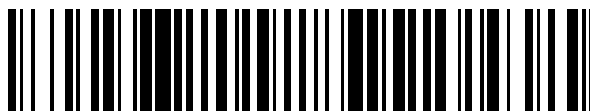


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 090**

51 Int. Cl.:

**C08J 3/00** (2006.01)

**C08J 3/075** (2006.01)

**D21B 1/04** (2006.01)

**D21B 1/30** (2006.01)

**D21C 9/00** (2006.01)

**D01F 2/02** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2009** **E 09156703 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.08.2014** **EP 2236545**

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

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**03.12.2014**

73 Titular/es:

**OMYA DEVELOPMENT AG (100.0%)**  
**BASLERSTRASSE 42**  
**4665 OFTRINGEN, CH**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 524 090 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Proceso para la producción de geles de celulosa nanofibrilar

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

- 5 La celulosa es el componente estructural de la pared celular primaria de plantas verdes, y es el compuesto orgánico más común en el planeta Tierra. Es de gran interés en muchas aplicaciones e industrias.

10 La celulosa es el principal constituyente del papel y el cartón, y de productos textiles elaborados a partir de algodón, lino, y otras fibras de plantas. La celulosa puede convertirse en celofán, una película delgada transparente, y en rayón, una importante fibra que se ha utilizado para productos textiles desde comienzos del siglo XX. Tanto el celofán como el rayón se conocen como "fibras de celulosa regeneradas".

Las fibras de celulosa también se usan en la filtración de líquidos, a fin de crear un lecho de filtro de material inerte. La celulosa se usa, asimismo, en la elaboración de esponjas hidrofílicas y altamente absorbentes.

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

20 La pulpa de celulosa como materia prima se procesa a partir de madera o de los tallos de plantas tales como cáñamo, lino y abacá. Las fibras de la pulpa están formadas principalmente por celulosa y otros componentes orgánicos (hemicelulosa y lignina). Las macromoléculas de celulosa (compuestas por 1-4 moléculas de  $\beta$ -D-glucosa ligadas glicosídicas) están ligadas por enlaces de hidrógeno de manera que forman lo que se denomina fibrilla primaria (micela), que tiene dominios cristalinos y amorfos. Varias fibrillas primarias (alrededor de 55) forman lo que se denominada microfibrilla. Alrededor de 250 de estas microfibrillas forman una fibrilla.

Las fibrillas se disponen en diferentes capas (que pueden contener lignina y/o hemicelulosa), de modo que forman una fibra. Las fibras individuales están ligadas también por lignina.

25 Las pulpas utilizadas en la fabricación de papel a menudo se obtienen mediante la molienda de la madera y un procesamiento opcional de calor y química, a fin de eliminar los compuestos indeseados de las fibras celulósicas.

30 Las fibras se muelen y se cortan hasta una cierta finura (de acuerdo con las propiedades deseadas). La molienda de las fibras se logra con un refinador (tal como un molino de rotor-estátor cónico o refinadores de disco o de doble disco). El refinador además fibrilla las fibras sobre la superficie, lo que significa que algunas fibrillas son parcialmente arrancadas desde la superficie de la fibra. Esto conduce a una mejor retención de pigmentos, y con frecuencia, una mejor adhesión a pigmentos, que pueden agregarse en la producción de papel, y además, a un mejor potencial de enlace de hidrógeno entre las fibras del papel. Esto logra mejores propiedades mecánicas. Un efecto secundario, además, es que el papel se torna más denso y más transparente, debido a una pérdida de dispersión de luz a medida que el tamaño de los centros de dispersión se aleja del óptimo aceptado de la mitad de longitud de onda de luz (papel cristal y papel impermeable a la grasa).

35 Cuando las fibras son refinadas bajo energía aplicada, son fibriladas a medida que las paredes celulares se rompen y se desgarran en tiras adheridas, es decir, en fibrillas. Si esta rotura se continúa para separar las fibrillas del cuerpo de la fibra, libera las fibrillas. La rotura de las fibras en microfibrillas se denomina "microfibrilación". Este proceso puede continuarse hasta que ya no quedan fibras, y solo quedan fibrillas de tamaño (espesor) nanométrico.

40 Si el proceso avanza y descompone estas fibrillas hasta fibrillas cada vez más pequeñas, finalmente, estas se tornan fragmentos de celulosa o nanogel. De acuerdo con la duración de esta última etapa, algunas nanofibrillas pueden permanecer entre el gel de nanofibrillas. La descomposición hasta fibrillas primarias puede denominarse "nanofibrilación", donde puede haber una transición suave entre los dos regímenes. Las fibrillas primarias forman, en un entorno acuoso, un gel (una red metaestable de fibrillas primarias) que puede denominarse "gel nanofibrilar". Puede considerarse que el gel formado a partir de las nanofibrillas contiene nanocelulosa.

45 Los geles nanofibrilares son convenientes, ya que, habitualmente, contienen fibrillas muy finas, que se considera están constituidas, en parte, por nanocelulosa, y muestran un potencial de unión más fuerte a sí mismas, o a cualquier otro material presente, que las fibrillas que no son tan finas o que no exhiben estructura nanocelulósica.

50 Sin embargo, la finura que puede lograrse con refinadores convencionales es limitada. Además, una cantidad de otros aparatos para la descomposición de partículas no son capaces de descomponer las fibras de celulosa en nanofibrillas, tales como los mullidores mencionados en el documento US 2001/0045264, que solo pueden separar

entre sí fracciones de fibras de tamaño determinado.

