

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 812 241**

51 Int. Cl.:

D21C 9/00 (2006.01)

D21H 11/18 (2006.01)

D21H 17/67 (2006.01)

C08L 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2011 E 19162026 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2020 EP 3524730**

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

30 Prioridad:

27.04.2010 EP 10161173
04.05.2010 US 34377410 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.03.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

VIDAL GONZÁLEZ, Maria Ester

ES 2 812 241 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

5 Campo de la invención

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

10 Antecedentes de la invención

15 Un material compuesto es, básicamente, una combinación de dos o más materiales, cada uno de los cuales conserva sus propias propiedades distintivas. El material resultante tiene características que no son características de los componentes en su forma aislada. Más comúnmente, los materiales compuestos tienen una fase libre la cual es continua, llamada matriz; y una fase dispersa, no continua, llamada refuerzo. Algunos otros ejemplos de compuestos básicos incluyen hormigón (cemento mezclado con arena y un agregado), hormigón armado (barras de acero en hormigón) y fibra de vidrio (hebras de vidrio en una matriz de resina).

20 Las siguientes son algunas de las razones por las cuales se seleccionan los compuestos para ciertas aplicaciones:

- Alta resistencia en relación con su peso (baja densidad, alta resistencia a la tracción)
- Alta resistencia a la deformación
- Alta resistencia a la tracción a temperaturas elevadas
- Alta tenacidad

25 Típicamente, los materiales de refuerzo son fuertes, mientras que la matriz es generalmente un material dúctil o tenaz. Si el compuesto se diseña y se fabrica correctamente, combina la resistencia del refuerzo con la tenacidad de la matriz para lograr una combinación de propiedades deseables que no están disponibles en ningún material convencional simple. Por ejemplo: los compuestos de polímero/cerámica tienen un módulo mayor que el componente de polímero, pero no son tan frágiles como las cerámicas.

30 Dado que el material de refuerzo es de importancia primordial en el mecanismo de resistencia de un compuesto, es conveniente clasificar los compuestos de acuerdo con las características del refuerzo. Se usan comúnmente las tres categorías siguientes:

- a) "reforzado con fibra", en el que la fibra es el componente principal de soporte de carga.
- b) "reforzado con partículas", en donde la carga es compartida por la matriz y las partículas.
- c) "dispersión reforzada", en donde la matriz es el principal componente de soporte de carga.
- d) "compuestos estructurales", en donde las propiedades dependen de los constituyentes y del diseño geométrico.

45 Generalmente, la resistencia del compuesto depende principalmente de la cantidad, disposición y tipo de refuerzo de fibra (o partículas) en la resina. Además, el compuesto a menudo se formula con rellenos y aditivos que cambian los parámetros de procesamiento o funcionamiento.

50 Los compuestos avanzados utilizan una combinación de resinas y fibras, habitualmente carbono/grafito, kevlar o fibra de vidrio con una resina epoxi. Las fibras proporcionan la alta rigidez, mientras que la matriz de resina polimérica circundante mantiene la estructura unida. El concepto de diseño fundamental de los compuestos es que la fase libre acepte la carga sobre un área de gran superficie y la transfiera al material de refuerzo, el cual puede soportar una carga mayor. Estos materiales se desarrollaron por primera vez para su uso en la industria aeroespacial porque para ciertas aplicaciones tienen una rigidez con relación al peso, o una relación resistencia/peso, mayor que los metales. Esto significa que las piezas metálicas se pueden reemplazar con piezas más livianas fabricadas con compuestos avanzados.

55 Por lo tanto, en la técnica anterior es bien conocido implementar polímeros y similares en compuestos, los cuales, sin embargo, son relativamente caros y poco amigables con el medio ambiente.

60 Además, la adición de rellenos, como se menciona, generalmente requiere un tratamiento de la superficie, lo que implica altos costes de procesamiento.

Por lo tanto, aún existe la necesidad de proporcionar compuestos rentables y amigables con el medio ambiente.

