólidos y al mismo tiempo poder resuspender posteriormente las plaquetas de celulosa en medios acuosos.

Por consiguiente, el método del presente aspecto de la invención produce una composición de plaquetas de celulosa concentrada al menos en un 20 % de sólidos que luego puede añadirse en pequeñas cantidades a medios acuosos para modificar las propiedades de dichos medios. La alta concentración de la composición permite que la composición ocupe un volumen menor que otras composiciones similares y, por lo tanto, reduce los costes de almacenamiento y transporte de la composición. Además, la mayor concentración de plaquetas de celulosa permite añadir una cantidad menor a cualquier medio acuoso determinado para proporcionar las propiedades deseadas, reduciendo así la cantidad en que se diluye el medio acuoso.

Preferiblemente, las plaquetas de celulosa de la composición son generalmente planas y la presión que se aplica mientras se presiona la composición es tal que las plaquetas se alinean a sí mismas al menos en cierta medida durante el prensado. De este modo, las plaquetas de celulosa se alinearán, al menos hasta cierto punto, en el plano normal a la presión aplicada.

Antes de la etapa de prensado de la composición, se puede añadir un tensioactivo o dispersante. El tensioactivo o dispersante puede enlazarse a las plaquetas de celulosa dentro de la composición e inhibir la formación de enlaces interplaquetarios y, por lo tanto, inhibir la agregación de las plaquetas de celulosa. Por ejemplo, el tensioactivo o dispersante puede ser Span 20.

Se puede añadir un tensioactivo o dispersante a la composición después o durante la etapa de homogeneización. Se puede añadir un tensioactivo o dispersante a la composición antes o durante la etapa de filtración. Se puede añadir un tensioactivo o dispersante a la composición entre las etapas de homogeneización y filtrado.

La etapa de filtrado puede permitir que las especies no deseadas presentes dentro de la composición se eliminen de la misma. Un tensioactivo o dispersante agregado antes de la etapa de filtrado puede enlazarse a especies no deseadas para permitir que estas sean lavadas más fácilmente de la composición.

Antes de la etapa de prensado de la composición, los grupos hidroxilo (OH) expuestos o disponibles de los residuos de glucosa se pueden funcionalizar haciéndolos reaccionar con un agente funcionalizante. Por ejemplo, se puede añadir un silano halogenado como clorosilano a la composición para formar grupos silano sobre algunos o todos los grupos OH expuestos o disponibles.

La composición puede tener una concentración de plaquetas de celulosa de 1 a 8 % de contenido de sólidos en peso inmediatamente antes de la etapa de reacción de los grupos hidroxilo expuestos o disponibles de los residuos de glucosa con un agente funcionalizante.

Se puede añadir un agente funcionalizante a la composición después de la etapa de homogeneización. Se puede añadir un agente funcionalizante a la composición antes de la etapa de filtración. Se puede añadir un agente funcionalizante a la composición antes de la etapa de prensado. Se puede añadir un agente funcionalizante a la composición entre las etapas de homogeneización y filtración. Se puede añadir un agente funcionalizante a la composición entre las etapas de filtrado y prensado.

Preferiblemente, el método comprende presionar la composición, mientras se permite que la composición se expanda lateralmente, a una primera presión durante un período de al menos diez minutos; y luego presionar la composición a una segunda presión más alta para eliminar aún más el contenido de agua de la composición.

Preferiblemente, el contenido de agua de la composición se reduce mediante absorción. El contenido de agua de la composición puede reducirse por evaporación.

Preferiblemente, la primera presión a la que se prensa la composición es inferior a 2 kg/cm². La primera presión a la que se prensa la composición puede ser inferior a 1.5 kg/cm².

La composición puede prensarse hasta obtener una lámina con un espesor inferior a 5 mm. Preferiblemente, se prensa hasta un espesor inferior a 2 mm.

La pulpa de material vegetal puede calentarse al menos a 80 ° C. Preferiblemente, la pulpa de material vegetal se calienta al menos a 90 ° C. Preferiblemente, la pulpa de material vegetal se calienta a menos de 100 ° C.

El uso de temperaturas relativamente bajas permite procesar la pulpa de material vegetal con el uso de menos energía y por tanto a un coste menor que los métodos conocidos en la técnica que emplean temperaturas más altas. Además, el bajo uso de temperaturas y presiones garantiza que se produzcan un mínimo de nanofibras

de celulosa. Las nanofibras de celulosa afectan la viscosidad de la composición y hacen que sea más difícil rehidratarla después de la deshidratación.

El hidróxido de metal alcalino puede ser hidróxido de sodio. El hidróxido de metal alcalino puede ser hidróxido de potasio. El hidróxido de metal alcalino puede estar en una concentración de al menos 0.5 M.

- 5 Se ha descubierto que el uso de hidróxidos de metales alcalinos, especialmente hidróxido de sodio, en el método mencionado anteriormente, es necesario para eliminar suficiente pectina de las plaquetas de celulosa, lo que permite que los poros dentro de las plaquetas de celulosa se abran y formen así vías adicionales para que las moléculas de agua entren y pasen a través de las plaquetas de celulosa durante la rehidratación. De esta manera, se permite que las plaquetas de celulosa se hinchen durante la rehidratación, lo que da como resultado una mayor viscosidad del medio acuoso dentro del cual se rehidratan las plaquetas de celulosa.