Asimismo, en el documento WO 02/090651, se describe un método para el reciclado de desechos de pulpa generados durante la fabricación de papel, cartulina o cartón, donde los desechos más limpios que contienen, entre otras cosas, fibras, pigmentos y/o fibras, se muelen hasta un cierto tamaño de grano por molinos de bolas. Sin embargo, no se hace mención de la fibrilación de las fibras presentes, menos aún, de la fibrilación hasta nanofibrillas, o de un gel de celulosa nanofibrilar.

Si se desea la descomposición adicional de las fibras en fibrillas, o aun en moléculas de celulosa, se necesitan otros métodos.

Por ejemplo, en el documento US 4.374.702, se describe un proceso para la preparación de celulosa microfibrilada, que comprende el pase de una suspensión líquida de celulosa fibrosa, a través de un homogeneizador de alta presión que tiene un orificio de diámetro pequeño en el cual la suspensión se somete a una caída de presión de por lo menos 21 MPa (3000 psi), y una acción de corte de alta velocidad seguida de un impacto desacelerador de alta velocidad contra una superficie sólida; la repetición del pase de dicha suspensión a través del orificio hasta que dicha suspensión de celulosa se torna una suspensión sustancialmente estable; donde dicho proceso convierte dicha celulosa en celulosa microfibrilada sin cambio químico sustancial del material inicial de celulosa. No se menciona un gel de celulosa nanofibrilar.

El documento US 6.183.596 B1 revela un proceso para la producción de celulosa supermicrofibrilada, mediante el pase de una suspensión de una pulpa previamente batida, a través de un aparato de fricción que tiene dos o más trituradores dispuestos de manera que pueden frotarse juntos a fin de microfibrilar la pulpa para obtener celulosa microfibrilada, y adicionalmente supermicrofibrilar la celulosa microfibrilada obtenida con un homogeneizador de alta presión a fin de lograr la celulosa supermicrofibrilada. Sin embargo, no hay mención de un gel de celulosa nanofibrilar.

Asimismo, pueden usarse trituradores de fricción ultrafinos, donde el triturador reduce las fibras hasta finos por medio del corte mecánico (por ejemplo, el documento US 6.214.163 B1), lo que, sin embargo, no conduce automáticamente a un gel de celulosa nanofibrilar.

La producción mecánica de celulosa nanofibrilar no es trivial. Por ejemplo, se presenta el problema de una creciente viscosidad durante el proceso de fibrilación, lo que puede detener el proceso por completo o aumentar la energía específica necesaria.

Por lo tanto, existe aún la necesidad de un proceso para la producción de geles de celulosa nanofibrilar, que no solo sea llevado a cabo con facilidad, sino que, además, sea eficiente desde el punto de vista energético.

Un objetivo de la presente invención consiste en proporcionar dicho proceso para la producción de geles de celulosa nanofibrilar.

Ahora se ha hallado que puede obtenerse una disminución de la viscosidad y, por tanto, un gel de celulosa nanofibrilar estable, mediante la adición y el procesamiento conjunto de ciertos rellenos y/o pigmentos a la pulpa que contiene fibra de celulosa.

Por lo tanto, el problema anterior se resuelve por el proceso para la producción de geles de celulosa nanofibrilar de la presente invención.

Este proceso se caracteriza por las siguientes etapas:

- (a) la provisión de fibras de celulosa;
- (b) la provisión de por lo menos un relleno y/o pigmento;
- (c) la combinación de las fibras de celulosa y uno o más rellenos y/o pigmentos;
- (d) la fibrilación de las fibras de celulosa en presencia de por lo menos un relleno y/o pigmento, hasta que no queden fibras, y se forme un gel solo de fibrillas primarias en un entorno acuoso, donde la formación del gel se verifica mediante el control de la viscosidad de la mezcla dependiente del índice de corte, donde la disminución de la viscosidad de la mezcla tras un aumento en etapas del índice de corte es más pronunciado que el aumento de viscosidad correspondiente tras una reducción en etapas posterior del índice de corte sobre por lo menos parte del rango del índice de corte a medida que el corte se aproxima a cero.

La celulosa nanofibrilar en el contexto de la presente invención significa fibras que se descomponen por lo menos parcialmente hasta obtener fibrillas primarias. Si estas fibrillas primarias se encuentran en un entorno acuoso, se forma un gel (una red metaestable de fibrillas primarias considerada en el límite de la finura como esencialmente nanocelulosa), que se designa "gel nanofibrilar", donde hay una suave transición entre las nanofibras y el gel

nanofibrilar, que comprende geles nanofibrilares que contienen un diverso alcance de nanofibrillas, todos los cuales están comprendidos por el término "geles de celulosa nanofibrilar" de acuerdo con la presente invención.

En este aspecto, la fibrilación, en el contexto de la presente invención, significa cualquier proceso que, predominantemente, descomponga las fibras y fibrillas a lo largo de su eje longitudinal, para lograr la disminución del diámetro de las fibras y fibrillas, respectivamente.

De acuerdo con el proceso de la presente invención, la fibrilación de fibras de celulosa en presencia de por lo menos un relleno o pigmento proporciona un gel de celulosa nanofibrilar. La fibrilación se realiza hasta la formación del gel, donde la formación del gel se verifica mediante el control de la viscosidad dependiente del índice de corte. Con el incremento en etapas del índice de corte, se obtiene una cierta curva que refleja una disminución de la viscosidad. Si, a continuación, el índice de corte se reduce en etapas, la viscosidad incrementa nuevamente, si bien los valores correspondientes sobre al menos parte del rango de índice de corte, a medida que el corte se aproxima a cero, son menores que cuando se incrementa el índice de corte, expresado gráficamente por una histéresis en la viscosidad trazada contra el índice de corte. Tan pronto como se observa este comportamiento, se forma un gel de celulosa nanofibrilar de acuerdo con la presente invención.