65 Buscando una solución para este objetivo, se investigaron varios materiales, entre otros, celulosa y carbonato de calcio.

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

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

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

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

20 Si el proceso continúa y fractura estas fibrillas en fibrillas cada vez más pequeñas, estas eventualmente se convierten en fragmentos de celulosa o geles nanofibrilares. Dependiendo de cuán lejos se alcance en esta etapa final, algunas nanofibrillas pueden permanecer entre el gel nanofibrilar. La fractura de las fibrillas primarias se puede denominar como "nanofibrilación", donde puede haber una transición suave entre las dos fases. Las fibrillas primarias forman en un ambiente acuoso un gel (red metaestable de fibrillas primarias) que puede denominarse "gel nanofibrilar". Se puede considerar que el gel formado a partir de las nanofibrillas contiene nanocelulosa.

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

30 De la solicitud de patente europea no publicada No. 09 156 703.2, se conocen geles de celulosa nanofibrilar. Sin embargo, no hay enseñanzas con respecto a la formación de materiales compuestos.

Resumen de la invención

35 Ahora se ha descubierto que dichos geles de celulosa se pueden formar en materiales compuestos, los cuales se pueden producir de manera más fácil/rápida mediante la adición de rellenos y/o pigmentos a dichos geles, y dan como resultado una capacidad de funcionamiento mejorada y son más amigables con el medio ambiente en comparación con muchos otros materiales compuestos.

40 Por lo tanto, el problema anterior se resuelve mediante un proceso para la producción de materiales compuestos que comprenden geles de celulosa nanofibrilar, que se caracteriza por las siguientes etapas:

- a) suministrar las fibras de celulosa;
- b) proporcionar al menos un relleno y/o un pigmento;
- 45 c) combinar las fibras de celulosa de la etapa a) y el al menos un relleno y/o pigmento de la etapa b);
- d) fibrilar las fibras de celulosa en presencia de al menos un relleno y/o un pigmento hasta que se forme un gel;
- e) proporcionar al menos un relleno y/o un pigmento adicional;
- f) combinar el gel de la etapa d) con el al menos un relleno y/o un pigmento adicional de la etapa e).

50 Descripción detallada de la invención

Celulosa nanofibrilar en el contexto de la presente invención significa fibras que se fracturan al menos parcialmente en fibrillas primarias. Si estas fibrillas primarias están en un ambiente acuoso, se forma un gel (red metaestable de fibrillas primarias consideradas en el límite de finura como esencialmente nanocelulosa), el cual se designa como "gel nanofibrilar", en el que hay una transición suave entre nano fibras y gel nanofibrilar, que comprende geles nanofibrilares que contienen un grado variable de nanofibrillas, todos comprendidos por el término geles de celulosa nanofibrilar según la presente invención.

60 A este respecto, fibrilar, en el contexto de la presente invención, significa cualquier proceso que fracture predominantemente las fibras y las fibrillas a lo largo de su eje longitudinal, lo que resulta en la disminución del diámetro de las fibras y las fibrillas, respectivamente.

65 De acuerdo con el proceso de la presente invención, la fibrilación de fibras de celulosa en presencia de al menos un relleno y/o pigmento proporciona un gel de celulosa nanofibrilar. La fibrilación se realiza hasta que se forma el gel, en el que la formación del gel se verifica mediante el control de la viscosidad en función de la velocidad de cizallamiento. Al aumentar gradualmente la velocidad de cizallamiento, se obtiene una cierta curva que refleja una

disminución de la viscosidad. Si, posteriormente, la velocidad de cizallamiento se reduce gradualmente, la viscosidad aumenta nuevamente, pero los valores correspondientes en al menos parte del intervalo de velocidad de cizallamiento a medida que el cizallamiento se acerca a cero son más bajos que cuando aumenta la velocidad de cizallamiento, expresada gráficamente por una manifiesta histéresis cuando se traza la viscosidad contra la velocidad de cizallamiento. Tan pronto como se observa este comportamiento, se forma un gel de celulosa nanofibrilar según la presente invención. Más detalles con respecto a la producción del gel de celulosa nanofibrilar se pueden obtener de la solicitud de patente europea no publicada No. 09 156 703.