- 10 Preferiblemente, la etapa de homogeneización a bajo cizallamiento se lleva a cabo durante al menos cinco minutos. La etapa de homogeneización a bajo cizallamiento puede ser seguida por una etapa de homogeneización a mayor cizallamiento. Se ha descubierto que es importante homogeneizar a bajo cizallamiento antes de homogeneizar a alto cizallamiento para romper la pulpa en células individuales, que luego se dividen en plaquetas de celulosa. Normalmente, las plaquetas de celulosa así formadas tienen al menos la mitad del tamaño de las células originales. Las plaquetas de celulosa pueden tener un tamaño una quinta parte del de las células originales. Las plaquetas de celulosa pueden tener un tamaño una décima parte del de las células originales.

- 15 Por ejemplo, para células originales que tienen una dimensión principal de 500 μm , las plaquetas de celulosa pueden tener una dimensión principal de 250 μm , 100 μm o 50 μm .

- 20 Normalmente, al menos el 50 % de las plaquetas de celulosa dentro de una composición de plaquetas de celulosa pueden tener una dimensión principal entre 20 y 90 μm . Al menos el 70 % de las plaquetas de celulosa dentro de una composición de plaquetas de celulosa pueden tener una dimensión mayor entre 20 y 90 μm . Preferiblemente, al menos el 50 % de las plaquetas de celulosa dentro de una composición de plaquetas de celulosa tienen una dimensión mayor entre 30 y 80 μm . Más preferiblemente, al menos el 70 % de las plaquetas de celulosa dentro de una composición de plaquetas de celulosa tienen una dimensión mayor entre 30 y 80 μm .

- 25 Preferiblemente, menos del 1 %, o más preferiblemente menos del 0.1 % o menos del 0.01 % en peso seco de la celulosa dentro de la composición está en forma de celulosa microfibrilada. Esto es importante porque la celulosa microfibrilada inhibe sustancialmente la rehidratación.

- 30 Preferiblemente, después de la etapa de prensado, la composición se agrega a un medio acuoso y las plaquetas de celulosa dentro de la composición se rehidratan y se suspenden uniformemente dentro del medio acuoso bajo mezcla de bajo cizallamiento.

- 35 La rehidratación bajo mezclado a bajo cizallamiento garantiza que el coste de energía para rehidratar sea bajo y que las plaquetas de celulosa no se dañen, o que una proporción significativa de las plaquetas de celulosa no se dañen durante el proceso de mezclado.

Descripción de los dibujos

A continuación, se ilustrará un ejemplo de realización de la presente invención con referencia a las siguientes figuras, en las que:

- 40 La figura 1 es un diagrama de flujo del método de producción de una composición de plaquetas de celulosa;
- La figura 2 es una vista lateral de la etapa de prensado de la composición para reducir el contenido de agua mientras se permite que la composición se extienda lateralmente (2b);
- La figura 3 es un diagrama esquemático que muestra las plaquetas de celulosa orientadas aleatoriamente antes del prensado (3a) y que durante el prensado las plaquetas de celulosa se reorientan por si solas (3b);
- 45 La figura 4 es una micrografía electrónica escaneada de la superficie de múltiples plaquetas de celulosa; y
- La figura 5 es un gráfico de la viscosidad en función del cizallamiento.

Descripción detallada de la realización de ejemplo

Con referencia a las figuras 1 a 4, una composición de plaquetas de celulosa de acuerdo con la invención se produce de la siguiente manera.

- 50 Los desechos de hortalizas de raíz, como zanahoria o remolacha azucarera, procedentes de procesos industriales existentes, se procesan para formar una mezcla que tiene una concentración de entre 0.1 % y 10

% de contenido de sólidos en peso (2) en agua. Se añade hidróxido de sodio (NaOH) 0.5 M a la solución, aumentando y manteniendo el pH de la solución a pH 14 (4). La adición de NaOH extrae una proporción significativa de hemicelulosa y la mayor parte de la pectina de la celulosa de las células dentro de la mezcla.

A continuación, la mezcla se calienta a 90 ° C durante cinco horas y se homogeneiza periódicamente durante el período de calentamiento durante un total de una hora con una paleta mezcladora que gira a una tasa de 11 m/s (6), seguido de una homogeneización durante un período de cinco minutos, al final del período de calentamiento, con una paleta mezcladora que gira a una tasa de 30 m/s (8). La homogeneización separa las células a lo largo de la línea de la lámina media y luego rompe las células separadas en plaquetas. Las plaquetas de celulosa resultantes son aproximadamente 10 veces más pequeñas que las células separadas originales.

Luego se filtra la mezcla resultante para eliminar los materiales disueltos hasta un contenido de sólidos de menos del 8 % en peso (10).

Luego se añade a la mezcla (12) Span 20 ("Span" es una marca registrada de Croda International PLC, Goole, Reino Unido), un dispersante que recubre la superficie de las plaquetas de celulosa y evita que se agreguen, lo que permite que se redispersen más fácilmente en medios acuosos.