Asimismo, la viscosidad del gel formado de acuerdo con la presente invención es inferior a la viscosidad de una suspensión de celulosa nanofibrilar correspondiente, que se ha fibrilado en ausencia de rellenos y/o pigmentos.

Por tanto, mediante el proceso de la presente invención, es posible obtener geles de celulosa nanofibrilar, cuya viscosidad Brookfield es inferior a la viscosidad Brookfield de una suspensión de celulosa nanofibrilar correspondiente, que se ha fibrilado en ausencia de rellenos y/o pigmentos.

La viscosidad Brookfield puede medirse con cualquier viscosímetro Brookfield convencional, usando operaciones de rutina conocidas por el experto en la materia.

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

Para el uso en la presente invención, es conveniente que las fibras de celulosa se proporcionen en forma de una suspensión, en especial, una suspensión acuosa. Preferentemente, dichas suspensiones tienen un contenido de sólidos de 0,2 a 35 % en peso, más preferentemente, 0,25 a 10 % en peso, aún más preferentemente, 0,5 a 5 % en peso, en especial, 1 a 4 % en peso, y con mayor preferencia, 1,3 a 3 % en peso, por ejemplo, 1,5 % en peso.

El al menos un relleno y/o pigmento se selecciona del grupo que comprende carbonato de calcio precipitado; carbonato de calcio molido natural; dolomita; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satinado; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos; y sus mezclas. Se prefieren especialmente carbonato de calcio precipitado, que puede tener estructura vaterítica, calcítica o aragonítica cristalina, y/o carbonato de calcio molido natural, que puede seleccionarse de mármol, caliza o creta.

En una realización especial, puede ser conveniente el uso de carbonato de calcio precipitado ultrafino separado prismático, escalenoédrico o romboédrico.

Los rellenos y/o pigmentos pueden proporcionarse en forma de un polvo, si bien, preferentemente, se agregan en forma de una suspensión, tal como una suspensión acuosa. En este caso, el contenido de sólidos de la suspensión no es decisivo, siempre que la suspensión sea un líquido bombeable.

En una realización preferida, las partículas de relleno y/o pigmento tienen un tamaño de partícula promedio, determinado por el método de sedimentación, de 0,5 a 15  $\mu\text{m}$ , preferentemente, 0,7 a 10  $\mu\text{m}$ , más preferentemente, 1 a 5  $\mu\text{m}$ , y con mayor preferencia, 1,1 a 2  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, 1,5  $\mu\text{m}$  o 3,2  $\mu\text{m}$ .

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

Los rellenos y/o pigmentos pueden asociarse con agentes de dispersión tales como aquellos seleccionados del grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de sales de ácidos policarboxílicos, a base de, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, acril amida o sus mezclas; polifosfatos alcalinos, ácidos fosfónicos, cítricos y tartáricos y sus sales solubles; o sus mezclas.

La combinación de fibras y por lo menos un relleno y/o pigmento puede llevarse a cabo mediante el agregado del relleno y/o pigmento a las fibras en una o varias etapas. El relleno y/o pigmento puede agregarse en su totalidad o

en porciones, antes de la etapa de fibrilación, o durante dicha etapa. Sin embargo, se prefiere la adición antes de la fibrilación.

Preferentemente, la relación en peso de fibras y/o pigmentos a rellenos sobre una base de peso seco es de 1:10 a 10:1, más preferentemente, 1:5 a 5:1, aún más preferentemente, 1:3 a 3:1, en especial, 1:2 a 2:1, y con mayor preferencia, 1:1,5 a 1,5:1, por ejemplo, 1:1.

La dosificación de relleno y/o pigmento puede ser decisiva. Si hay demasiado relleno y/o pigmento, este puede afectar la formación del gel. En consecuencia, si no se observa formación de gel en combinación específica, podría ser necesario reducir la cantidad de relleno y/o pigmento.

Además, en una realización, la combinación se almacena durante 2 a 12 horas, preferentemente, 3 a 10 horas, más preferentemente, 4 a 8 horas, por ejemplo, 6 horas, antes de la fibrilación, ya que esto logra la dilatación de las fibras a fin de facilitar la fibrilación.

La dilatación de las fibras puede ser facilitada por medio del almacenamiento a mayor pH, al igual que mediante la adición de solventes de celulosa como cobre (II) etilendiamina, tartrato sódico de hierro, o litio-cloro/dimetilacetamina; o por cualquier otro método conocido en la técnica.

La fibrilación se lleva a cabo por medio de cualquier dispositivo útil para dicho proceso. Preferentemente, el dispositivo es un homogeneizador. Además, puede ser un triturador de fricción ultrafino, como se describe en el documento US 6.214.163 o en el documento US 6.183.596.

Son adecuados para el uso en la presente invención cualquiera de los homogeneizadores comerciales, en especial, homogeneizadores de alta presión, donde las suspensiones se prensan a alta presión a través de una abertura restringida, que puede comprender una válvula, y se descargan desde la abertura restringida a alta presión contra una superficie de impacto dura, directamente frente a la abertura restringida, para reducir de ese modo el tamaño de partícula. La presión se puede generar por una bomba tal como una bomba de émbolo, y la superficie de impacto puede comprender un anillo de impacto que se extiende alrededor de la abertura de válvula anular. Un ejemplo de homogeneizador que puede usarse en la presente invención es Ariete NS2006L, de GEA Niro Soavi. Sin embargo, entre otros, pueden usarse también homogeneizadores tales como APV Gaulin Series, HST HL Series o Alfa Laval SHL Series.