Las fibras de celulosa que pueden usarse en el proceso de la presente invención pueden estar contenidas en pulpas naturales, químicas, mecánicas, quimiomecánicas, o termomecánicas. Especialmente útiles son las pulpas seleccionadas del grupo que comprende pulpa de eucalipto, pulpa de abeto, pulpa de pino, pulpa de haya, pulpa de cáñamo, pulpa de algodón, pulpa de bambú, bagazo y mezclas de las mismas. En una modalidad, toda o parte de esta fibra de celulosa puede obtenerse a partir de una etapa de reciclado de un material que comprende fibras de celulosa. Por lo tanto, la pulpa puede ser también pulpa reciclada y/o destintada.

El tamaño de las fibras de celulosa en principio no es crítico. En la presente invención generalmente son útiles todas las fibras disponibles comercialmente y procesables en el dispositivo utilizado para su fibrilación. Dependiendo de su origen, las fibras de celulosa pueden tener una longitud de 50 mm a 0,1 μm . Dichas fibras, así como las que tienen una longitud preferiblemente de 20 mm a 0,5 μm , más preferiblemente de 10 mm a 1 mm, y típicamente de 2 a 5 mm, pueden usarse ventajosamente en la presente invención, en la que además pueden ser útiles fibras más largas o más cortas.

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

Al menos un relleno y/o pigmento de las etapas b) y e) se seleccionan independientemente del grupo que comprende carbonato de calcio precipitado (PCC); carbonato de calcio natural triturado (CCG); carbonato de calcio superficialmente modificado; dolomita; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satinado; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos; y mezclas de los mismos.

Se prefiere especialmente el carbonato de calcio precipitado, que puede tener una estructura cristalina vaterítica, calcítica o aragonítica, y/o carbonato de calcio natural triturado, que puede seleccionarse de mármol, piedra caliza y/o tiza.

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

El relleno(s) y/o pigmento(s) pueden proporcionarse en forma de polvo, aunque se adicionan preferiblemente en forma de suspensión, tal como una suspensión acuosa. En este caso, el contenido de sólidos de la suspensión no es crítico siempre que sea un líquido bombeable.

En una modalidad preferida, las partículas de relleno y/o pigmento de la etapa b) tienen una mediana de tamaño 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 más preferiblemente de 0,7 a 3,2 μm , por ejemplo, 2 μm .

Para la determinación de la mediana del tamaño de partícula d_{50} por peso, para las partículas que tienen una d_{50} mayor que 0,5 mm, se usó un dispositivo Sedigraph 5100 de la compañía Micromeritics, EE. UU. La medición se realizó en una solución acuosa de 0,1 % en peso de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Las muestras se dispersaron usando un agitador de alta velocidad y ultrasonido. Para la determinación de la mediana del tamaño de partícula por volumen para partículas que tienen una $d_{50} \leq 500$ nm, se usó un Malvern Zetasizer Nano ZS de la compañía Malvern, Reino Unido. La medición se realizó en una solución acuosa de 0,1 % en peso de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Las muestras se dispersaron usando un agitador de alta velocidad y ultrasonido.

Ha resultado especialmente ventajoso, si el relleno(s) y/o pigmento(s) adicionado(s) en la etapa e) es un producto bastante fino en términos del tamaño de partícula, y especialmente preferible si comprende al menos una fracción de partículas que tienen una mediana del diámetro d_{50} en el intervalo de nanómetros, contrario a los pigmentos y/o rellenos usados en la formación del gel, que son bastante gruesos.

Por lo tanto, se prefiere también que las partículas de relleno y/o pigmento de la etapa e) tengan una mediana de tamaño 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 más preferiblemente de 0,2 a 0,5 μm , por ejemplo, 0,3 μm , en donde el tamaño de partícula se determina como se mencionó anteriormente.