La composición así formada tiene un contenido de sólidos en peso de aproximadamente 4 a 8 % y forma una pasta espesa. Para reducir aún más el contenido de agua, es necesario prensar la composición (16).

Un pequeño volumen de la composición (18) se coloca entre dos láminas (20) absorbentes que cubren la superficie interior de dos placas (22) metálicas espaciadas. Las láminas absorbentes pueden eliminar el agua del material mediante una acción absorbente a medida que el material se comprime. La placa metálica superior ejerce entonces una baja presión sobre la superficie superior del material (24). Se permite que el material se expanda lateralmente (26) entre las láminas absorbentes a medida que se aplica presión para formar una lámina delgada de material de aproximadamente 2 mm o menos de espesor. A medida que se comprime la composición, el agua es absorbida por las láminas absorbentes, reduciendo así el contenido de agua de la composición.

Se ha descubierto que esto permite que las plaquetas (28) de celulosa dentro del material se reorienten de manera normal a la dirección de la fuerza aplicada dentro de la composición (ver Figura 3b) y, de ese modo, preservan su forma y estructura, reducen la agregación y permiten, por lo tanto, que la composición se redisperse fácilmente dentro de medios acuosos.

Las láminas de material resultantes se cortan luego en trozos pequeños de tamaño adecuado, teniendo cuidado de no comprimir, cortar ni enrollar el material durante el corte, ya que de lo contrario se puede comprometer la porosidad de las plaquetas y su forma plana.

Las composiciones elaboradas que utilizan el método anterior generalmente comprenden hasta un 25 a 35 % de sólidos de plaquetas de celulosa en peso.

En la Figura 4 se muestra la superficie de algunas plaquetas de celulosa múltiples obtenidas mediante el método anterior. En una composición de ejemplo, las plaquetas de celulosa tienen en promedio un diámetro de 50 µm y un espesor de 0.25 µm. Una suspensión de 3 % de sólidos en agua de estas plaquetas de celulosa da como resultado un medio acuoso que exhibe un comportamiento pseudoplástico extremo caracterizado por índices de ley de potencia muy bajos de 0.067 a 0.107. Las plaquetas de celulosa comprenden poros de hasta 0.2 µm de diámetro que permiten que el agua entre en el interior de las plaquetas de celulosa y hacen que las plaquetas de celulosa se hinchen cuando están completamente hidratadas. Las plaquetas de celulosa comprenden un 79 % de celulosa en peso seco, el 21 % restante comprende predominantemente hemicelulosa y una pequeña cantidad (menos del 5 %) de pectina.

Las secciones o fragmentos de celulosa anteriores utilizados como aditivos en la técnica normalmente tienen menos de 0.5 átomos de H disponibles por residuo de glucosa debido a los enlaces de hidrógeno que se forman entre los grupos OH de los residuos de glucosa adyacentes o los residuos de glucosa de las porciones opuestas del fragmento/sección de celulosa. Los enlaces de hidrógeno resultantes impiden que los fragmentos/secciones de celulosa se rehidraten completamente después de la concentración.

Se ha descubierto que los residuos de glucosa de la celulosa dentro de las plaquetas de celulosa tienen un alto número de grupos OH que pueden estar disponibles. Los átomos de plaquetas de celulosa disponibles en la composición del ejemplo anterior son 1.5 átomos de H disponibles por residuo de glucosa.

Un número tan elevado de grupos OH disponibles permite que las plaquetas de celulosa estén altamente hidratadas y permiten un alto grado de funcionalización, según se desea.

A continuación, se describirá un ejemplo de utilización de la composición descrita.

ES 3 028 018 T3

La composición puede usarse como aditivo para un material o formulación para alterar las propiedades existentes del material o formulación, o para proporcionarles propiedades adicionales.

5 Por ejemplo, la composición se puede agregar a una pintura, como una pintura de imprimación epoxi a base de agua, para aumentar la reología de la formulación. A continuación, se presenta un ejemplo de dicha formulación.

Una imprimación epoxi anticorrosiva a base de agua de óxido de hierro rojo se elabora mezclando dos componentes (una resina epoxi y un agente de curado). El primer componente, que contiene la composición de la presente invención, se elabora mediante el siguiente método (las cantidades se dan en la siguiente tabla):

10 La primera parte de la imprimación está hecha de una dispersión de resina epoxi (Beckopox EP 2384w/57WA Epoxy Resin Dispersion, de Cytec Industries Inc. de Nueva Jersey, Estados Unidos) que se mezcla inicialmente bien con agua desionizada, dispersante de pigmentos (dispersante de pigmentos Disperbyk 190, de BYK-Chemie de Wessel, Alemania) y un agente antiespumante (antiespumante Additol VXW-6393, de Cytec Industries).