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

Otro aspecto de la presente invención comprende el gel de celulosa nanofibrilar obtenido por los procesos de acuerdo con la invención, que tienen propiedades de viscosidad especialmente buenas.

Debido a sus propiedades de resistencia mecánica, los geles de celulosa nanofibrilar pueden usarse de modo conveniente en aplicaciones tales como compuestos de materiales, plásticos, pinturas, caucho, hormigón, cerámica, adhesivos, alimentos, o en aplicaciones de curación de heridas.

Las figuras que se describen a continuación y los ejemplos y experimentos sirven para ilustrar la presente invención, y no deben limitarla de manera alguna.

### Descripción de las figuras

- |    |                    |                                                                                                                                                                                     |
|----|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 40 | La Figura 1        | muestra el avance de la viscosidad Brookfield durante la homogeneización de mezclas de pulpa con carbonato de calcio y sin carbonato de calcio.                                     |
|    | La Figura 2        | muestra la viscosidad Brookfield de mezclas de pulpa con carbonato de calcio y sin carbonato de calcio, agregado antes o después de la homogeneización.                             |
| 45 | La Figura 3        | muestra la dependencia del índice de corte, de la viscosidad de mezclas de pulpa con carbonato de calcio y sin carbonato de calcio, agregado antes o después de la homogeneización. |
|    | Las Figuras 4a y b | muestran imágenes SEM de solo fibras (Fig. 4a), fibras y 100 % en peso de carbonato de calcio sobre la base de peso de las fibras presentes antes de la homogeneización (Fig. 4b).  |

Las Figuras 5a y b muestran imágenes SEM de solo fibras (Fig. 5a), fibras y 100 % en peso de carbonato de calcio sobre la base de peso de las fibras presentes después de 2 horas de la homogenización (Fig. 5b).

5 Las Figuras 6a a c muestran imágenes SEM de solo fibras (Fig. 6a), fibras y 100 % en peso de carbonato de calcio sobre la base de peso de las fibras presentes después de 10 horas de la homogenización (Fig. 6b).

## Ejemplos

10 A fin de ejemplificar la presente invención, se usó pulpa altamente refinada (pulpa de eucalipto estándar con 20° SR, refinada a 80-83° SR usando un refinador de pulpa utilizado en plantas de papel), y una mezcla de esta pulpa con una cantidad definida de carbonato (100 % en peso sobre la base de peso seco de las fibras presentes, seco sobre seco (s/s), se fibriló usando un homogeneizador. La pulpa (referencia) y la mezcla se homogeneizaron durante 10 horas a alrededor de 100 MPa (1000 bar) de presión, y se tomaron mediciones de viscosidad y fotografías SEM con intervalos de tiempo definidos.

15 La viscosidad (a 50°C) de la referencia de 560 mPa·s después de 10 horas de homogeneización pudo disminuirse a 435 mPa·s mediante la cohomoeneización con carbonato de calcio al 100 % en peso (Omyacarb 1 AV) sobre la base del peso seco de las fibras presentes.

20 A fin de controlar si la adición de carbonato de calcio solo conduce a una disminución de la viscosidad de la pulpa homogeneizada, o si es necesaria la cohomoeneización, se mezcló una muestra de pulpa ya homogeneizada con carbonato de calcio (carbonato de calcio al 100 % en peso, sobre la base del peso seco de las fibras presentes, s/s), lo que se denomina una combinación.

La viscosidad de la "combinación" (865 mPa·s) fue superior a la viscosidad de la mezcla cohomoeneizada (435 mPa·s), y fue aún más alta que la viscosidad de la referencia homogeneizada (560 mPa·s) sin carbonato de calcio presente.

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

## 2. Materiales

Carbonato: Omyacarb 1 AV (GCC, contenido de sólidos del 100 % en peso, sobre la base del peso de las fibras presentes, tamaño de partícula promedio en peso  $d_{50} = 1,7 \mu\text{m}$ , medido por Sedigraph 5100), que puede obtenerse en Omya AG.

30 Pulpa: Pulpa de eucalipto estándar (20 °SR) fibrilada a 80-83 °SR usando un refinador utilizado en plantas de papel. El grado de Schopper-Riegler (°SR) se midió de acuerdo con Zellcheming Merkblatt V/7/61 y se estandarizó en ISO 5267/1.

## 3. Parte experimental

### 3.1. Preparación de la muestra

35 Para un ensayo de largo plazo de homogeneizador, se mezclaron 1000 g (contenido de sólidos de aproximadamente 3 % en peso) de la pulpa, tal como fue recibida, con 1250 g de agua corriente, usando una agitadora (disco de disolución operando a una velocidad de rotación de 4000 rpm), a fin de lograr un contenido de sólidos de alrededor del 1,3 % en peso. Si fue necesario, se agregó una cantidad correspondiente de carbonato de calcio (Omyacarb 1 AV), mientras se agitaba adicionalmente (cf. Tabla 1). Se tomaron cantidades consecuentes de esta suspensión, para efectuar los experimentos de viscosidad y las micrografías SEM, como se describe a continuación. El resto de la suspensión se transfirió al reservorio del homogeneizador. Las muestras que se usaron para las mediciones de viscosidad se reciclaron en el proceso, después de efectuar las mediciones.