- 5 El relleno(s) y/o pigmento(s) puede estar asociados con agentes dispersantes tales como los seleccionados del grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de ácidos policarboxílicos 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, acrilamida o ésteres acrílicos tales como metacrilato de metilo, o mezclas de los mismos; polifosfatos alcalinos, ácidos fosfónico, cítrico y tartárico y sus sales o sus ésteres; o mezclas de los mismos.
- 10 La combinación de fibras y al menos un relleno y o pigmento de las etapas b) y/o e) se puede llevar a cabo adicionando el relleno y/o pigmento a las fibras en una o varias etapas. Además, las fibras se pueden adicionar al relleno y/o pigmento en una o varias etapas. El relleno y/o el pigmento de la etapa b), así como las fibras se pueden adicionar completamente o en porciones antes o durante la etapa de fibrilación. Sin embargo, se prefiere la adición antes de la fibrilación.
- 15 Durante el proceso de fibrilación, puede cambiar el tamaño del relleno(s) y/o pigmento(s), así como el tamaño de las fibras.
- 20 Preferiblemente, la relación en peso de fibras al relleno(s) y/o pigmento(s) de la etapa b) sobre la base del peso seco es de 1:33 a 10:1, más preferiblemente de 1:10 a 7:1, incluso más preferiblemente de 1:5 a 5:1, típicamente de 1:3 a 3:1, especialmente de 1:2 a 2:1 y más preferiblemente de 1:1,5 a 1,5:1, por ejemplo 1:1.
- 25 La dosificación del relleno y/o pigmento en la etapa b) puede ser crítica. Si hay demasiado relleno y/o pigmento, esto puede influir en la formación del gel. Por lo tanto, si no se observa formación de gel en una combinación específica, podría ser necesario reducir la cantidad de relleno y/o pigmento.
- 30 Además, en una modalidad, la combinación se almacena durante 2 a 12 horas, preferiblemente de 3 a 10 horas, más preferiblemente de 4 a 8 horas, por ejemplo, 6 horas, antes de fibrilarla, ya que esto idealmente produce el hinchamiento de las fibras facilitando la fibrilación.
- 35 El hinchamiento de la fibra se puede facilitar mediante el almacenamiento a un pH elevado, así como mediante la adición de disolventes de celulosa como, por ejemplo, etilendiamina de cobre (II), tartrato de hierro-sodio o clorolítio/dimetilacetamina, o mediante cualquier otro método conocido en la técnica.
- 40 La fibrilación se lleva a cabo mediante cualquier dispositivo útil para ello. Preferiblemente el dispositivo es un homogeneizador. Además, puede ser una trituradora de fricción ultra fina, como una Supermasscolloider de Masuko Sangyo Co. Ltd, Japón o una como la descrita en los documentos US 6,214,163 o US 6,183,596.
- 45 Para su uso en la presente invención es adecuado cualquier homogeneizador disponible comercialmente, especialmente homogeneizadores de alta presión, en donde las suspensiones se presionan a alta presión a través de una abertura restringida, la cual puede comprender una válvula y se descargan desde la abertura restringida a alta presión contra una superficie de impacto dura directamente en frente de la abertura restringida. La presión puede ser generada por una bomba tal como una bomba de pistón y la superficie de impacto puede comprender un anillo de impacto que se extiende alrededor de la abertura de la válvula anular. Un ejemplo de un homogeneizador que puede usarse en la presente invención es Ariete NS2006L de GEA Niro Soavi. Sin embargo, entre otros, se pueden usar también homogeneizadores como los de la serie APV Gaulin, la serie HST HL o la serie Alfa Laval SHL.
- 50 Además, dispositivos tales como trituradoras de fricción ultrafinas, por ejemplo, una Supermasscolloider, pueden usarse ventajosamente en la presente invención.
- 55 Además, se prefiere que la relación en peso de las fibras con relación al relleno y/o pigmento de la etapa e) basado en peso seco sea de 1:9 a 99:1, preferiblemente de 1:3 a 9:1, más preferiblemente de 1:2 a 3:1, por ejemplo, 2:1.
- 60 Con respecto al contenido total de relleno y/o pigmento, se prefiere especialmente que el relleno y/o pigmento de las etapas b) y e) estén presentes en una cantidad de 10 % en peso a 95 % en peso, preferiblemente de 15 % en peso a 90 % en peso, más preferiblemente de 20 a 75 % en peso, incluso más preferiblemente de 25 % en peso a 67 % en peso, especialmente de 33 a 50 % en peso en base al peso seco del material compuesto.
- 65 La combinación del gel de la etapa d) con al menos otro relleno y/o pigmento adicional de la etapa e) se puede llevar a cabo simplemente mezclando la combinación, por ejemplo, por medio de una espátula. Además, puede ser ventajoso mezclar los componentes por medio de un agitador con un disco de disolución montado.
- Posteriormente, la combinación resultante puede ser deshidratada. A este respecto, generalmente puede usarse cualquier método de deshidratación comúnmente usado conocido por un experto en la técnica, tal como, por ejemplo, secado por calor, secado a presión, secado al vacío, liofilización o secado en condiciones supercríticas. La etapa de deshidratación puede llevarse a cabo en dispositivos bien conocidos tal como en una prensa de filtro, por ejemplo, como se describe en los Ejemplos. Generalmente, se pueden aplicar otros métodos que son bien conocidos en el campo del moldeo de sistemas acuosos para obtener los compuestos de la invención.