15 Luego se añaden los pigmentos (óxido de hierro rojo RO-4097 y pigmento anticorrosivo Halox SZP-391, de Halox Pigments de Indiana, Estados Unidos) y otros aditivos (sulfato de bario, de Gammaco, Inc. de Bangkok, Tailandia, wollastonita tratada con wollastocoat 10ES, de Nyco Minerals de Nueva York, Estados Unidos, microesferas cerámicas Zeeosphere 400, de Zeeosphere Ceramics de Los Ángeles, Estados Unidos, y mica molida en agua de malla 325, de Zemex Minerals) y se dispersan hasta obtener una textura de 4 a 5 en la North Score en el calibre de molienda Higman (equivalente a 38.1 a 50.8 µm).

20 Luego se mezcla bien la formulación a 2200 rpm durante aproximadamente 30 minutos con más dispersión de resina epoxi (del mismo tipo que antes), antiespumante y la composición de la presente invención.

A continuación, se añaden a la formulación otros aditivos y agua desionizada (agente humectante de sustrato BYK 348, de BYK-Chemie, y benzoato de amonio CotrolAMB al 10%, de Vertellus, Inc. de Indianápolis, Estados Unidos).

25 El segundo componente se fabrica diluyendo un agente de curado epoxi (Beckopox VEH 2188x/55WA Epoxy Curing Agent, de Cytec Industries) en agua desionizada.

Luego se mezclan el primer y el segundo componente para permitir que la formulación se aplique a un sustrato y se cure para formar un material endurecido, adecuado, por ejemplo, para recubrimientos protectores.

Parte A

Componente	Peso imperial (libras)	volumen (G)	Peso métrico (kg)	volumen (l)
Dispersión de resina epoxi Beckopox EP 2384w/57WA	152.40	16.78	69.13	76.28
Agua desionizada	52.70	6.33	23.90	28.78
Dispersante de pigmentos Disperbyk 190	11.50	1.31	5.22	5.96
Antiespumante Additol VXW-6393	4.00	0.50	1.81	2.27
Óxido de hierro rojo RO-4097	75.00	1.84	34.02	8.36
Pigmento anticorrosivo Halox SZP-391	50.00	2.14	22.68	9.73
Sulfato de bario	100.00	2.73	45.36	12.41
Wollastonita Tratada con 10ES Wollastocoat	150.00	6.20	68.04	28.19
Microesferas de cerámica Zeeosphere 400	101.00	5.05	45.81	22.96
Mica molida en agua de malla 325	7.50	0.32	3.40	1.45
Dispersión de resina epoxi Beckopox EP 2384w/57WA	286.20	31.52	129.82	143.29

ES 3 028 018 T3

Antiespumante Additol VXW-6393	4.00	0.52	1.81	2.36
Modificador de reología Curran(R) thixC70	2.50	0.27	1.13	1.23
Agua desionizada	40.00	4.80	18.14	21.82
Agente humectante de sustrato BYK 348	5.00	0.57	2.27	2.59
Benzoato de amonio AMB 10 % Cotrol	40.00	4.70	18.14	21.37
Total	1081.80	85.58	490.70	389.05

Parte B

Componente	Peso imperial (libras)	volumen (G)	Peso métrico (kg)	volumen (l)
Agente de curado epoxi Beckopox VEH 2188w/55WA	160.8	17.87	72.94	81.24
Agua desionizada	27.7	3.33	12.56	15.14
Agua desionizada	53	6.36	24.04	28.91
Reducción a 80 Unidades de Krebs				
Total	241.5	27.56	109.54	125.29

- 5 El nivel de fibra seca de la composición de la presente invención dentro de la formulación final comprende sólo 0.047 % y, sin embargo, con referencia a la Figura 5, la viscosidad resultante de la formulación con la composición de la invención es aproximadamente un tercio mayor que para una formulación sin ella, a 10 rpm.

- 10 Se ha elaborado una formulación de pintura con una carga mayor de plaquetas de celulosa (mayor que la dada en el ejemplo anterior), lo que proporciona a la pintura la reología requerida y al mismo tiempo imparte una dureza mejorada y una mayor resistencia al agrietamiento durante el secado de la pintura.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende plaquetas de celulosa que comprenden secciones de paredes celulares vegetales de pulpa de material vegetal; en donde las plaquetas de celulosa comprenden al menos 60 % de celulosa en peso seco, menos de 10 % de pectina en peso seco y al menos 5 % de hemicelulosa en peso seco, caracterizado porque las plaquetas de celulosa comprenden al menos 1.0 hidrógeno disponible por residuo de glucosa.
2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición comprende al menos un 12 % de contenido de sólidos de plaquetas de celulosa en peso.
3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde las plaquetas de celulosa comprenden al menos un 70 % de celulosa en peso seco.
4. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las plaquetas de celulosa tienen una dimensión máxima mediana de al menos 10 µm.
5. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las plaquetas de celulosa tienen una dimensión mínima mediana de menos de 1 µm.
6. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las plaquetas de celulosa dentro de la composición forman una suspensión uniforme cuando se añaden a un medio acuoso a partir de sólidos.
7. Un medio acuoso o material sólido que comprende una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 6.
8. Un método para preparar una composición que comprende plaquetas de celulosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, comprendiendo la composición secciones de paredes celulares vegetales, caracterizado porque las plaquetas de celulosa comprenden al menos un 60 % de celulosa en peso seco, menos de un 10 % de pectina en peso seco y al menos un 5 % de hemicelulosa en peso seco, comprendiendo las etapas de:
 - proporcionar una pulpa de material vegetal;
 - tratar la pulpa de material vegetal con al menos hidróxido de metal alcalino 0.1 M, preferiblemente hidróxido de sodio;
 - calentar la pulpa de material vegetal y homogeneizarla a bajo cizallamiento hasta una temperatura de al menos 80 °C y menos de 100 °C;
 - filtrar y luego reducir el contenido de agua de la composición resultante;caracterizado porque prensando la composición, mientras se permite que la composición se expanda lateralmente, para reducir el contenido de agua de la composición.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende prensar la composición, mientras se permite que la composición se expanda lateralmente, a una primera presión durante un período de al menos diez minutos; y luego prensar la composición a una segunda presión más alta; en donde preferiblemente la primera presión bajo la que se presiona la composición es menor de 2 kg/cm².
10. Un método de acuerdo con la reivindicación 8 o la reivindicación 9, en donde el contenido de agua de la composición se reduce mediante absorción.
11. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en donde el hidróxido de metal alcalino es hidróxido de sodio.
12. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en donde después de la etapa de prensado, la composición se añade a un medio acuoso y las plaquetas de celulosa dentro de la composición se rehidratan y se suspenden uniformemente dentro del medio acuoso bajo mezcla de bajo cizallamiento.
13. Uso de una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 como modificador de la viscosidad.
14. Uso de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el uso es como modificador de viscosidad para pinturas a base de agua.