Tabla 1

| Muestra N° | Carbonato de calcio | Cantidad [ % en peso, s/s] | Contenido de sólidos inicial [ % peso] | Contenido de sólidos final [ % peso] | Tiempo total en homogeneizador [h] |
|------------|---------------------|----------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| 1          | Omyacarb 1 AV       | 0                          | 1,3                                    | 1,7                                  | 10                                 |
| 2          | Omyacarb 1 AV       | 100                        | 2,6                                    | 2,4                                  | 10                                 |

### 3.2. Homogeneizador

Se usó un homogeneizador (GEA Niro Soavi; tipo NS 2006 L) para los experimentos de fibrilación. El reservorio se agitó con una agitadora de propulsor doble externa a fin de evitar la sedimentación de la suspensión, y de mantener una buena conversión.

La máquina se inició sin la aplicación de presión (los émbolos en ambas etapas de homogeneización estaban completamente retraídos), y con la menor velocidad de bombeo. Para ajustar la presión de aproximadamente 100 MPa (1000 bar), solo se empujó el émbolo de la primera etapa. El tiempo de reacción se inició cuando se logró una presión de 100 MPa (1000 bar), cuando se observaron fluctuaciones de presión de  $\pm 20$  MPa (200 bar). Se compensó consecuentemente el exceso de presión o la falta de presión mediante el cambio de la posición del émbolo.

La suspensión se mantuvo en circulación. Se tomaron muestras después de la cámara de homogeneización (antes de entrar nuevamente en el reservorio) de manera de garantizar por lo menos un pasaje de las fibras a través de la cámara de homogeneización.

## 4. Métodos

### 4.1. Mediciones de viscosidad

#### 4.1.1. Viscosidad Brookfield

Las mediciones de viscosidad se efectuaron en un viscosímetro Brookfield DV-II+. La velocidad del motor se estableció en 100 rpm, y se leyó la viscosidad después de 10; 60 y 600 segundos. Las muestras se midieron o bien a temperatura ambiente, o a 50°C. Las muestras se calentaron en un baño ultrasónico con control térmico.

#### 4.1.2. Mediciones de reología.

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

### 4.2. SEM.

Las micrografías electrónicas de barrido (SEM) se obtuvieron mediante la adición de 0,5 g de muestras a 200 cm<sup>3</sup> de agua destilada, que luego se filtró a través de un filtro de nitrocelulosa de poro de 0,8  $\mu$ m. El filtro con la muestra superpuesta se secó en una secadora al vacío. Las preparaciones obtenidas de este modo sobre la membrana filtro se salpicaron con 50 nm de oro, y se evaluaron en el SEM con diversos aumentos.

## 5. Resultados.

### 5.1. Mediciones de viscosidad.

De la Figura 1, puede tomarse la evolución de la viscosidad (Brookfield) durante la homogeneización. La viscosidad se leyó después de 600 segundos. Las muestras se midieron a aproximadamente 35°C (que era la temperatura de las muestras tomadas directamente después de la cámara de homogeneización). La muestra 1 es solo pulpa, y por lo tanto, se usó como material de referencia para la muestra 2 que contiene carbonato de calcio. Como ya se ha mencionado, la viscosidad incrementa durante la fibrilación. Como puede observarse, la muestra 2 que contenía carbonato de calcio al 100 % en peso (sobre la base del peso seco de las fibras presentes; s/s) siempre tuvo una viscosidad menor, en comparación con la referencia, aunque también incrementó con el creciente tiempo de

homogeneización.

Para verificar si la presencia de carbonato de calcio es necesaria durante la homogeneización para la disminución de la viscosidad, se produjo también una combinación de muestra homogeneizada (10 h) 1 y carbonato de calcio al 100 % en peso (sobre la base del peso seco de fibras presentes; s/s) agregado después de la homogeneización, y se investigó. La viscosidad se leyó después de 10, 60 y 600 segundos. Las muestras se calentaron en un baño ultrasónico con control térmico, y se midieron a 50°C.

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

Como puede observarse, la mezcla cohomogeneizada tuvo una menor viscosidad que la referencia, mientras que la combinación tuvo una viscosidad más alta que la correspondiente mezcla cohomogeneizada (muestra 2) y la referencia (muestra 1).

Comparando las viscosidades finales (a las 10 h de tiempo de homogeneización) en la Figura 1 y en la Figura 2, pueden observarse valores levemente diferentes. Esta diferencia es acreditada como la dependencia de temperatura, de la viscosidad de las mezclas de pulpa.

## 5.2. Mediciones de reología.

Como puede observarse en la Figura 3, todas las muestras exhiben un comportamiento atenuante de corte. La Tabla 2 muestra las viscosidades de la referencia y la mezcla cohomogeneizada de carbonato de calcio al 100 % en peso y una combinación al 100 % en peso a  $18.000 \text{ s}^{-1}$ . De manera similar a la información de las mediciones de Brookfield (Figura 2), el carbonato al 100 % en peso cohomogeneizado tuvo la menor viscosidad (8 mPa·s) y la combinación de carbonato al 100 % en peso, la viscosidad más alta (17 mPa·s).

Tabla 2:

| Muestra                                                    | Viscosidad [mPa·s]<br>a $18.000 \text{ s}^{-1}$ |
|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Muestra 1 (ref.)                                           | 14                                              |
| Muestra 2 (cohomogeneizada con carbonato al 100 % en peso) | 8                                               |
| Muestra 3 (combinación con carbonato al 100 % en peso)     | 17                                              |

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

A bajos índices de corte, la viscosidad disminuye progresivamente a medida que el corte incrementa hasta un índice de corte de alrededor de  $18.000 \text{ s}^{-1}$ . Posteriormente, con la lenta disminución de los índices de corte, pueden observarse menores viscosidades que a los correspondientes índices de corte en la etapa de incremento previa, donde la viscosidad ahora permanece siempre menor que las viscosidades en la etapa previa, y menores que la viscosidad de la combinación y la muestra 1 de solo pulpa, en condiciones de corte similares.