El uso de los geles de celulosa nanofibrilar como se definió anteriormente para la producción de un material compuesto compactado es un aspecto adicional de la invención, en el que el gel se combina con al menos un relleno y/o pigmento adicional y la combinación resultante se deshidrata como se describió en detalle anteriormente.

5 Otro aspecto de la presente invención es el material compuesto obtenido mediante el proceso según la invención, o mediante el uso de geles de celulosa nanofibrilares para la producción del material compuesto como se menciona.

10 El material compuesto se puede usar ventajosamente en aplicaciones como plásticos, pinturas, caucho, hormigón, cerámica, paneles, carcasas, láminas, películas, recubrimientos, perfiles de extrusión, adhesivos, alimentos o en aplicaciones para cicatrización de heridas, y puede reemplazar fácilmente ciertos materiales como los plásticos usados, por ejemplo, como materiales de construcción, embalajes, etc.

Ejemplos

- 15 **Material**
- OC-GCC: Omyacarb® 10-AV disponible de Omya AG; Polvo fino de carbonato de calcio fabricado a partir de mármol blanco de alta pureza; la mediana del tamaño de partícula d_{50} por peso es de 10 μm medida por Malvern Mastersizer X.
- 20 HO-ME: Hydrocarb® HO - ME disponible de Omya AG; Carbonato de calcio natural seleccionado y triturado (mármol), microcristalino, forma de partícula romboédrica de alta finura en forma de una suspensión predispersada (contenido de sólidos 62 % en peso); la mediana del tamaño de partícula d_{50} por peso es 0,8 μm medido por Sedigraph 5100.
- Nano-GCC: Carbonato de calcio natural triturado (mármol de Vermont); suspensión dispersa (contenido de sólidos 50 % en peso); la mediana del tamaño de partícula por volumen es d_{50} de 246 nm medido por Malvern Zetasizer Nano ZS.
- 25 Pulpa: Pulpa de eucalipto con 25 °SR.

Formación de gel

30 Se cortaron en pedazos 120 g de pulpa de eucalipto en forma de láminas secas y se mezclaron con 5880 g de agua corriente y se adicionó la cantidad respectiva de OC-GCC (ver Tabla 1). La mezcla resultante se agitó durante al menos 15 minutos usando un Pendraulik (disco de disolución) a 4000 rpm. El contenido fibrilar de las formulaciones fue de 3 % en peso.

35 Las mezclas resultantes se fibrilaron posteriormente en una trituradora de fricción ultrafina (Supermasscolloider de Masuko Sangyo Co. Ltd, Japón (Modelo MKCA 6-2) en pasadas individuales a través de un "espacio" de -50 μm (punto dinámico 0) 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.