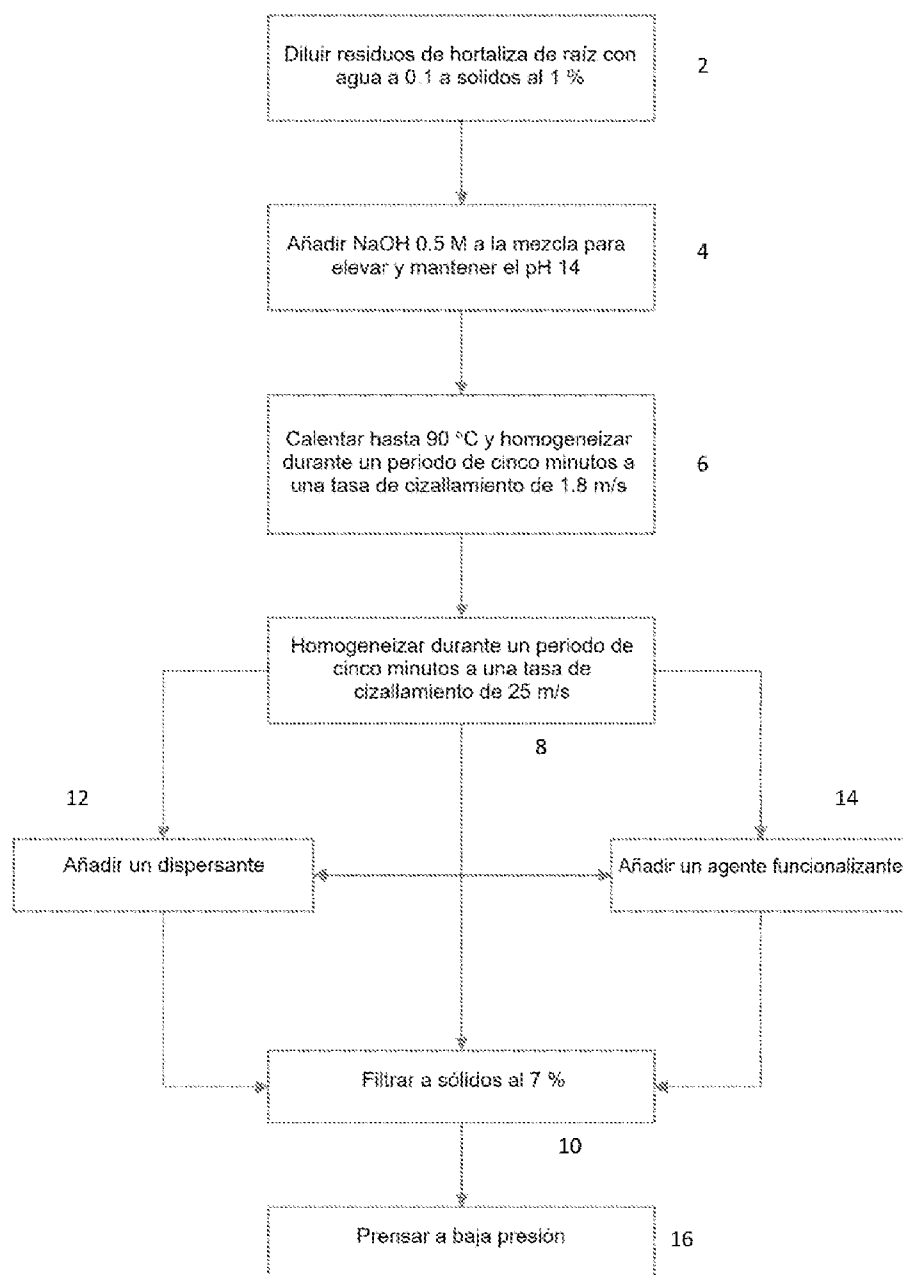


Fig. 1

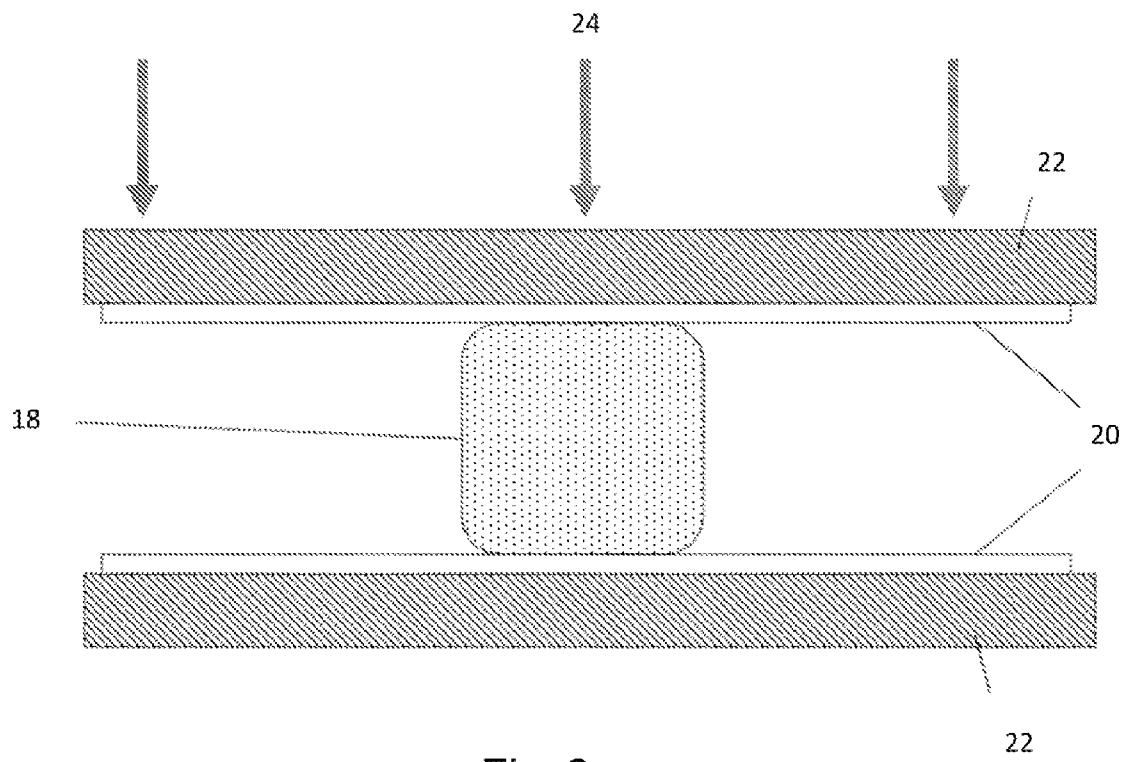