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

## 5.3. SEM

Con la comparación de la Figura 4a (con referencia a la muestra 1) y la Figura 4b (con referencia a la muestra 2) antes de la homogeneización, respectivamente, con las Figuras 5a y 5b después de 2 horas de homogeneización, respectivamente, y las Figuras 6a y 6b después de 10 horas de homogeneización, respectivamente, puede observarse que las fibras de pulpa se tornan más finas con el creciente tiempo de homogeneización, y sin intención de ligarse a la teoría, parece que después de lograr una cierta finura de las fibrillas, estas envuelven las partículas de carbonato y forman una clase de capa sobre las partículas de carbonato.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de geles de celulosa nanofibrilar, caracterizado por las etapas de:

(a) la provisión de fibras de celulosa;

(b) la provisión de por lo menos un relleno y/o pigmento;

5 (c) la combinación de las fibras de celulosa y uno o más rellenos y/o pigmentos;

(d) la fibrilación de las fibras de celulosa en presencia de por lo menos un relleno y/o pigmento, hasta que no queden fibras, y se forme un gel solo de fibrillas primarias en un entorno acuoso, donde la formación del gel se verifica mediante el control de la viscosidad de la mezcla dependiente del índice de corte, donde la disminución de la viscosidad de la mezcla tras un aumento en etapas del índice de corte es más pronunciado que el aumento de viscosidad correspondiente tras una reducción en etapas posterior del índice corte sobre por lo menos parte del rango del índice de corte a medida que el corte se aproxima a cero.

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la viscosidad Brookfield del gel de celulosa nanofibrilar resultante es inferior a la viscosidad Brookfield de una suspensión de celulosa nanofibrilar correspondiente que ha sido fibrilada en ausencia de rellenos y/o pigmentos.

15 3. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque las fibras de celulosa están contenidas en pulpas seleccionadas del grupo que comprende pulpa de eucalipto, pulpa de abeto, pulpa de pino, pulpa de haya, pulpa de cáñamo, pulpa de algodón y sus mezclas.

4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las fibras de celulosa se proporcionan en forma de una suspensión, preferentemente, con un contenido de sólidos de 0,2 a 35 % en peso, más preferentemente de 0,25 a 10 % en peso, aún más preferentemente de 0,5 a 5 % en peso, en especial de 1 a 4 % en peso, con mayor preferencia de 1,3 a 3 % en peso, por ejemplo, 1,5 % en peso.

5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el relleno y/o pigmento se selecciona del grupo que comprende carbonato de calcio precipitado; carbonato de calcio molido natural; dolomita; talco; bentonita; arcilla; magnesita; blanco satinado; sepiolita, huntita, diatomita; silicatos; y sus mezclas.

6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque el relleno y/o pigmento se selecciona del grupo de carbonato de calcio precipitado, preferentemente, que tiene una estructura vaterítica, calcítica o aragonítica cristalina; carbonato de calcio molido natural, preferentemente, seleccionado de mármol, caliza o creta; o sus mezclas.

30 7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6, caracterizado porque el carbonato de calcio precipitado es carbonato de calcio precipitado ultrafino separado prismático, escalenoédrico o romboédrico.

8. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las partículas de relleno o pigmento tienen un tamaño de partícula promedio de 0,5 a 15  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 0,7 a 10  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 1 a 5  $\mu\text{m}$ , y con mayor preferencia, de 1,1 a 2  $\mu\text{m}$ , por ejemplo 1,5  $\mu\text{m}$  o 3,2  $\mu\text{m}$ .

35 9. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el relleno y/o pigmento se asocia con agentes de dispersión seleccionados del grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de sales de ácidos policarboxílicos, sobre la base de, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, acril amida o sus mezclas; polifosfatos alcalinos, ácidos fosfónicos, cítricos y tartáricos y sus sales solubles; o sus mezclas.

40 10. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la combinación de fibras y por lo menos un relleno y/o pigmento se lleva a cabo mediante la adición del relleno y/o pigmento a las fibras en una o varias etapas.

11. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el relleno y/o pigmento se agregan en su totalidad o en porciones antes o durante la etapa de fibrilación (d), preferentemente antes de la etapa de fibrilación (d).

12. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la relación en peso de fibras a relleno y/o pigmento, sobre la base del peso seco, es de 1:10 a 10:1, preferentemente de 1:5 a 5:1, más preferentemente de 1:3 a 3:1, aún más preferentemente, 1:2 a 2:1, y con mayor preferencia, 1:1,5 a 1,5:1, por ejemplo, 1:1.

13. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la fibrilación se lleva a cabo por medio de un homogeneizador o un triturador de fricción ultrafino.
14. Un proceso para la reducción de la viscosidad de los geles nanofibrilares, caracterizado porque los geles nanofibrilares se preparan por un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
- 5    15. Un gel de celulosa nanofibrilar obtenido por el proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 o 14.
16. El gel de celulosa nanofibrilar de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizado porque la viscosidad Brookfield del gel de celulosa nanofibrilar es inferior a la viscosidad Brookfield de una suspensión de celulosa nanofibrilar correspondiente que se ha fibrilado en ausencia de rellenos y/o pigmentos.
- 10    17. El uso del gel de celulosa nanofibrilar de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 15 o 16, en aplicaciones tales como compuestos de materiales, plásticos, pinturas, caucho, hormigón, cerámica, adhesivos, alimentos o en aplicaciones de curación de heridas.