45 Las piedras de trituración eran de carburo de silicio con un grano de clase 46 (tamaño de grano 297 – 420 μm).

Tabla 1: Composición y características del gel usado para formulaciones compactas

50

Muestra	Piezas de CCG en fibras de pulpa [seco/seco]	Entrada de energía [MWh/dmt]	Viscosidad Brofield a 2 % en peso de contenido de sólidos [MPa·s]
1	1	5,38	1612

55

Producción de formulaciones

60 Para obtener y probar los compactos de los geles nanocelulósicos, se produjeron las siguientes formulaciones para la producción de muestras de acuerdo con la Tabla 2.

Tabla 2: Composición de las formulaciones compactas

5

10

15

20

Muestra	CCG en la formulación de gel [partes secas sobre fibras secas] (% en peso sobre la formulación total)	GCC adicional [partes secas en fibras secas] (% en peso en la formulación total)	CCG 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 (disp.))	1 p (25 % en peso)	2p HO-ME (50 % en peso)	3p (75 % en peso)

25

El gel de la muestra 1 se mezcló con la cantidad correspondiente de CCG adicional como se menciona en la Tabla 2 y se mezcló manualmente con una espátula.

30

Posteriormente, las formulaciones se colocaron en una prensa de filtro pequeña (papel de filtro de Whatman Schleicher & Schuell, 589/2, cinta blanca; prensa de filtro: prensa de filtro Fann, serie 3000, Fann Instrument Company, Houston, Texas, EE. UU.) en cantidades tales que se logre un espesor final de la muestra de aproximadamente 3 mm (calculado mediante densidades). Se colocó un disco de PMMA (espesor: 10 mm, diámetro: 78 mm (que se ajusta al diámetro interno de la prensa de filtro) en la parte superior de la formulación, la cual nuevamente se cubrió con material adicional de la misma formulación (alrededor del 10-20 % en peso de la cantidad de formulación ya presente).

35

La prensa de filtro se cerró y se aplicó el siguiente perfil de presión:

15 min a 1 bar,
120 min a 4 bar,
45 min a 6 bar.