Fig. 2a

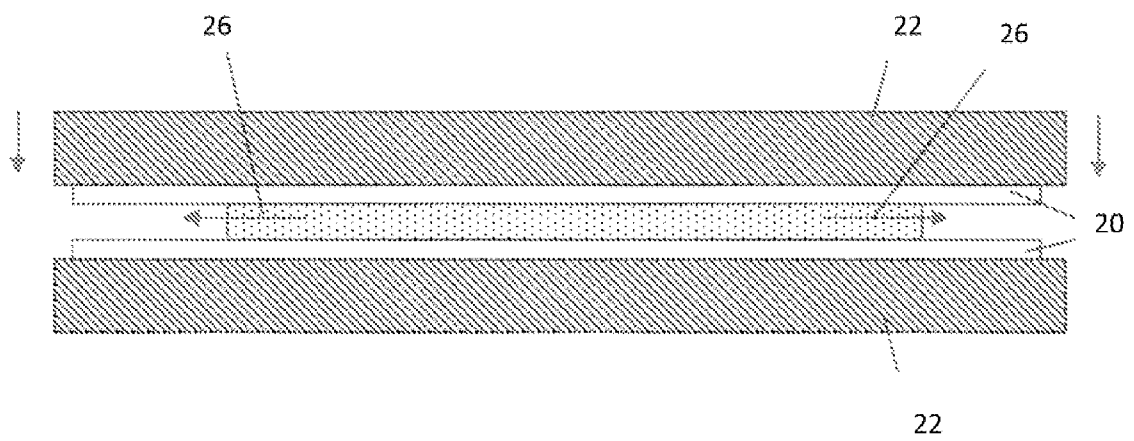


Fig. 2b

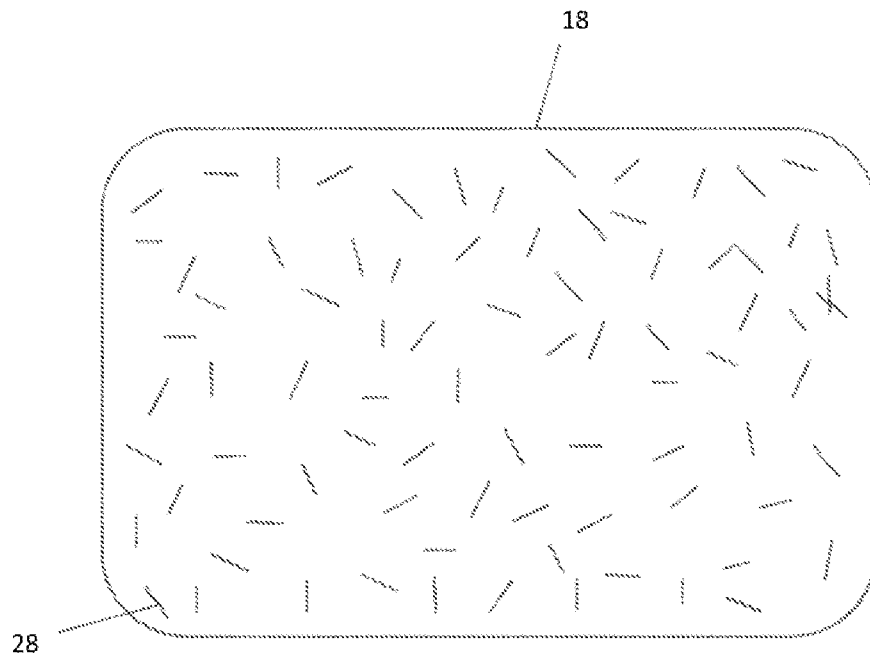