Fig. 1

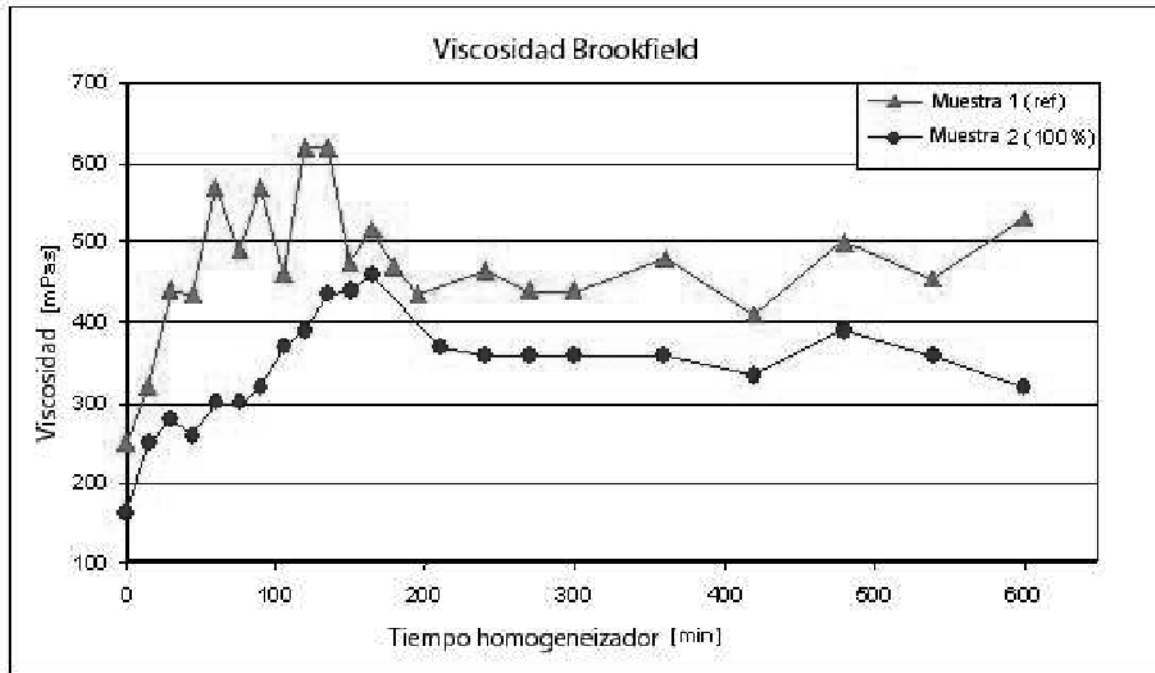


Fig. 2

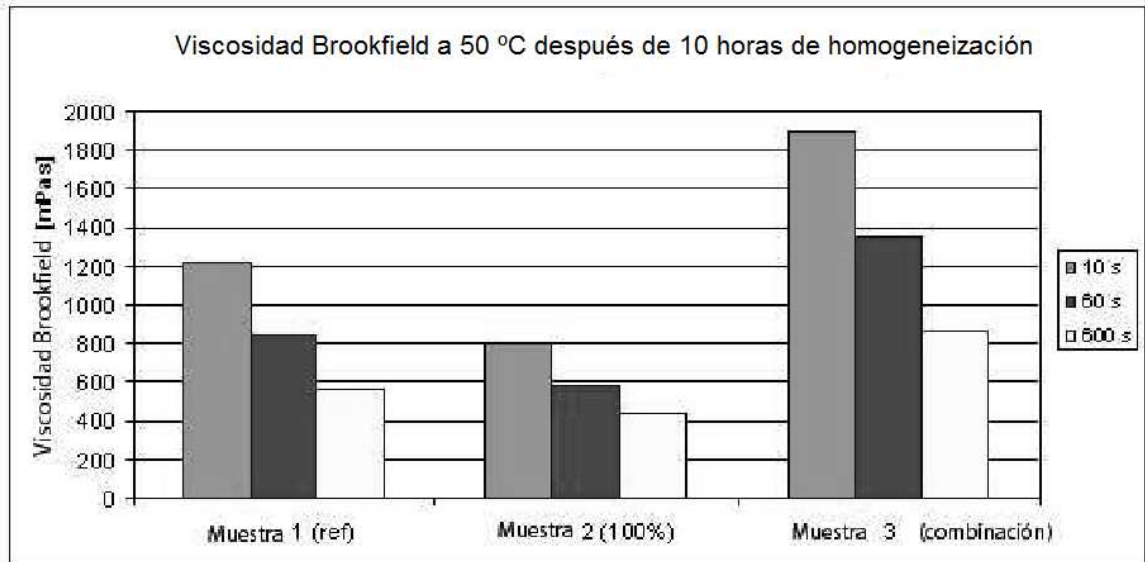
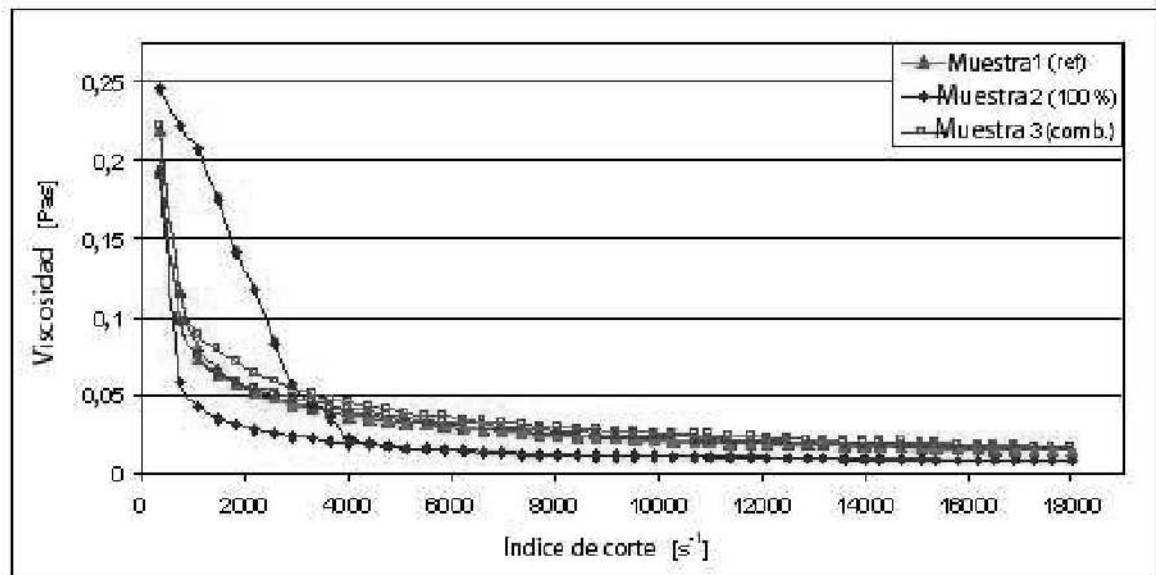
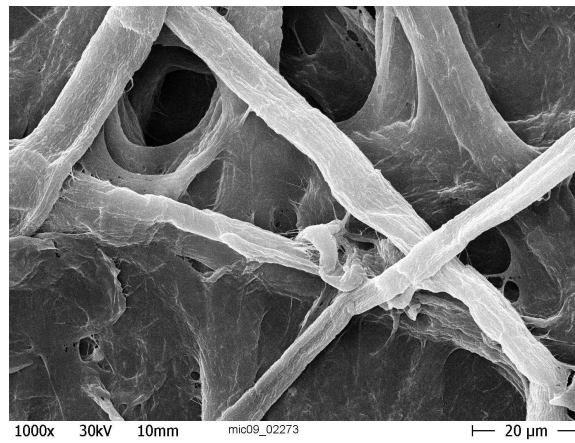