40

Posteriormente, el disco "semiseco" (contenido de sólidos: aproximadamente 50 % en peso) se sacó de la prensa de filtro y se cortó en cinco rectángulos idénticos (40 mm x 10 mm). Estos rectángulos se colocaron entre dos papeles de filtro y dos placas de aluminio pesadas con bolas de acero (aproximadamente 3000 g), y se secaron en un horno a aproximadamente 80 °C durante la noche.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de materiales compuestos que comprenden geles de celulosa nanofibrilar a partir de pulpa reciclada y/o destintada, caracterizado por las etapas de:
 - a) proporcionar fibras de celulosa en forma de pulpa reciclada y/o destintada;
 - b) proporcionar al menos un relleno y/o un pigmento;
 - c) combinar las fibras de celulosa de la etapa a) y el al menos un relleno y/o pigmento de la etapa b);
 - d) fibrilar las fibras de celulosa en un ambiente acuoso en presencia del al menos un relleno y/o pigmento hasta que se forme un gel de celulosa nanofibrilar, en el que la formación del gel se verifica mediante el control de la viscosidad de la mezcla en dependencia de la velocidad de cizallamiento, en el que la disminución de la viscosidad de la mezcla al aumentar gradualmente la velocidad de cizallamiento es más intensa que el aumento de viscosidad correspondiente a la reducción gradual posterior de la velocidad de cizallamiento sobre al menos parte del intervalo de la velocidad de cizallamiento a medida que el cizallamiento se aproxima a cero;
 - e) proporcionar al menos un relleno y/o un pigmento adicional;
 - f) combinar el gel de la etapa d) con el al menos un relleno y/o un pigmento adicional de la etapa e).
2. El proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque la combinación de la etapa f) se deshidrata en la etapa de deshidratación g).
3. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las fibras de celulosa se proporcionan en forma de suspensión, preferiblemente con un contenido de sólidos de 0,2 a 35 % en peso, más preferiblemente 0,25 a 10 % en peso, incluso más preferiblemente 0,5 a 5 % en peso, especialmente 1 a 4 % en peso, más preferiblemente de 1,3 a 3 % en peso, por ejemplo, 1,5 % en peso.
4. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el relleno(s) y/o pigmento (s) de las etapas b) y e) se selecciona independientemente del grupo que comprende carbonato de calcio precipitado (PCC); carbonato de calcio superficialmente modificado; carbonato de calcio natural triturado (PCC), dolomita; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satinado; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos; y mezclas de los mismos; y preferiblemente se selecciona del grupo de carbonato de calcio precipitado que tiene una estructura cristalina vaterítica, calcítica o aragonítica, especialmente carbonato de calcio precipitado prismático, escalenohédrico o romboédrico discreto ultrafino; carbonato de calcio natural triturado seleccionado de mármol, piedra caliza y/o tiza; y mezclas de los mismos.
5. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las partículas de relleno y/o pigmento de la etapa b) tienen una mediana de tamaño 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 más preferiblemente de 0,7 a 3,2 μm , por ejemplo, 2 μm .
6. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el relleno y/o pigmento de las etapas b) y/o e) está asociado con agentes dispersantes seleccionados del grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de ácidos policarboxílicos 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, acrilamida o ésteres acrílicos tales como metacrilato de metilo, o mezclas de los mismos; polifosfatos alcalinos, ácidos fosfónico, cítrico y tartárico y sales o ésteres de los mismos; o mezcla de los mismos.
7. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la combinación de fibras y de al menos un relleno y/o pigmento de las etapas b) y/o e) se lleva a cabo mediante la adición del relleno y/o pigmento a las fibras, o las fibras al relleno y/o pigmento, en una o varias etapas.
8. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el relleno y/o pigmento de la etapa b) y/o las fibras se adicionan completamente o en porciones antes o durante la etapa de fibrilación (d), preferiblemente antes de la etapa de fibrilación (d).
9. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación en peso de fibras a relleno y/o pigmento de la etapa b) sobre la base de peso seco es de 1:33 a 10:1, más preferiblemente de 1:10 a 7:1, incluso más preferiblemente 1:5 a 5:1, típicamente 1:3 a 3:1, especialmente 1:2 a 2:1 y más preferiblemente 1:1,5 a 1,5:1, por ejemplo 1:1.
10. El proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la fibrilación se lleva a cabo mediante un homogeneizador o una trituradora de fricción ultra fina.

ES 2 812 241 T3

11. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación en peso de fibras a relleno y/o pigmento de la etapa e) sobre la base de peso seco es de 1:9 a 99:1, preferiblemente de 1:3 a 9:1, más preferiblemente de 1:2 a 3:1, por ejemplo, 2:1.
- 5 12. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el contenido total de relleno y/o pigmento de las etapas b) y e) sobre la base de peso seco del material compuesto es de 10 % en peso a 95 % en peso, preferiblemente de 15 % en peso a 90 % en peso, más preferiblemente de 20 a 75 % en peso, incluso más preferiblemente de 25 % en peso a 67 % en peso, especialmente de 33 a 50 % en peso.
- 10 13. El uso de un gel de celulosa nanofibrilar, como se define en la reivindicación 1, para la producción de un material compuesto en el que después de combinar el gel con al menos un relleno y/ pigmento adicional esta combinación se somete a deshidratación.
- 15 14. Un material compuesto obtenido por el proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 o el uso según la reivindicación 13.
- 20 15. El uso del material compuesto según la reivindicación 14 en aplicaciones tales como en plásticos, por ejemplo, como material de construcción o de embalaje, pinturas, caucho, hormigón, cerámica, paneles, carcasas, láminas, películas, recubrimientos, perfiles de extrusión, adhesivos, alimentos o en aplicaciones para cicatrización de heridas.