Fig. 3a

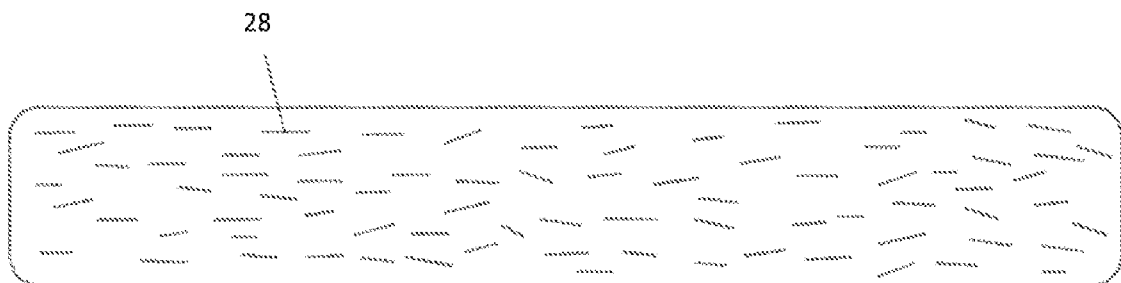


Fig. 3b

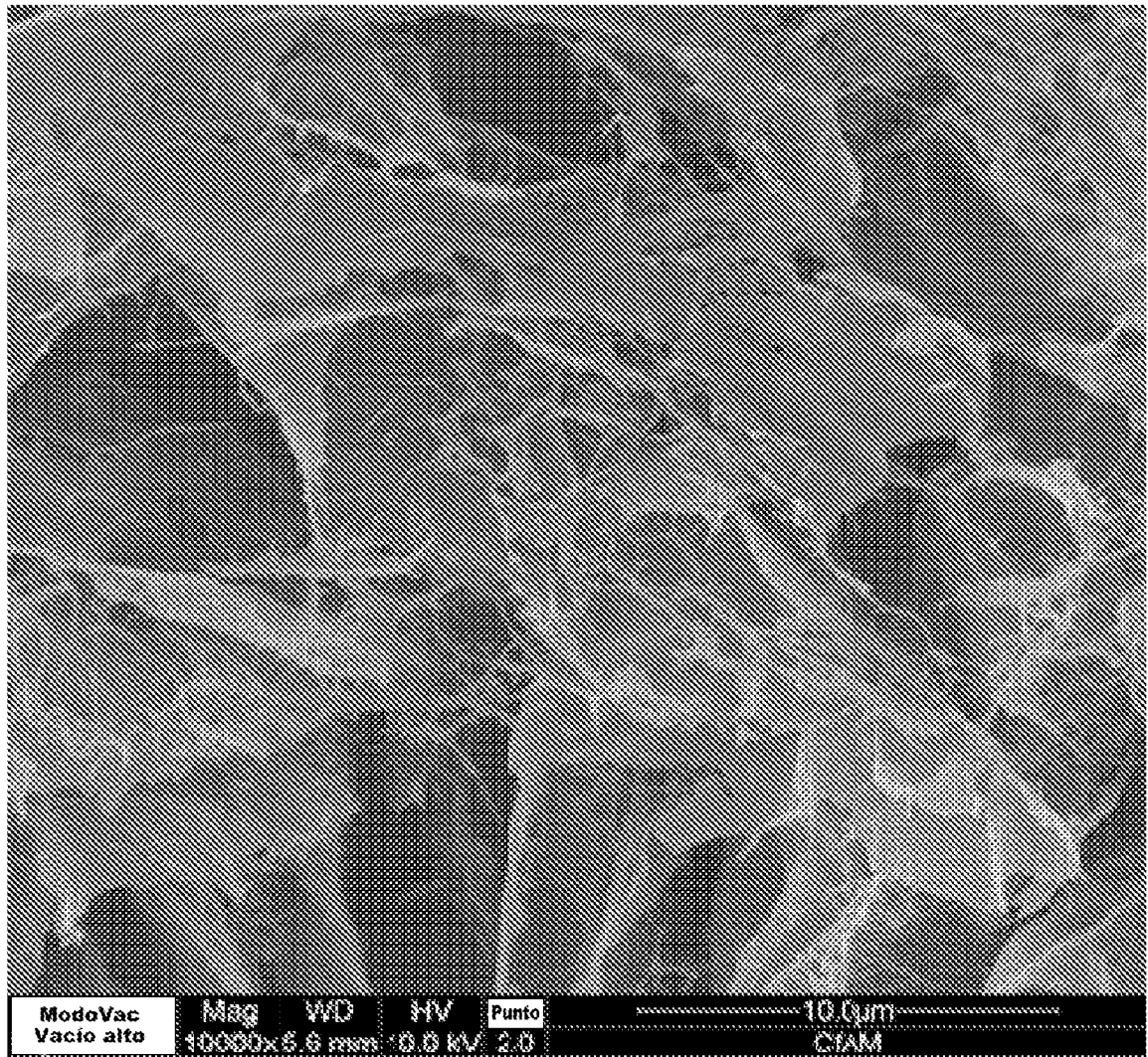


Fig. 4

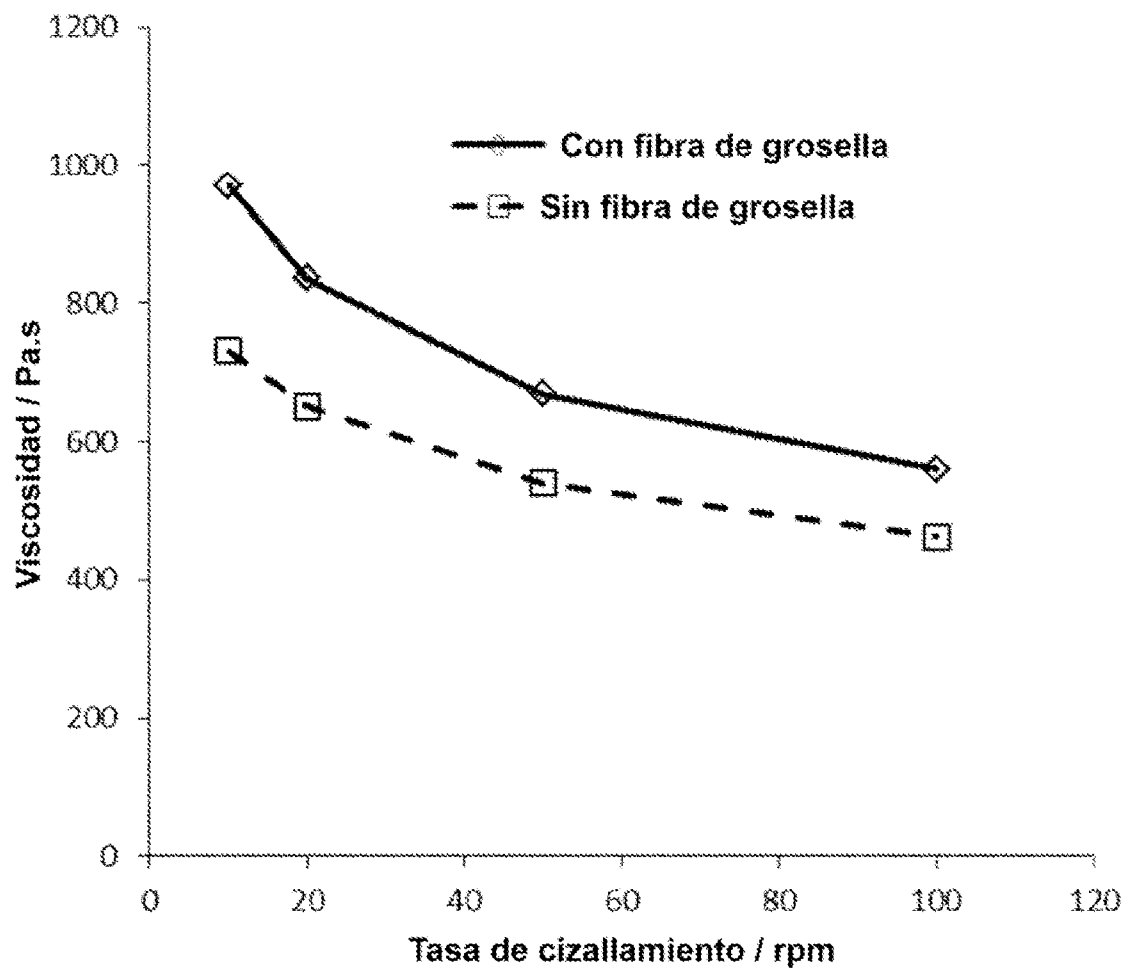


Fig. 5