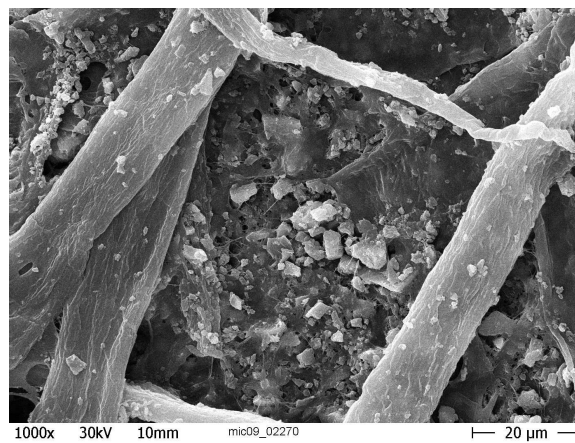
Fig. 3



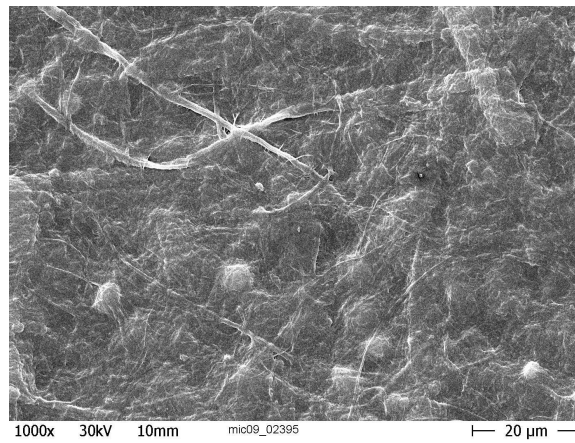
**Fig. 4a**



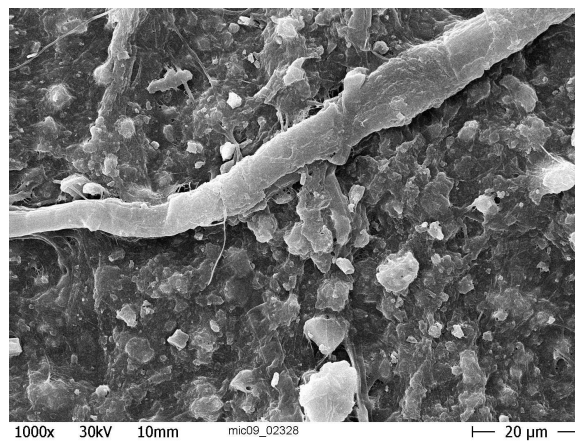
**Fig. 4b**



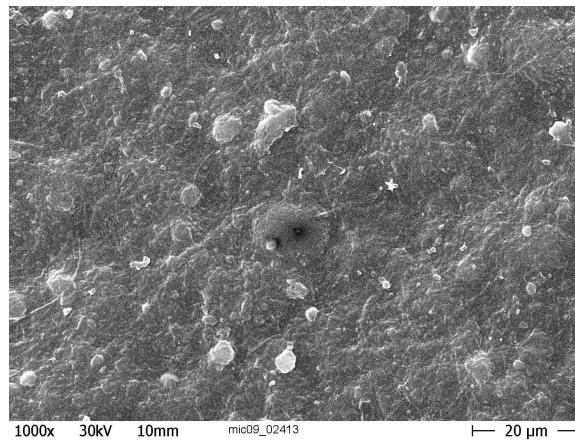
**Fig. 5a**



**Fig. 5b**



**Fig. 6a**



**Fig. 6b**

